



Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{1.9}-Ca₃(PO₄)₂-K₃PO₄ 复合电解质在中温区的质子导电性及在常压合成氨中的应用

王本辉 刘瑞泉* 王吉德 李志杰 谢亚红

(新疆大学化学化工学院, 乌鲁木齐 830046)

关键词: 复合电解质; 离子电导率; 常压合成氨; YDC

中图分类号: O614.33 文献标识号: A 文章编号: 1001-4861(2005)10-1551-05

Doped Ceria-Ca₃(PO₄)₂-K₃PO₄ Composite Electrolyte: Proton Conductivity at Intermediate Temperature and Application in Atmospheric Pressure Ammonia Synthesis

WANG Ben-Hui LIU Rui-Quan* WANG Ji-De LI Zhi-Jie XIE Ya-Hong

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

Abstract: A precursor of Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{1.9} (YDC) solid electrolyte was synthesized by the sol-gel method. YDC and phosphates powders were prepared by mixing the YDC and phosphates according to different weight ratios. The mixtures of the YDC and binary phosphates were ground and sintered at 1 400 °C. The proton conductivity in solid electrolyte of the sintered samples was examined using electrochemical methods at 400~800 °C. Ammonia was synthesized from nitrogen and hydrogen at atmospheric pressure in the solid state proton conducting cell reactor. The optimal condition for the ammonia production was determined. The result indicated that composite electrolyte of 80wt% YDC: 20wt% binary phosphates as proton conductor could obtain the highest ionic conductivity and ammonia production rate among the four samples, the rate of evolution of ammonia was up to $9.5 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Key words: composite electrolyte; ionic conductivity; ammonia synthesis at atmospheric pressure; YDC

近期有报道, 采用无机盐和铈基氧化物制成的复合材料可以作为电解质使用^[1~5]。这些铈盐复合电解质, 一方面, 可以有效抑制电子导电和增强材料的稳定性, 另一方面, 高的电导率和相对较低的传导温度。这些新材料有望发展成为中温固体氧化物燃料电池, 氢传感器, 电化学方法合成氨等领域最实用和最具有市场前景的材料。Panagos 和 Stoukides 等^[6]于 1996 年提出可将高温质子导体用于氨的合成, 并提出了理论模型。Stoukides 等^[7]于 1998 年进一步展示

高温质子导体在合成氨方面的应用前景, 引起了世界各国科学家的兴趣。本实验室一直致力于将高温质子导体应用于常压电化学方法合成氨的研究^[8~11], 取得了一些进展。

目前人们一直采用 Haber 合成法合成氨气。该方法反应条件为高温、高压、催化剂, 反应受热力学限制, 对设备压力要求极高, 能耗大, 工艺流程复杂, 且产率已经很难提高。而利用高温质子导体合成氨, 反应可以在常压下进行, 从而降低了对设备高压需求,

收稿日期: 2005-03-06。收修改稿日期: 2005-06-22。

新疆高校科研重点项目(No.XJedu2004111)资助。

*通讯联系人。E-mail: liu.rq@163.com. Tel: 09918582654-8313

第一作者: 王本辉, 男, 27 岁, 硕士研究生; 研究方向: 无机功能陶瓷材料。

作为一种全新的氨合成思路,具有诱人的前景。

本文合成了一种新型氧化物-盐复合电解质,钇掺杂二氧化铈(YDC)与二元磷酸盐复合电解质,并应用电化学方法在常压下合成氨。在中温区(400~800 °C),这种复合固体电解质体现了很高的离子电导率和合成氨效果,其中二元磷酸盐复合质量为 20% 的复合固体电解质其离子电导率与合成氨的产率与纯的 YDC 作固体电解质比较提高最大,其氨产率达到 $9.5 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

氧化钇、硝酸铈铵、柠檬酸、磷酸钙、磷酸钾均为分析纯。Ag-Pd 电极浆料(西安宏星电子浆料厂),水为去离子水。

奈斯勒试剂(自制);DJS-292 型恒电位仪(上海雷磁仪器厂);722 型分光光度计(上海第三分析仪器厂);不锈钢反应器(自制);SSX-12-16 型高温箱式电阻炉(上海实验电炉厂)。

1.2 陶瓷样品的制备

1.2.1 钇掺杂二氧化铈(YDC)样品粉体的制备

按 $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ 的化学计量比称量硝酸铈铵、氧化钇,氧化钇用浓硝酸溶解,硝酸铈铵用去离子水溶解,将各溶液混合,再加入约两倍于金属离子总摩尔数的固体柠檬酸,搅拌使之溶解。用浓氨水调节 $\text{pH}=8.0$,水浴加热至 70 °C,恒温蒸发至胶状,然后在 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 600~700 °C 恒温 5 h,即得超细的样品粉体。

1.2.2 YDC 与二元磷酸盐复合固体电解质的制备

根据 YDC 样品粉体和二元磷酸盐不同质量比,复合得到了含二元磷酸盐 10%,20%,30% 的复合固体电解质,其中二元磷酸盐的组成是 60% 的 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 40% 的 K_3PO_4 。将粉体在玛瑙研钵中研磨后于 30 MPa 压力下干压成型,再在空气气氛中 1400 °C 下烧结 10 h,自然退火至室温。

将陶瓷样片以超声波清洗后,烘干,用松油醇稀释的 Ag-Pd 电极浆料涂于两侧,800 °C 加热 30 min,得到均匀 Ag-Pd 合金电极,电极面积是 1.766 cm^2 ,用粘稠 Ag-Pd 电极浆料将 Pt 丝接于两电极上,800 °C 加热 30 min,即完成待测样品的准备。

1.3 样品的表征

1.3.1 样品的 X 射线衍射分析(XRD)及电镜测试(SEM,TEM)

将 $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 前驱体在玛瑙研钵中分散研磨后,进行透射电镜测试(TEM)。将 $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}-\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2-\text{K}_3\text{PO}_4$ 烧结的陶瓷样片经超声清洗后,烘干,进行扫描电镜测试(SEM)。再取一部分样品的烧结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 $10^\circ \sim 80^\circ$ 。

1.3.2 样品电导率的测定

研究了样品作为固体电解质在中温区(400~800 °C)的导电性质。本文使用 7400 精密 LCR 测试仪器测试二电极体系在湿 H_2/N_2 中的电导率,并绘制 Arrhenius 曲线^[1]。

1.4 氨气的合成与测量

1.4.1 氨气合成的基本原理

高温下施加一定电压后,在阳极 H_2 转化为 H^+ :



氢气以质子形式穿过电解质,到达阴极,阴极发生如下反应:



因为在阴极电池室,只使用了氮气,因此反应可表述为:



从上面机理可知,此反应不需要在高压下进行了,从而消除了传统氨合成反应热力学所要求的高压条件。

1.4.2 氨气的合成

对阳极通入湿润氢气(水蒸气一方面提供一部分质子,另一方面在电极上分解出少量氧气可以抑制复合氧化物中的 Ce^{4+} 离子被还原^[2]),阴极通入干燥氮气,流速均为 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,通过恒电位仪施加 0.6 V 直流电压,用 10 mL $\text{pH}=3.85$ 的稀硫酸吸收产物,并以奈斯勒试剂检验 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。同时我们作了空白实验,即断路情况($U=0$),其他条件同上,滴入奈斯勒试剂,溶液颜色没有发生改变,这表明在该条件下,氨气只有在通电条件下才能生成,氨的合成消耗了电能。

1.4.3 氨气比产率的测量

为了定量测出氨气的产率,反应 10 min 后,在吸收液中加入奈斯勒试剂,以分光光度法测定了吸

收液的吸光度^[13],由标准曲线法得到 NH_4^+ 浓度,并进一步用下列公式计算单位时间、单位电极面积氨气产率:氨产率/ $(\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}) = (\text{吸收液 } \text{NH}_4^+ \text{ 浓度} \times \text{吸收液体积}) / (\text{吸收时间} \times \text{电极面积})^{[7]}$ 。

2 结果与讨论

2.1 样品的 X 射线衍射分析(XRD)

图 1 是复合固体电解质 $\text{YDC-Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-K}_3\text{PO}_4$ 的 XRD 图,纯的 YDC 是萤石型结构,从图中可以看出,虽然复合盐的比例不同,但复合电解质的相结构都是相同的,即萤石型结构。对于 YDC 复合电解质,磷酸盐的引入并没有改变 YDC 相结构。这可能是由于 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 K_3PO_4 是无定形相与 YDC 共存,在热处理过程中,熔融覆盖在 YDC 颗粒上。另一方面,在 YDC 复合固体电解质 XRD 谱图中,没有看到新峰出现,这也意味着在 YDC 与复合盐之间既没有化学反应,也没有任何中间产物的生成^[2]。

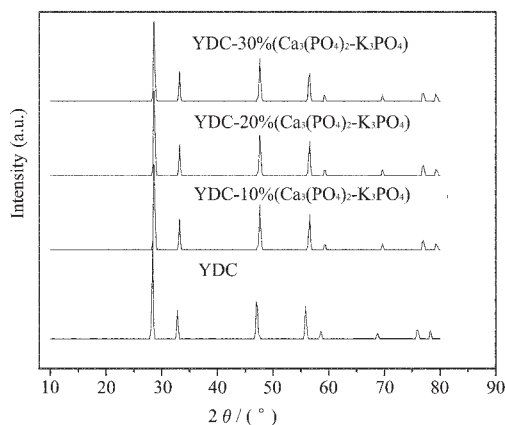


图 1 1400 °C YDC 和 YDC 复合电解 X 射线衍射图

Fig.1 XRD patterns of YDC 和 $\text{YDC-Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-K}_3\text{PO}_4$ at 1400 °C

2.2 粉体的透射电镜测试(TEM 表征)及烧结陶瓷样片表面的扫描电镜测试(SEM 表征)

图 2 是 800 °C 煅烧 $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (YDC) 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 50~60 nm,呈现较好的均一性和分散性。

图 3 是 YDC 复合 20% 磷酸盐的复合固体电解质在 1400 °C 焙烧样品陶瓷表面的显微结构。由图可见,焙烧陶瓷样品表面呈长形块状结晶体,这是由于在 1400 °C 高温下复合的二元磷酸盐熔融,覆盖在 YDC 颗粒上,温度降下后结晶。从图中也可以看出,有一些球形小颗粒,很明显是 YDC 颗粒^[3,5]。

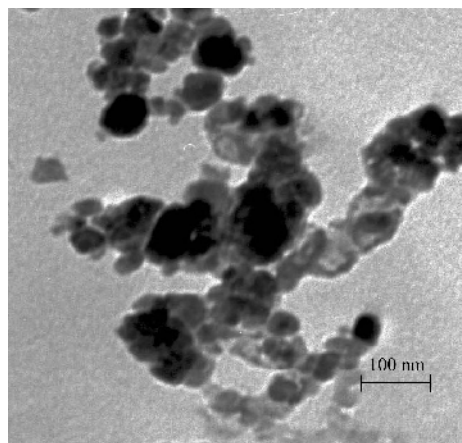


图 2 800 °C 焙烧超细 $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (YDC) 粉末的 TEM 照片

Fig.2 TEM image of $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (YDC) powers calcined at 800 °C

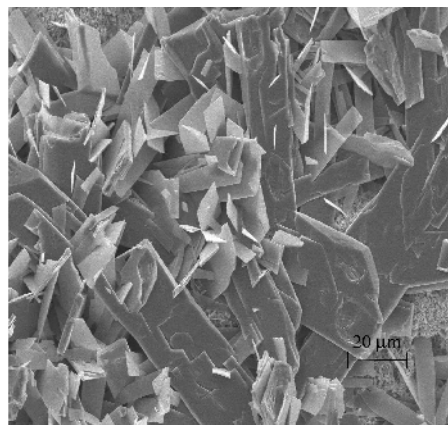


图 3 1400 °C YDC- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-K}_3\text{PO}_4$ 复合盐烧结体的 SEM 照片

Fig.3 SEM image of $\text{YDC-Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-K}_3\text{PO}_4$ samples sintered at 1400 °C

2.3 样品电导率的测定

将烧结体作为固体电解质,按图 4 所示组装电池反应器,表示如下:

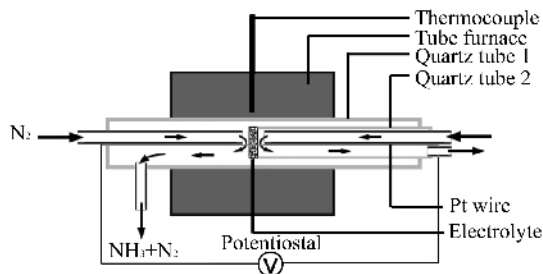


图 4 实验装置图

Fig.4 Experiment setup

图 5 是 YDC 和 YDC 复合电解质在湿 H_2/N_2 中的 Arrhenius 关系图,从图中可以看出,YDC 复合

10%磷酸盐和复合 20%磷酸盐的复合电解质电导率比纯的 YDC 电导率提高很多,而复合 30%磷酸盐的复合电解质的电导率反而下降。在目前阶段^[1],在这种含有氧离子传导相(YDC)和质子传导相(磷酸盐)的铈盐复合电解质导电机理并不清楚。

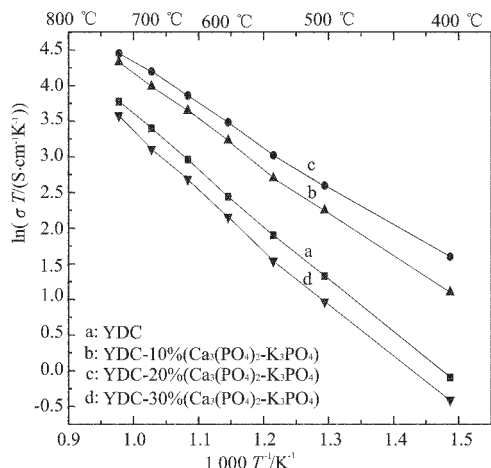


图 5 YDC 和 YDC 复合电解质电导率的 Arrhenius 关系

Fig.5 Arrhenius plots of conductivity in YDC and YDC- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-K}_3\text{PO}_4$

2.4 氨气的合成与测量

图 6 是用分光光度法测得四种样品在电压 $U=0.6\text{V}$ 时不同温度下的氨产率。从图中可以看出,温度低于 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 时,随温度升高,氨产率逐渐变大, $650\text{ }^\circ\text{C}$ 时 YDC, YDC 复合 10%磷酸盐, YDC 复合 20%磷酸盐和 YDC 复合 30%磷酸盐分别达到它们的最大值 $6.5 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, $7.8 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, $9.5 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $5.8 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。温度升高到 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 以后,氨产率有所降低,故选择 $650\text{ }^\circ\text{C}$

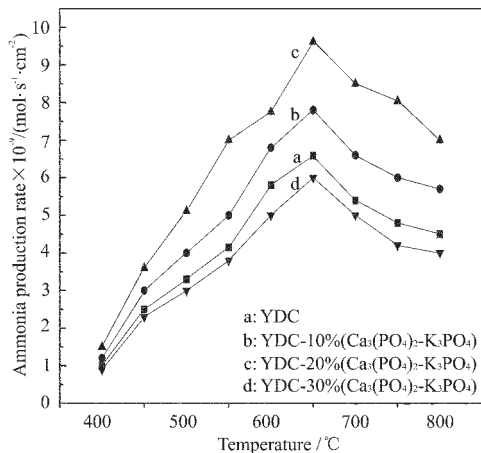


图 6 氨产率随温度的变化曲线

Fig.6 Dependence of the ammonia production rate on the temperature

$^\circ\text{C}$ 作为氨气合成的最佳温度。这是由于高温下,氨的产率不仅决定于质子导电能力,还与气体流速,氨的分解速率有关^[14],在其它因素不变的情况下,温度升高,质子导电率增大,但氨在催化剂表面及气相中的分解速率也随之增大, $650\text{ }^\circ\text{C}$ 成为氨的最佳合成温度。

图 7 反映了 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 时不同电压下氨气的产率。图中四种电解质呈现了相似的趋势,即 $U=0\text{ V}$ 时,没有氨气产生,在 $U=0\sim 0.3\text{ V}$ 时氨产率迅速增加,之后渐渐变得平缓,最后分别达到最大值。这是由于在温度一定的情况下,随着施加给固体电解质电池电压的增加,金属催化剂表面通过不透气体的固体电解质泵入或泵出离子(本实验中是质子),激发出的金属催化剂表面催化反应速率也随之增加,故氨产率随着施加电压的增大而增大。但是,同时氨在催化剂表面及气相中的分解速率也随着增大^[14,15],此外,固体电解质在一定温度下的导电能力也限制了氨产率的进一步增加,因此,随着电压的增大,氨气产率的增加趋势减缓。

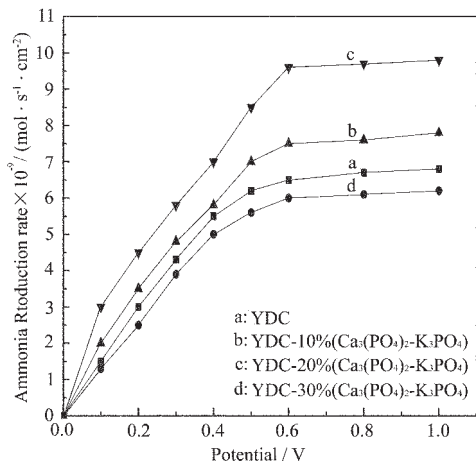


图 7 氨产率随电压的变化曲线

Fig.7 Dependence of the ammonia production rate on the imposed potential

3 结 论

本文合成了一种新型氧化物-盐复合电解质, $\text{YDC-Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-K}_3\text{PO}_4$, 在中温区($400\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$), 测试了 YDC 与二元磷酸盐不同质量复合比的固体电解质的电化学性能, 并应用电化学方法在常压下合成氨。结果表明, 其中二元磷酸盐复合质量为 20% 的复合固体电解质, 与 $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (YDC) 为固体电解质比较, 其离子电导率与合成氨的产率提高最大, $650\text{ }^\circ\text{C}$ 时,

固体电解质材料在湿氢气/氮气气氛中总电导率达到 $5.75 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 氨产率达到 $9.5 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

参考文献:

- [1] Zhu B. *Journal of Power Sources*, **2003**,**114**:1~9
- [2] Zhu B, Yang X T, Xu J, et al. *Journal of Power Sources*, **2003**,**118**:47~53
- [3] Zhu B, Liu X R, Sun M T, et al. *Solid State Sciences*, **2003**, **5**:1127~1134
- [4] Zhu B, Liu X R, Zhou P, et al. *Electrochemistry Communication*, **2001**,**3**:566~571
- [5] Fu Q X, Zha S W, Zhang W, et al. *Journal of Power Sources*, **2002**,**104**:73~78
- [6] Panagos E, Voudouris I, Stoukides M. *Chem. Eng. Sci.*, **1996**,**11**:3175~3180
- [7] Marnellos G, Stoukides M. *Science*, **1998**,**282**(5386):1~8
- [8] SU Xin-Tai(宿新泰), LIU Rui-Quan(刘瑞泉), WANG Ji-De (王吉德). *Huaxue Xuebao(Acta Chim. Sinica)*,**2003**,**61**(4): 505~509
- [9] SU Xin-Tai(宿新泰), LIU Rui-Quan(刘瑞泉), HU Yun-Xia (胡云霞). *Wuji Cailiao Xuebao(Journal of Inorganic Materials)*, **2004**,**19**(1):229~233
- [10] XIE Ya-Hong, WANG Ji-De, LIU Rui-Quan, et al. *Solid State Ionics*, **2004**,**168**:117~121
- [11] XIE Ya-Hong(谢亚红), LIU Rui-Quan(刘瑞泉), LI Zhi-Jie (李志杰), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2004**,**20**(5):551~554
- [12] Nowick A S, Du Y. *Solid State Ionics*, **1995**,**77**:137~146
- [13] SHI Ya-Zhen(史雅珍), XIONG Xin-Xiang(熊新向), CHEN Xiang-Xi(谌翔希). *Wuhan Yejin Keji Daxue Xuebao(J. Wuhan Metallurgy Univ. of Sci. and Tech.)*,**1998**,**1**:40~43
- [14] George M, Stergios Z, Michael S. *Journal of Catalysis*, **2000**, **193**:80~87
- [15] Yiokari C G, Pitselis G E, Polydoros D G, et al. *J. Phys. Chem. A*, **2000**,**104**:10600~10602