



La_{0.9}Sr_{0.1}Al_{0.9}Mg_{0.1}O_{3-δ}-Ca₃(PO₄)₂-K₃PO₄ 复合电解质 的合成及在常压天然气合成氨中的应用

刘玉星 刘瑞泉* 王吉德
(新疆大学化学与化工学院, 乌鲁木齐 830046)

关键词: 质子导体; 天然气; 复合陶瓷材料; 合成氨

中图分类号: O614.33

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)02-0339-04

La_{0.9}Sr_{0.1}Al_{0.9}Mg_{0.1}O_{3-δ}-Ca₃(PO₄)₂-K₃PO₄ Composite Electrolyte: Preparation and Application to Ammonia Synthesis at Atmospheric Pressure

LIU Yu-Xing LIU Rui-Quan* WANG Ji-De
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046)

Abstract: La_{0.9}Sr_{0.1}Al_{0.9}Mg_{0.1}O_{3-δ} (LSAM) was synthesized by the sol-gel method, an oxide-salt composite electrolyte LSAM-Ca₃(PO₄)₂-K₃PO₄ was prepared by mixing the LSAM and phosphates. The mixture was ground and sintered at 1400 °C. Using the LSAM electrolyte and its oxide-salt composite as solid electrolytes and silver-palladium alloy as electrodes, electrical conductivity was measured at different conditions. Ammonia was synthesized from wet natural gas and nitrogen at atmospheric pressure in the solid state proton conducting cell reactor and the optimal conditions for ammonia production were determined. The oxide-salt composite exhibited much higher ionic conductivity and ammonia production rate than that of the LSAM electrolyte at 400~800 °C, the rate of evolution of ammonia was up to $5.30 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Key words: proton conductor; natural gas; composite ceramics; ammonia synthesis

0 引言

在研究新的高性能低温陶瓷/氧化物燃料电池中,一类基于氧化物-无机盐的氧离子和质子导体的复合陶瓷材料引起人们极大的兴趣。Zhu 等在这方面做了大量的研究工作^[1-4]。在这类复合陶瓷材料中,由于有无机盐的存在,一方面,大大提高了离子电导率,能满足高性能燃料电池的要求;另一方面,可以有效抑制电子导电,增强材料稳定性。有望成为中温固体氧化物燃料电池,氢传感器,电化学合成氨

等领域最有市场前景的材料。

目前,在常压下使用固态质子导体为固体电解质,以氢气和氮气为原料利用电化学方法合成氨已有大量的研究^[5-8]。然而,使用氢气为原料合成氨存在不易存储、投资大等问题。而天然气合成氨是国际公认的建设投资少、生产成本低、最具竞争力的原料路线。本工作用天然气取代氢气,利用电化学方法在常压下合成了氨气。

钙钛矿型氧化物由于具有比较宽松、稳定的晶体结构,可以容纳大量的氧离子空位而产生很高的

收稿日期:2006-09-12。收修改稿日期:2006-11-24。

新疆维吾尔自治区高校科研重点项目(No.XJedu2004 I 11)资助。

*通讯联系人。E-mail:liu.rq@163.com;Tel:0991-8583346

第一作者:刘玉星,女,25岁,硕士研究生;研究方向:无机功能陶瓷材料。

电导率^[9-12],所以一直是新型固体电解质的重要研究对象之一。质子在硫酸盐中的传导机理已被广泛的探索和研究^[13,14],而磷酸盐具备和硫酸根相类似的四面体离子团 PO_4 ,且磷酸盐具有更好的热稳定性和化学稳定性。本工作用溶胶-凝胶法制备了具有钙钛矿结构的 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{0.9}$ (LSAM)粉体,并将 LSAM 粉体与二元磷酸盐复合,制备了一种新型氧化物-无机盐复合电解质材料 $\text{LSAM-K}_3\text{PO}_4\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$,用该电解质进行合成氨测试,以天然气/氮气为原料,在中温区(400~800 °C),这种复合固体电解质体现了较高的电导率和合成氨产率,合成氨产率最高可达 $5.30 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$,验证了样品的质子导电能力。

1 实验部分

1.1 $\text{LSAM-K}_3\text{PO}_4\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 复合陶瓷样品制备

采用柠檬酸盐溶胶-凝胶法制备 LSAM 粉体。按 LSAM 的化学计量比称量硝酸镧、硝酸铝、硝酸镁、硝酸锶,用去离子水溶解(二次离子交换水,中性),搅拌使完全混合均匀,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。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 LSAM 粉体。

将 LSAM 样品粉体与二元磷酸盐以 4:1 质量比混合,其中二元磷酸盐的组成是 60%(质量百分数)的 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 40%的 K_3PO_4 。将粉体在玛瑙研钵中充分研磨 4 h 使之混合均匀,于 80 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,得到 $\text{LSAM-K}_3\text{PO}_4\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 片状陶瓷样品。

1.2 样品的表征

1.2.1 样品的 X 射线衍射分析(XRD)

取一部分样品的烧结陶瓷样片在玛瑙研钵中研磨成粉末后,用日本 MAC 公司生产的 M18XCE 型 X 射线衍射仪对样品粉末进行物相鉴定,铜靶,波长 0.154056 nm,扫描范围 10°~80°。

1.2.2 电极制备及样品电导率的测定

将所得陶瓷样片两面打磨平整后,两侧涂抹 Ag-Pd 浆电极,电极面积为 0.95 cm^2 ,用 Pt 丝作引线,在 800 °C 下灼烧 0.5 h 成为电极。按图 1 所示组装电池反应器,表示如下:

natural gas, Ag-Pd|sample|Ag-Pd, N_2

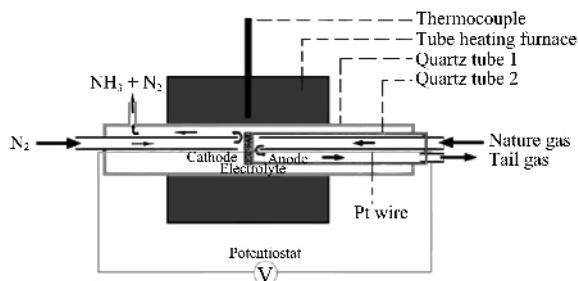


图 1 合成氨实验装置

Fig.1 Experimental setup for ammonia synthesis

采用 HDV-7C 晶体管恒电位仪测试二电极体系,并利用公式:

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

计算样品在湿 natural gas/ N_2 中的电导率,并绘制 Arrhenius 曲线。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)。

1.3 氨气的合成与测量

对阳极通入湿润天然气,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 1.0 V 直流电压,用 10 mL $\text{pH}=3.85$ 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 722 型分光光度计测定吸收液的吸光度^[15],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=(吸收液 NH_4^+ 浓度 $\times$ 吸收液体积)/(吸收时间 $\times$ 电极面积)^[16]。

2 结果与讨论

2.1 样品的 X 射线衍射分析(XRD)

图 2 是 LSAM 及 $\text{LSAM-K}_3\text{PO}_4\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 复合固体电解质的 XRD 图。纯的 LaAlO_3 是钙钛矿型结构,从图中可以看出,LSAM 和 $\text{LSAM-K}_3\text{PO}_4\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 复合电解质的相结构与 LaAlO_3 的相结构相同,即钙钛矿型结构,同时没有观察到磷酸盐的衍射峰,说明磷酸盐的引入没有改变 LSAM 相结构。这可能是由于 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 K_3PO_4 是以无定形相与 LSAM 共存^[3],在热处理过程中,熔融覆盖在 LSAM 颗粒上。另一方面,在复合固体电解质 XRD 图中,没有看到新峰出现,这也意味着在 LSAM 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。

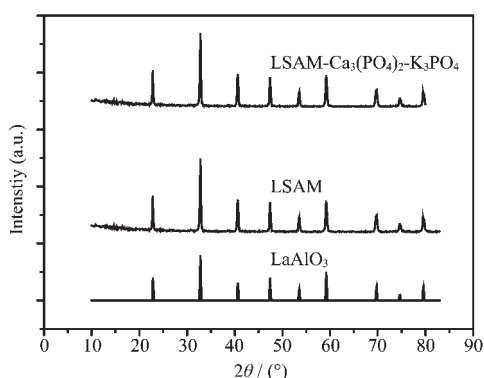


图 2 样品的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of samples

2.2 样品电导率的测定

图 3 是 LSAM 及其复合固体电解质在湿 natural gas/ N_2 中的 Arrhenius 关系图, 从图中可以看出, 两种样品在测试温度范围内均呈线性关系, 而且很明显复合电解质的总电导率比未复合盐电解质的总电导率高, 这可能是由于两相复合产生的相界传导作用大大增强了电解质传导离子的浓度, 但质子在这种复合电解质中传导机理和理论非常不成熟, 很多课题有待深入的研究^[17]。

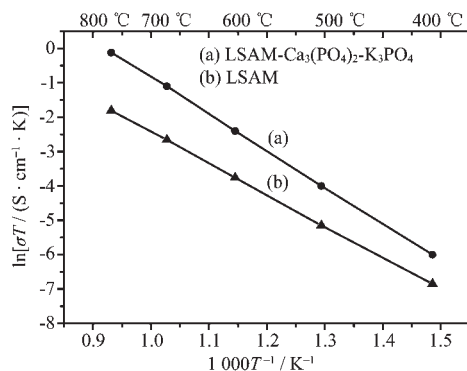


图 3 样品电导率的 Arrhenius 关系

Fig.3 Arrhenius plots of conductivities for samples

2.3 氨气的合成与测量

图 4 是用分光光度法测得 LSAM 单体及其复合固体电解质 $\text{LSAM-Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-K}_3\text{PO}_4$ 在电压 $U=1.0\text{ V}$ 时不同温度下的氨产率。从图中可以看出, 从 400 °C 开始, 随温度升高, 氨产率逐渐变大, 650 °C 时样品氨产率达到最大值。LSAM、 $\text{LSAM-Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-K}_3\text{PO}_4$, 最大合成氨产率分别为 $3.52 \times 10^9 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, $5.30 \times 10^9 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$; 而且很明显, 复合电解质的合成氨产率比未复合电解质的最大氨产率高。温度升高到 650 °C 以后, 氨产率有所降低。这是由于高温下, 氨的产率不仅决定于质子导电能力, 还与氨的分解

速率有关, 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, 因此选择 650 °C 为最佳合成氨温度。

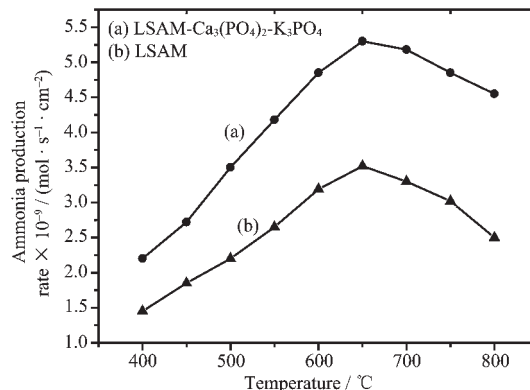


图 4 氨产率随温度的变化曲线

Fig.4 Dependence of the ammonia production rate on the temperature

图 5 反映了 650 °C 时不同电压下氨气的产率。图中两种电解质呈现了相似的趋势, 在 1.0 V 以后, 氨的产率只呈现很微小的缓慢增长, 因此选择 $U=1.0\text{ V}$ 为最佳合成氨电压。

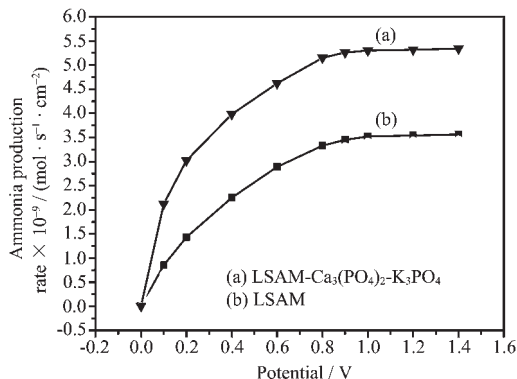


图 5 氨产率随电压的变化曲线

Fig.5 Effect of the potential on the rate of NH_3 at 650 °C

2.4 以天然气为原料的合成氨机理

为了探讨以天然气为原料常压电化学合成氨的机理, 我们利用气相色谱法分析了所用天然气及合成氨尾气的气相组成, 测试结果分别列于表 1 和表 2 中。

表 1 天然气的气相色谱分析

Table 1 Gas chromatography analysis of natural gas

Component compound	Natural gas / %
CH_4	96.21
C_2H_6	3.03
C_3H_8	0.43

表 2 合成氨尾气的气相色谱分析

Table 2 Gas chromatography analysis of the tail gas

Component compound	Tail gas/% (1)	Tail gas/% (2)
CH ₄	95.56	95.47
C ₂ H ₆	2.46	2.15
C ₃ H ₈	0.33	0.33
C ₂ H ₄	1.65	1.99

(1) gas chromatography analysis of the tail gas from LSAM proton-conducting ceramic

(2) gas chromatography analysis of the tail gas from LSAM-Ca₃(PO₄)₂-K₃PO₄ proton-conducting ceramic

图 6 是本实验所用天然气及合成氨尾气气相色谱图,通过比较可以看出,尾气中有新的物质出现,经检测在 1.093 min 处出现的物质为乙烯组分。根据这些分析和测试结果,我们推断利用天然气为原料合成氨可能的机理如下:

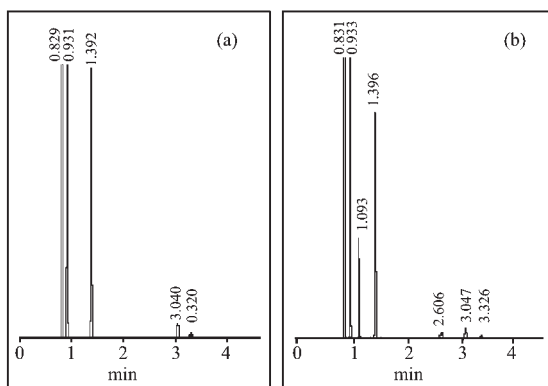
在 natural gas/N₂ 气氛中,高温下施加一定电压后,在阳极:



H₂ 在阳极转化为 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:



(a) natural gas; (b) tail gas

图 6 天然气及合成氨尾气气相色谱图

Fig.6 Gas chromatography of natural gas and tail gas



从上面的机理可知,在高温施加电压条件下,甲烷在阳极转化为 C₂H₄ 副产物和 H⁺,并以 H⁺作为载流子通过电解质到达阴极,与 N₂ 反应生成了 NH₃,直接证明了样品具有质子导电性能。因此单位时间内通过电解质到达阴极室的 H⁺越多,合成氨的产率越高。由反应(4)可看出,此反应不需要在高压下进

行,从而消除了传统氨合成反应热力学所要求的高压条件。

3 结 论

(1) LSAM-Ca₃(PO₄)₂-K₃PO₄ 复合陶瓷材料具有和 LSAM 相同的相结构,说明磷酸盐的引入没有改变 LSAM 的晶型结构。

(2) 在湿润天然气和氮气气氛中,复合电解质 LSAM-Ca₃(PO₄)₂-K₃PO₄ 具有比 LSAM 单体更高的离子电导率及合成氨产率,最高合成氨产率为 $5.30 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

(3) 天然气及尾气的气相色谱分析表明,天然气中的主要成分甲烷在氨气的合成过程中转化为乙烯副产物。

参考文献:

- [1] Zhu B. *Journal of Power Source*, **2003**,**114**:1~9
- [2] Zhu B, Liu X R, Zhou P, et al. *Electrochemistry Communication*, **2001**,**3**:566~571
- [3] Fu Q X, Zha S W, Zhang W, et al. *Journal of Power Source*, **2002**,**104**:73~78
- [4] Zhu B, Sun J C, Li S. *Key Eng. Mater.*, **2004**,**280**:425~430
- [5] Panagos E, Voudouris I, Stoukides M. *Chemical Engineering Science*, **1996**,**51**:3175~3180
- [6] Marnellos M, Zisekas S, Stoukides M. *J. Catal.*, **2000**,**193**:80~87
- [7] SU Xin-Tai(宿新泰), LIU Rui-Quan(刘瑞泉), WANG Ji-De(王吉德). *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **2003**,**61**(4): 505~509
- [8] XIE Ya-Hong(谢亚红), LIU Rui-Quan(刘瑞泉), WANG Ji-De(王吉德). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2004**,**20**(5):551~554.
- [9] Browall K W, Muller O, Doremus R H. *Mater Res., Bull.*, **1976**,**11**:1475~1481
- [10] Nomura K, Tanase S. *Solid State Ionics*, **1997**,**98**:229~236
- [11] Lybye D, Poulsen W F. *Solid State Ionics*, **2000**,**128**:91~103
- [12] Sinha A, Sharama B P, Gopalan P. *Electrochemical Acta*, **2006**,**51**:1184~1193
- [13] Zhu B, Mellander B E. *Solid State Ionics*, **1997**,**97**:535~540
- [14] Zhu B, Lai Z H, Mellander B E. *Solid State Ionics*, **1994**,**70**: 71:125~129
- [15] 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
- [16] Marnellos G, Stoukides M. *Science*, **1998**,**282**(5386):1~8
- [17] MAO Zong-Qiang(毛宗强), et al. *Fuel Cell(燃料电池)*. Beijing: Chemical Industry Press, **2005**.331