

• 研究论文 •

## La<sub>0.9</sub>M<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3-α</sub> 的中温质子导电性及其在常压合成氨中的应用

陈 成 王文宝 马桂林\*

(苏州大学材料与化学化工学部 江苏省有机合成重点实验室 苏州 215123)

**摘要** 采用水热沉淀法制备了 La<sub>0.9</sub>M<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3-α</sub> (M=Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>) 陶瓷样品的前驱体, 沉淀剂来自尿素在水热条件下的水解产物. 前驱体经煅烧和烧结后得到陶瓷样品. XRD 显示样品具有单一的斜方晶 LaGaO<sub>3</sub> 钙钛矿结构. 同位素效应和氢的电化学透过(氢泵)实验证明陶瓷样品具有质子导电性. 用 AC 阻抗谱法测定了样品在 300~600 °C、氢气气氛中的质子电导率, 其大小取决于 La 位掺杂的碱土金属离子:  $\sigma(M=\text{Sr}^{2+}) > \sigma(M=\text{Ba}^{2+}) > \sigma(M=\text{Ca}^{2+})$ . 以 La<sub>0.9</sub>M<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3-α</sub> 为固体电解质进行了常压合成氨, 最佳合成温度为 520 °C. 当施加的电流密度为 1 mA·cm<sup>-2</sup>、合成温度为 520 °C 时, 氨产率分别为:  $1.63 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  (M=Ca<sup>2+</sup>),  $2.53 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  (M=Sr<sup>2+</sup>) 和  $2.04 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  (M=Ba<sup>2+</sup>).

**关键词** LaGaO<sub>3</sub>; 水热沉淀法; 质子导电性; 常压合成氨

## Proton Conduction in La<sub>0.9</sub>M<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3-α</sub> at Intermediate Temperature and Its Application to Synthesis of Ammonia at Atmospheric Pressure

Chen, Cheng Wang, Wenbao Ma, Guilin\*

(Key Laboratory of Organic Synthesis of Jiangsu Province, College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Suzhou University, Suzhou 215123)

**Abstract** The precursors of La<sub>0.9</sub>M<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3-α</sub> (M=Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>) were prepared by a hydrothermal precipitation method in which the precipitant was from hydrolysis of urea (CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) in water solution under hydrothermal conditions. The ceramic samples were obtained by calcining and sintering the precursors. XRD showed the ceramic samples to be of a single orthorhombic phase of LaGaO<sub>3</sub> perovskite structure. The proton conduction in La<sub>0.9</sub>M<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3-α</sub> was confirmed by an isotope effect and a hydrogen pumping experiment. Protonic conductivity was measured by an AC impedance spectroscopy method from 300 to 600 °C in a hydrogen atmosphere, which depended on the alkaline earth cations doped for the La site and increased in the following order:  $\sigma(M=\text{Sr}^{2+}) > \sigma(M=\text{Ba}^{2+}) > \sigma(M=\text{Ca}^{2+})$ . Ammonia synthesis at atmospheric pressure was carried out using La<sub>0.9</sub>M<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3-α</sub> as electrolyte, and it was found that the optimum temperature for ammonia synthesis in this study was 520 °C. The rate of NH<sub>3</sub> formation was  $1.63 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  (M=Ca<sup>2+</sup>),  $2.53 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  (M=Sr<sup>2+</sup>) and  $2.04 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  (M=Ba<sup>2+</sup>) at 520 °C when a current density of 1 mA·cm<sup>-2</sup> was imposed on the cell, respectively.

**Keywords** LaGaO<sub>3</sub>; hydrothermal precipitation; proton conduction; ammonia synthesis

\* E-mail: 32uumagl@suda.edu.cn

Received August 16, 2008; revised October 31, 2008; accepted December 9, 2008.

国家自然科学基金(No. 20771079)资助项目.

SrO 和 MgO 掺杂的 LaGaO<sub>3</sub> 基固体电解质在中温范围内具有较高的氧离子电导率, 被认为是目前最有希望的中温固体氧化物燃料电池的候选电解质之一, 因而大多数工作集中在对其氧离子导电性的研究<sup>[1,2]</sup>, 而其质子导电性长期以来被人们所忽视, 仅 Goodenough 等<sup>[3]</sup> 曾经报道具有立方钙钛矿结构的 La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3-α</sub> 在干燥空气、普通空气和湿润空气中的电导率几乎大小相同, 因此他得出结论 La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3-α</sub> 不存在质子导电性. 然而最近我们发现 La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3-α</sub> 在高温(600~1000 °C)下氢气气氛中几乎是纯的质子导体, 在湿润的空气气氛中是质子和氧离子的混合导体, 在干燥的氧气气氛中是纯的氧离子导体<sup>[4-6]</sup>. 此外, 我们还研究了在 Ga 位掺杂与 Mg<sup>2+</sup> 的离子半径几乎相同但离子构型不同的 Zn<sup>2+</sup> 的 La(Sr)Ga(Zn)O<sub>3</sub> 陶瓷的质子导电性, 在相同条件下其质子电导率低于 La(Sr)Ga(Mg)O<sub>3</sub> 的质子电导率<sup>[7]</sup>.

LaGaO<sub>3</sub> 基陶瓷的传统合成方法为固相反应法, 该方法较简单, 但制得的陶瓷样品往往含有杂相, 难以获得单一 LaGaO<sub>3</sub> 钙钛矿结构. 与固相反应法相比, 液相反应法制备的粉体具有较高的组分均一性、较高的纯度和较低的烧结温度等优点, 因此一些液相反应法被用来合成 LaGaO<sub>3</sub> 基陶瓷, 如溶胶-凝胶法<sup>[8]</sup>、甘氨酸-硝酸盐燃烧法<sup>[9]</sup>、Pechini 法<sup>[10]</sup>和微乳液法<sup>[6,11,12]</sup>等. 本文采用水热沉淀法<sup>[13]</sup>制备了 La<sub>0.9</sub>M<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3-α</sub> 陶瓷的纳米共沉淀前驱体, 在较低温度下烧结得到了单一的 LaGaO<sub>3</sub> 钙钛矿结构的陶瓷样品. 采用多种电化学方法研究了该系列陶瓷样品中温(300~600 °C)质子导电性, 并应用于常压合成氨, 讨论了不同掺杂离子对陶瓷质子导电性及氨产率的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 样品的制备

起始原料为 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (M=Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>), Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和尿素, 均为分析纯. 按 La<sub>0.9</sub>M<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3-α</sub> 的化学计量比分别称取相应的硝酸盐溶于去离子水, 制得硝酸盐溶液后与尿素混合, 尿素与阳离子的物质的量之比为 10:1. 将溶液移入聚四氟乙烯容器中并将其密封在不锈钢反应釜中, 将此反应釜置于电炉中在 180 °C 下水热反应 6 h 后冷却到室温, 过滤, 将凝胶状沉淀用去离子水和无水乙醇多次洗涤后置于真空干燥箱中 120 °C 下干燥 24 h. 用不锈钢模具将前驱体粉末压成圆柱体, 置于控温电炉在空气气氛中 900 °C 下煅烧 8 h. 将所得氧化物球磨 2 h, 烘干, 过筛. 用 2×10<sup>8</sup> Pa 等静水压力压制成直径为 20 mm, 厚为 3 mm

的圆形薄片, 在 1410 °C 下烧结 10 h, 得所需的陶瓷样品.

### 1.2 样品的表征

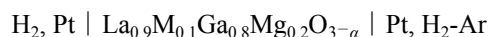
样品前驱体粉末的 DSC-TGA 曲线测定在 2960 SDT V3.0F 热分析仪上进行, 测定温度范围为 0~900 °C, 气氛为空气, 扫描速率为 20 °C·min<sup>-1</sup>. 用日本理学 D/MAX-IIIC 型 X 射线衍射仪测定陶瓷样品的结构, X 射线源为 Cu Kα (λ=0.15405 nm), 步长和扫描速率分别设定为 0.0167° 和 2.00 (°)·min<sup>-1</sup>, 扫描范围为 20°~80°.

### 1.3 电性能测试

用金刚砂纸将陶瓷样品打磨成厚度为 0.6 mm 的圆形薄片, 薄片两面均涂布面积为 0.5 cm<sup>2</sup> 的 Pt 浆料, 以铂网为集电体. 分别将 Pyrex 玻璃密封圈置于氧化铝陶瓷管与圆形陶瓷样品薄片间, 将此组合体置于自制测试电炉中, 在 900 °C 下保温 1 h, 使玻璃密封圈与氧化铝陶瓷管及陶瓷样品薄片牢固粘结, 并检验气密性合格后测量样品在 300~600 °C 时的电化学性能.

用电化学工作站(Zahner IM6EX)测量样品的交流阻抗谱, 由交流阻抗谱在高频范围的半圆与实轴的切距测得样品的晶粒电阻 *R*, 由样品薄片的厚度 *L*, Pt 电极的面积 *S* 根据式  $\sigma=L/(R \cdot S)$  计算得到样品的晶粒总电导率  $\sigma$ . 测量频率范围为 1 Hz~3 MHz, 振幅为 20 mV, 测量气氛为干燥的 H<sub>2</sub>、20 °C 水蒸气饱和的 Ar 和 20 °C 重水蒸气饱和的 Ar.

为了评价氢离子对导电性的贡献, 根据文献方法<sup>[14]</sup>测量了如下氢浓差电池电动势:

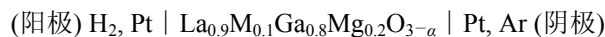


分别向负、正极气室通入干燥的高纯氢气(99.999%)和干燥的高纯氢气-高纯氩气(99.999%)的混合气, 用电位差计测定该浓差电池电动势 *E*<sub>obs</sub>. 在这里我们使用的是干燥的高纯 H<sub>2</sub> 和干燥的高纯 Ar, 可以近似地认为两气室中残存的水蒸气分压是一样的, 从 EMF 求得的迁移数为离子迁移数 *t*<sub>i</sub>, 可由如下方程求得:

$$t_i = \frac{2F}{RT} \frac{E_{\text{obs}}}{\ln(p(\text{II})/p(\text{I}))} \quad (1)$$

*p*(II)和 *p*(I)分别是阳极室和阴极室的氢分压.

采用如下所示的氢的电化学透过(氢泵)可直接从实验上证实陶瓷样品是否具有质子导电性<sup>[4]</sup>:

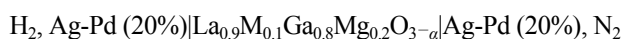


分别向阳极和阴极气室通入高纯氢气(*p*=10<sup>5</sup> Pa)和干燥的高纯氩气, 对该电解池施加一直流电, 用氢传感器(Shanghai Gainforce SG33A)测定阴极室氢气-氩气混合

气中氢的浓度, 根据文献[4]中的公式计算出氢的电化学透过速率, 由电化学氢透过速率的实验值与理论值之比求得质子迁移数. 本文中干燥的氢气和氩气的制法是将氢气和氩气分别通过冷阱装置(以液氮蒸气为致冷剂,  $-115\text{ }^{\circ}\text{C}$ )去除水分.

#### 1.4 常压合成氨

常压合成氨在如下所示的电解池中进行:



Ag-Pd (Pd 质量分数为 20%)电极面积为  $0.78\text{ cm}^2$ . 阳极室通入高纯氢气, 阴极室通入干燥的高纯氮气 (99.999%, 以液氮蒸气为致冷剂,  $-115\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), 流速均为  $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . 用恒电流仪向该电解池施加直流电流, 用  $10\text{ mL pH}=3.35$  的稀硫酸吸收阴极室混合气体中的氨气, 并以奈斯勒试剂为显色剂, 用分光光度法测定被稀硫酸吸收的氨的量, 进一步计算氨产率.

## 2 结果与讨论

### 2.1 DSC-TGA

$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$  陶瓷样品前驱体粉末的 DSC-TGA 曲线如图 1 所示. 实线为 TGA 曲线, 虚线为 DSC 曲线. 在  $0\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  范围样品失重 14.4%, 是来自以下两部分的失重: (1)在 DSC 曲线上的  $79, 202\text{ }^{\circ}\text{C}$  处存在的吸热峰, 可能对应于前驱体粉末中物理吸附水分的挥发; (2)在 DSC 曲线上的  $442$  和  $490\text{ }^{\circ}\text{C}$  处的吸热峰, 可能对应于残存在前驱体粉末中的硝酸铵的热分解以及化学吸附水的脱除. 在  $500\sim 770\text{ }^{\circ}\text{C}$  范围样品失重 5.6%, DSC 曲线上的  $755\text{ }^{\circ}\text{C}$  处的吸热峰, 可能对应着碳酸盐的分解  $\text{CO}_2$  的逸出<sup>[13]</sup>.

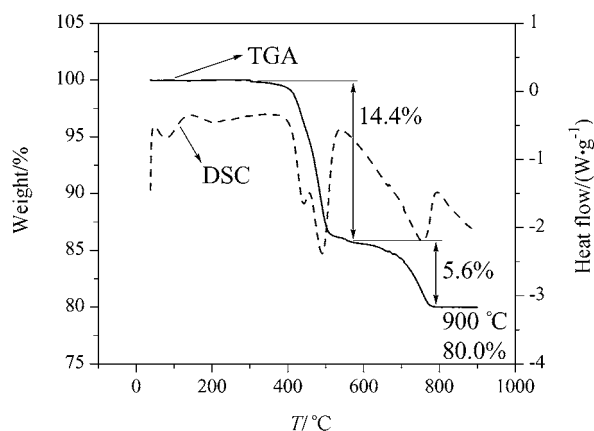


图 1  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$  陶瓷样品前驱体的 DSC-TGA 曲线

Figure 1 DSC (dash line) and TGA (solid line) analysis for precursor of  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$  ceramic sample

当高于  $770\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 基本不再失重, 表明样品已基本形成了钙钛矿结构. 为了使样品充分形成钙钛矿结构,  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  被选择为煅烧温度.  $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$  和  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$  样品前驱体粉末的 DSC-TGA 曲线与  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$  的相类似.

### 2.2 XRD 分析

图 2 为  $\text{La}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$  ( $\text{M}=\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ ) 陶瓷样品的 XRD 谱图.  $1410\text{ }^{\circ}\text{C}$  烧结后的样品 XRD 衍射峰与 JCPDS24-1102 卡上的衍射峰一致, 表明陶瓷样品已形成单一的斜方晶  $\text{LaGaO}_3$  钙钛矿结构. 样品的晶胞体积随着  $\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$  和  $\text{Ba}^{2+}$  离子的掺杂而增大, 分别为  $0.2355, 0.2380$  和  $0.2388\text{ nm}^3$ , 这是由于随 La 位掺杂离子半径的增大陶瓷样品的晶胞发生了膨胀而造成的.

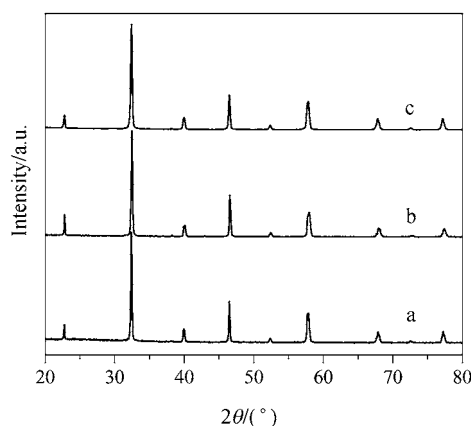


图 2 陶瓷样品粉末 XRD 图

Figure 2 Powder XRD patterns of  $\text{La}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$  ( $\text{M}=\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ )

(a)  $\text{M}=\text{Ca}^{2+}$ ; (b)  $\text{M}=\text{Sr}^{2+}$ ; (c)  $\text{M}=\text{Ba}^{2+}$

### 2.3 氢浓差电池电动势

图 3 是以  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$  为电解质的氢浓差电池在  $300\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$  的电动势 EMF 与混合气中氢分压  $p_{\text{H}_2}$  的关系图. 图中的实心点代表  $300, 400, 500$  和  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  下氢浓差电池电动势的实测值  $E_{\text{obs}}$ , 虚线表示与实验温度对应的电动势的理论值  $E_{\text{cal}}$ , 可由能斯特方程求得. 如图 3 所示, 各温度下的电动势的实测值  $E_{\text{obs}}$  与对应的理论值  $E_{\text{cal}}$  吻合得很好, 表明陶瓷样品在  $300\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$  下氢气气氛中是纯的离子导体, 离子迁移数  $t_i \approx 1$ . 以  $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$  和  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$  为电解质时得到了类似的结果.

### 2.4 电导率的同位素效应

测定了样品在  $\text{Ar-H}_2\text{O}$  及  $\text{Ar-D}_2\text{O}$  气氛中的电导率, 实验结果表示在图 4 中. 如图所示, 三个样品在  $\text{Ar-H}_2\text{O}$  气氛中的电导率明显高于在  $\text{Ar-D}_2\text{O}$  气氛中的电导率,

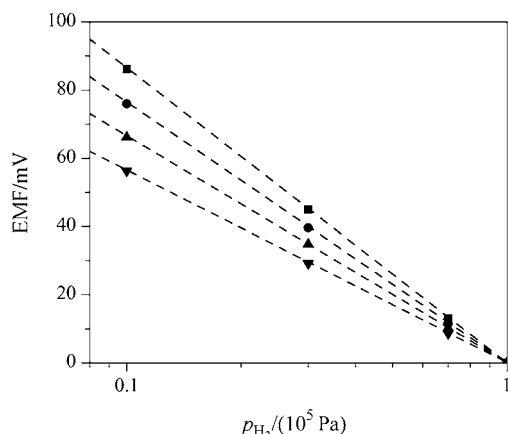


图3 氢浓差电池的电动势

Figure 3 EMFs of the hydrogen concentration cell:  $\text{H}_2, \text{Pt} | \text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha} | \text{Pt}, \text{H}_2\text{-Ar}$   
 .....—theoretical;  $\nabla$ —300 °C;  $\blacktriangle$ —400 °C;  $\bullet$ —500 °C;  $\blacksquare$ —600 °C

均表现出明显的同位素效应, 这种同位素效应是样品具有质子导电性的证据. 这是因为 Ar- $\text{D}_2\text{O}$  气氛中的载流子  $\text{D}^+$  的质量大于 Ar- $\text{H}_2\text{O}$  气氛中的载流子  $\text{H}^+$  的质量, 从而导致  $\text{H}^+$  的迁移率大于  $\text{D}^+$  的迁移率<sup>[15]</sup>. 载流子  $i$  的电导率  $\sigma_i$  可用下式<sup>[16]</sup>表示:

$$\sigma_i = z_i e c_i \mu_i \quad (2)$$

式中  $z_i$ ,  $e$ ,  $c_i$ ,  $\mu_i$  分别为载流子  $i$  的电荷数, 单位电荷的电量, 载流子  $i$  的浓度和迁移率. 由上式可知,  $\text{H}^+$  的电导率高于  $\text{D}^+$  的电导率, 从而导致样品在 Ar- $\text{H}_2\text{O}$  中的电导率高于在 Ar- $\text{D}_2\text{O}$  气氛中的电导率. 可根据式:

$$\sigma_i = \frac{A}{T} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

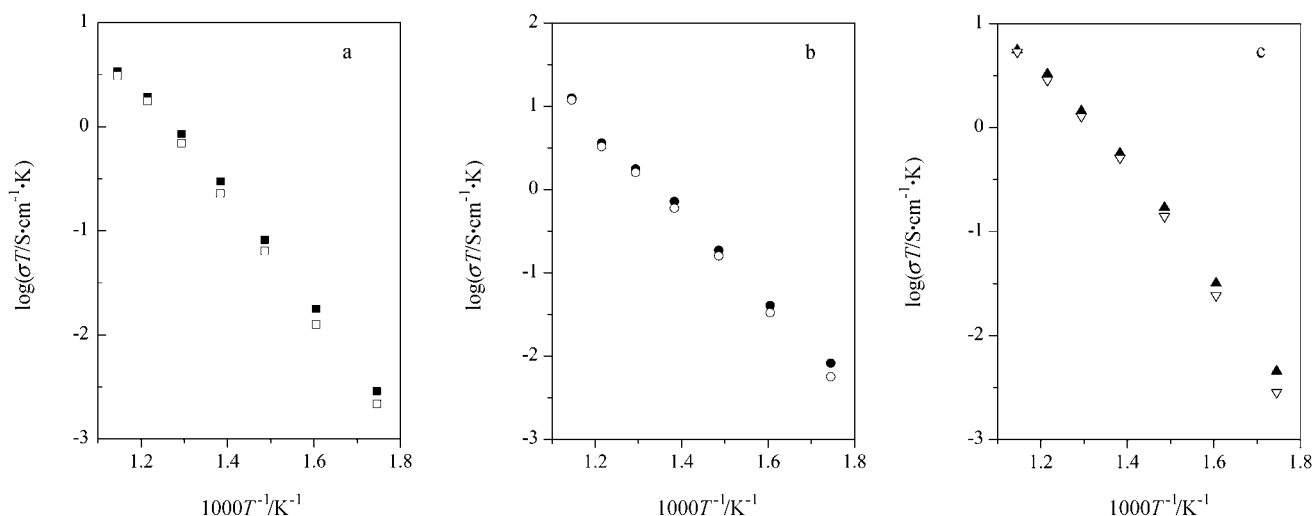


图4 陶瓷样品电导率的同位素效应 Arrhenius 曲线

Figure 4 Arrhenius plots for isotope effect on the conductivity of  $\text{La}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$  ( $M=\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ )  
 (a)  $M=\text{Ca}^{2+}$ ; (b)  $M=\text{Sr}^{2+}$ ; (c)  $M=\text{Ba}^{2+}$ , solid symbols—Ar- $\text{H}_2\text{O}$ ; open symbols—Ar- $\text{D}_2\text{O}$

进一步说明同位素效应, 式中  $A$  为指前因子,  $E_a$  为载流子  $i$  迁移活化能,  $R$  和  $T$  具有通常意义. 可根据  $\text{D}^+$  和  $\text{H}^+$  的指前因子  $A(\text{D}^+)$  和  $A(\text{H}^+)$  的比值  $A(\text{D}^+)/A(\text{H}^+)$  衡量同位素效应.  $A(\text{D}^+)$  和  $A(\text{H}^+)$  可由图 4 中的 Arrhenius 曲线求得,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  和  $\text{Ba}^{2+}$  离子掺杂样品的  $A(\text{D}^+)/A(\text{H}^+)$  比值分别为 1.38, 1.44, 1.41, 而依据 Nowick 和 Du 的报道<sup>[17]</sup>,  $\text{D}^+$  和  $\text{H}^+$  的指前因子比值的理论值为 1.41. 本研究实验测得的指前因子比值接近于理论值, 表明  $\text{La}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$  ( $M=\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ ) 在此条件下具有质子导电性.

## 2.5 氢的电化学透过(氢泵)

为了直接证实  $\text{La}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$  陶瓷样品在氢气气氛中是否具有质子导电性, 我们测定了三个样品在 600 °C 的氢的电化学透过速率实验结果如图 5 所示. 虚线代表由法拉第定律求得的氢透过速率理论值, 实心点代表氢透过速率实验值. 如图 5 所示, 在电流密度低于  $14 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 样品的氢透过速率的实验值与理论值基本吻合. 这表明  $\text{La}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$  陶瓷样品在氢气气氛中几乎为纯的质子导体, 因此从图 3 获得的离子迁移数即为质子迁移数,  $t_i = t_{\text{H}^+} \approx 1$ . 质子迁移数还可从氢的电化学透过速率的实验值与理论值之比求得约为 1, 二者的结果是一致的. 当电流密度大于  $14 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  时, 氢的电化学透过速率偏离理论值, 这是由于样品在大电流密度条件下出现电子导电而造成的. 这可能是因为较大的电流密度下, 在阴极质子得到电子生成氢气的速度较快, 使得靠近阴极的样品中质子(以点缺陷  $\text{OH}^\bullet$  形式存在)浓度下降较快, 而在阳极生成的质子

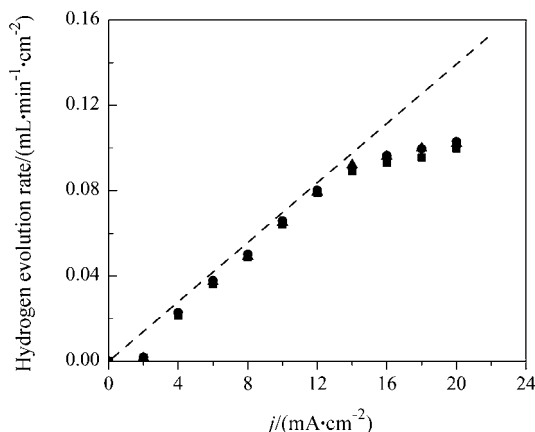


图5 600 °C时陶瓷样品的氢的电化学透过速率

Figure 5 Rate of electrochemical hydrogen permeation of  $\text{La}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$  ( $\text{M}=\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ ) at 600 °C  
 .....—theoretical; ■— $\text{M}=\text{Ca}^{2+}$ ; ●— $\text{M}=\text{Sr}^{2+}$ ; ▲— $\text{M}=\text{Ba}^{2+}$

(同样以点缺陷  $\text{OH}_0^\bullet$  形式存在)向阴极的迁移速度相对较慢, 因而, 在阴、阳极之间形成质子浓度梯度, 从而产生浓差极化, 导致电子导电的产生。

## 2.6 电导率的测量

图6是三个样品在300~600 °C下氢气气氛中的晶粒电导率的Arrhenius曲线。由2.5节可知样品在氢气气氛中几乎为纯的质子导体, 因此在氢气气氛中的电导率为质子电导率。三个样品在300~600 °C的质子电导率分别为  $3.4 \times 10^{-5} \sim 1.4 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  ( $\text{M}=\text{Sr}^{2+}$ ),  $1.8 \times 10^{-5} \sim 0.82 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  ( $\text{M}=\text{Ba}^{2+}$ )和  $0.69 \times 10^{-5} \sim 0.42 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  ( $\text{M}=\text{Ca}^{2+}$ ), 在相同的条件下质子电导率的大小次序为:  $\sigma(\text{M}=\text{Sr}^{2+}) > \sigma(\text{M}=\text{Ba}^{2+}) > \sigma(\text{M}=\text{Ca}^{2+})$ 。质子电导率的大小与样品的自由体积  $V_f$  密切相关,  $V_f$  是单位晶胞体积与晶胞中各离子占有的体积之差, 通常  $V_f$  的增大有利于质子的传输和质子电导率的增大<sup>[18]</sup>。对于  $\text{La}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$  ( $\text{M}=\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ )样品,  $V_f$  的大小次序为:  $V_f(\text{M}=\text{Sr}^{2+})=0.0540 \text{ nm}^3 > V_f(\text{M}=\text{Ba}^{2+})=0.0528 \text{ nm}^3 > V_f(\text{M}=\text{Ca}^{2+})=0.0525 \text{ nm}^3$ , 与上述质子电导率的大小次序相一致。根据图6可求得  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ 和  $\text{Ba}^{2+}$ 离子掺杂样品的质子传输的表现活化能分别为: 98, 90和92  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ 掺杂样品的质子传输的表现活化能最低, 这与质子电导率的测量结果是一致的。由图6还可见, 由水热沉淀法制备的  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$  的质子电导率略高于由传统固相法制备的样品, 这可能是由于与固相法相比, 水热沉淀法制备的陶瓷样品具有组成均匀、相对密度较高(水热沉淀法: 96.2%, 固相法: 88.4%, 烧结温度均为1410 °C, 烧结时间均为10 h)的优点。

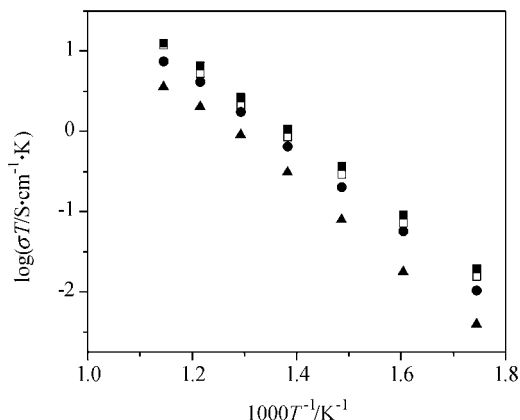


图6 陶瓷样品质子电导率的 Arrhenius 曲线

Figure 6 Arrhenius plots of protonic conductivity for  $\text{La}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$  ( $\text{M}=\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ )  
 ▲— $\text{M}=\text{Ca}^{2+}$ ; ■— $\text{M}=\text{Sr}^{2+}$ ; ●— $\text{M}=\text{Ba}^{2+}$  prepared by hydrothermal precipitation method, □— $\text{M}=\text{Sr}^{2+}$  prepared by solid reaction method

## 2.7 常压合成氨

以  $\text{La}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$  为电解质进行常压合成氨实验。开路条件下的空白实验表明在此情况下没有氨生成。氨产率与操作温度的关系如图7所示。向合成氨反应器施加的直流电流密度为  $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。由图可见, 在400~520 °C范围, 氨产率随温度的升高而增加, 高于520 °C时, 氨产率随温度的升高反而下降, 因此在本实验中520 °C是常压合成氨的最佳温度。这是因为合成氨的产率不仅取决于固体电解质的质子电导率,  $\text{H}_2$ 和 $\text{N}_2$ 的流速和所施加的电流密度, 还取决于氨的分解速率。尽管样品的质子电导率随温度的增加而增大, 但同时氨的分解速率也在增大<sup>[19]</sup>。图8是520 °C时电流密度对合成氨产率的影响。电流密度小于  $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  时合成氨的产率随着电流密度的增大而增大, 大于  $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  时增加缓慢, 因而  $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  是本研究中合成氨的较理想的电流密度。  $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  时合成氨产率分别为:  $1.63 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  ( $\text{M}=\text{Ca}^{2+}$ ),  $2.53 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  ( $\text{M}=\text{Sr}^{2+}$ )和  $2.04 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  ( $\text{M}=\text{Ba}^{2+}$ )。其中  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$  的合成氨产率最高, 这与其具有最高的质子电导率相关。由于三个样品的质子迁移数几乎为1, 根据文献<sup>[20]</sup>计算出它们在  $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  时合成氨产率的理论值为  $3.45 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 因此在本实验中以  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ 和  $\text{Ba}^{2+}$ 离子掺杂样品的电化学氢生成氨的转化率分别为47%, 73%和60%, 可见在这三个样品中  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$  具有最高的电化学氢生成氨的转化率。在本实验中合成氨的产率及转化率可能与电解质材料、电解质厚度、电极材料、电极极化、操作温度、施加的电流密度、气体流速等多种因素有关, 最

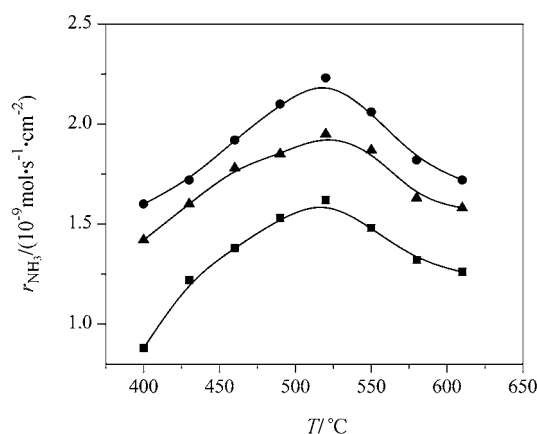


图7 温度对合成氨产率的影响

Figure 7 Effect of temperature on the rate of ammonia formation

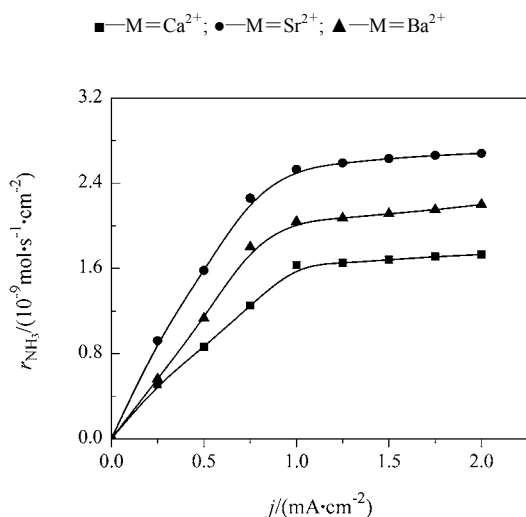


图8 电流密度对合成氨产率的影响

Figure 8 Effect of current density on the rate of ammonia formation at 520 °C

■—M=Ca<sup>2+</sup>; ●—M=Sr<sup>2+</sup>; ▲—M=Ba<sup>2+</sup>

优化条件仍需进一步探讨。

### 3 结论

采用水热沉淀法制备了  $\text{La}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$  (M=Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>)系列陶瓷样品的前驱体,进一步初烧和烧结得到了系列陶瓷样品,为单一斜方晶钙钛矿结构,采用多种电化学方法研究了样品在 300~600 °C 时的质子导电性能。电导率同位素效应和氢的电化学透过(氢泵)实验证实样品具有质子导电性,由氢浓差电池电动势及氢泵实验测得的质子迁移数均约为 1,表明在氢气气氛中该系列陶瓷样品几乎是纯的质子导体。通过系统的研究发现样品的质子电导率、氨产率及晶胞自

由体积恰好具有很好的相关性:  $\text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ 。在该系列样品中相同条件下,  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$  具有最高的氨产率和电化学氢生成氨的转化率,分别为  $2.53 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  和 73%,这与其具有最高的质子电导率有关。该系列样品可作为氢传感器、氢泵及常压合成氨等电化学装置的固体电解质材料。

### References

- 1 Yi, J. Y.; Choi, G. M. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2004**, *24*, 1359.
- 2 Huang, K.; Goodenough, J. B. *J. Alloys Compd.* **2000**, *303~304*, 454.
- 3 Feng, M.; Goodenough, J. B. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1994**, *31*, 663.
- 4 Ma, G.; Zhang, F.; Zhu, J.; Meng, G. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 6006.
- 5 Zhang, F.; Chen, C.; Pan, B.; Xu, R.; Ma, G.-L. *Acta Chim. Sinica* **2007**, *65*, 2473 (in Chinese). (张峰, 陈成, 潘博, 许睿, 马桂林, 化学学报, **2007**, *65*, 2473.)
- 6 Zhang, F.; Yang, Q.; Pan, B.; Xu, R.; Wang, H. T.; Ma, G. L. *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 4144.
- 7 Zhang, F.; Sun, L.; Zhu, J.; Pan, B.; Xu, R.; Ma, G. *J. Mater. Sci.* **2008**, *43*, 1587.
- 8 Huang, K.; Goodenough, J. B. *J. Solid State Chem.* **1998**, *136*, 274.
- 9 Stevenson, J. W.; Armstrong, T. R.; McCready, D. E.; Pederson, L. R.; Weber, W. J. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *14*, 3613.
- 10 Huang, K.; Tichy, R. S.; Goodenough, J. B. *J. Am. Ceram. Soc.* **1998**, *81*, 2565.
- 11 Chen, C.; Ma, G. *J. Mater. Sci.* **2008**, *43*, 5109.
- 12 Zhu, J.-L.; Zhang, F.; Chen, C.; Ma, G.-L. *Chinese J. Inorg. Chem.* **2007**, *23*, 1621 (in Chinese). (朱剑莉, 张峰, 陈成, 马桂林, 无机化学学报, **2007**, *23*, 1621.)
- 13 Chen, T.-Y.; Fung, K.-Z. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2008**, *28*, 803.
- 14 Ma, G.-L.; Qiu, L.-G.; Chen, R. *Acta Chim. Sinica* **2002**, *60*, 2135 (in Chinese). (马桂林, 仇立干, 陈蓉, 化学学报, **2002**, *60*, 2135.)
- 15 Ruiz-Trejo, E.; Kilner, J. A. *Solid State Ionics* **1997**, *97*, 529.
- 16 Larring, Y.; Norby, T. *Solid State Ionics* **1995**, *77*, 147.
- 17 Nowick, A. S.; Du, Y. *Solid State Ionics* **1995**, *77*, 137.
- 18 Ma, G. L.; Shimura, T.; Iwahara, H. *Solid State Ionics* **1999**, *120*, 51.
- 19 Li, Z. J.; Liu, R. Q.; Xie, Y. H.; Feng, S.; Wang, J. D. *Solid State Ionics* **2005**, *176*, 1063.
- 20 Marnellos, G.; Stoukides, M. *Science* **1998**, *282*, 98.