

常压中温下高效电化学膜反应器合成氨

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/23417.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

常压中温下高效电化学膜反应器合成氨。2023年6月5日，华南理工大学薛健副研究员与清华大学王海辉教授合作在Joule期刊上发表了一篇题为A high-efficiency electrochemical protonconducting membrane reactor for ammonia production at intermediate temperatures的研究成果。

该成果报道了一种可以在常压中温条件下实现高效电化学氨合成的膜反应器，该膜反应器可以将氢气纯化过程与合成氨反应过程原位耦合，为氮还原反应提供高活性的质子，在中温350℃下获得了优异电化学合成氨性能，最高法拉第效率可达43.8%，相应的产氨速率为231.1 $\mu\text{g h}^{-1}\text{cm}^{-2}$ ，该常压中温电化学膜反应器为合成氨领域的发展提供了一个新的研究思路。

论文通讯作者是薛健副研究员、王海辉教授，第一作者是翁国伟。

氨是工、农业生产中最基本的原料之一，同时也是理想的氢载体。在过去的一百多年里，氨的生产主要依赖于能源密集型的Haber-Bosch工艺，由于在高温和高压的反应条件下运行，该工艺的能耗占全球总能耗的1~2%，排放的CO₂占全球总排放量的1.5%，因此亟需开发一种更加节能环保的合成氨技术。目前，研究人员已经开发出一种在室温条件下以水作为质子源，通过电化学反应进行固氮的技术，但该电化学固氮技术依然面临着巨大的挑战：1)氮气浓度低，在水中的溶解度仅为 $6.8\times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$ ；2)室温下氮还原反应动力学极为缓慢，导致产氨速率慢；3)氮还原反应(NRR)和析氢反应(HER)电位接近，故易发生严重的析氢竞争反应导致电流法拉第效率低下。相较而言，高温(>500℃)电化学合成氨技术有利于固氮过程的反应动力学，但由于合成氨是一个放热反应，高温下受热力学平衡的限制，生成的氨易分解，导致产氨率降低。因此，为兼顾合成氨反应的动力学和热力学，亟需发展一种可在常压中温下运行的电化学合成氨技术。

在本项工作中，华南理工大学薛健副研究员与清华大学王海辉教授合作，首次构建了一种可以在常压中温(300℃~400℃)条件下实现高效电化学氨合成的膜反应器，该电化学膜反应器可以将氢气纯化过程与合成氨反应过程原位耦合，实现了反应过程耦合强化，利用阳极催化剂和质子导体膜原位将氢气分子活化成质子，在电场驱动下，质子通过膜可控传递到阴极氮气侧，活泼的质子直接攻击吸附在阴极催化剂表面上的氮气分子生成氨，从而实现高效的电化学合成氨。

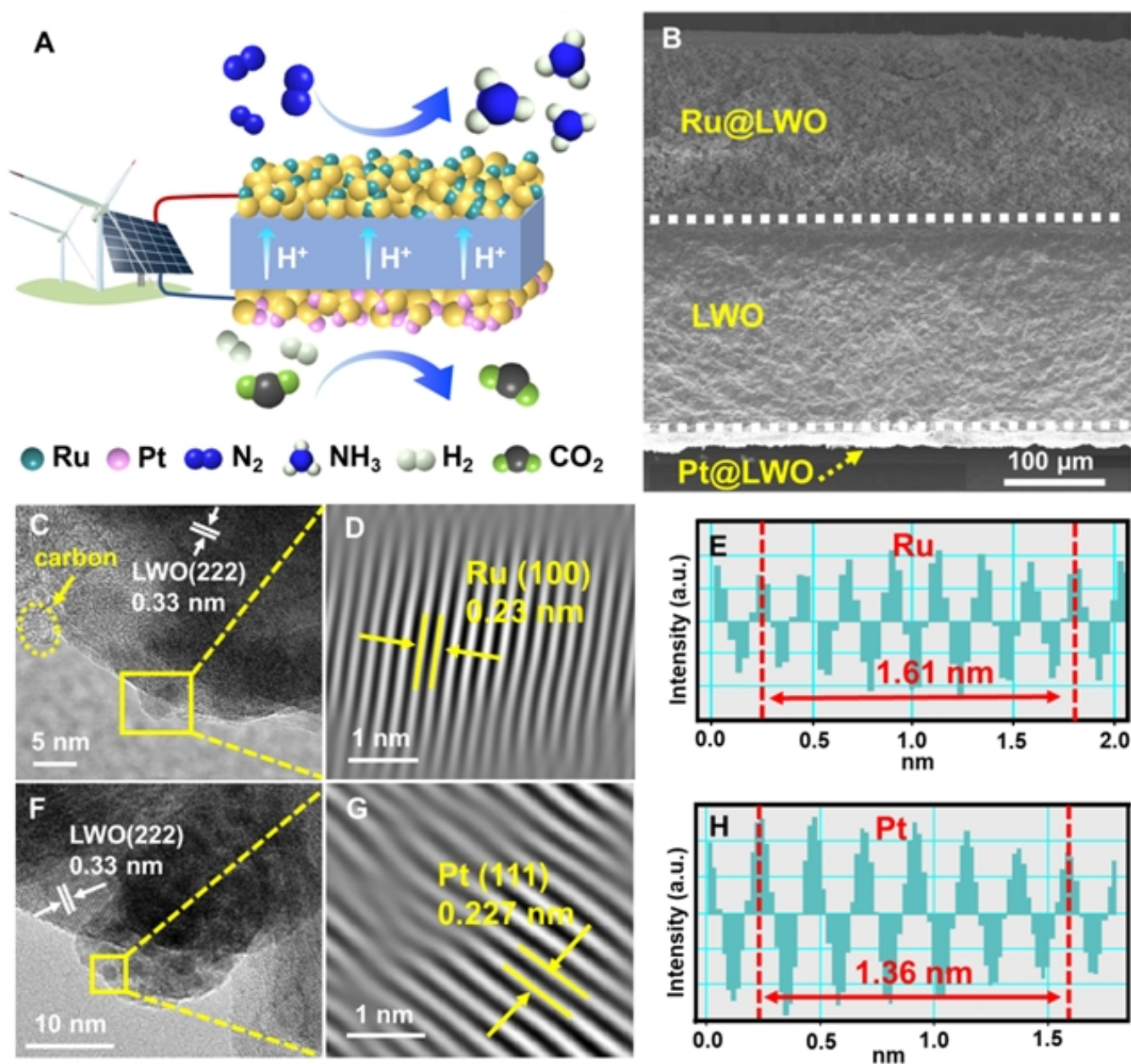


图1：LWO膜反应器的物理特性：(A)电催化N₂加氢制NH₃的LWO质子传导膜反应器示意图;(B)LWO膜反应器的SEM横截面图;(C)Ru@LWO的HRTEM图;(D)(C)中黄色区域的对应逆FFT模式图;(E)(D)中晶格间距的强度分布图;(F)Pt@LWO的HRTEM图;(G)(F)中黄色区域的对应逆FFT模式图;(H)(G)中晶格间距的强度分布图。

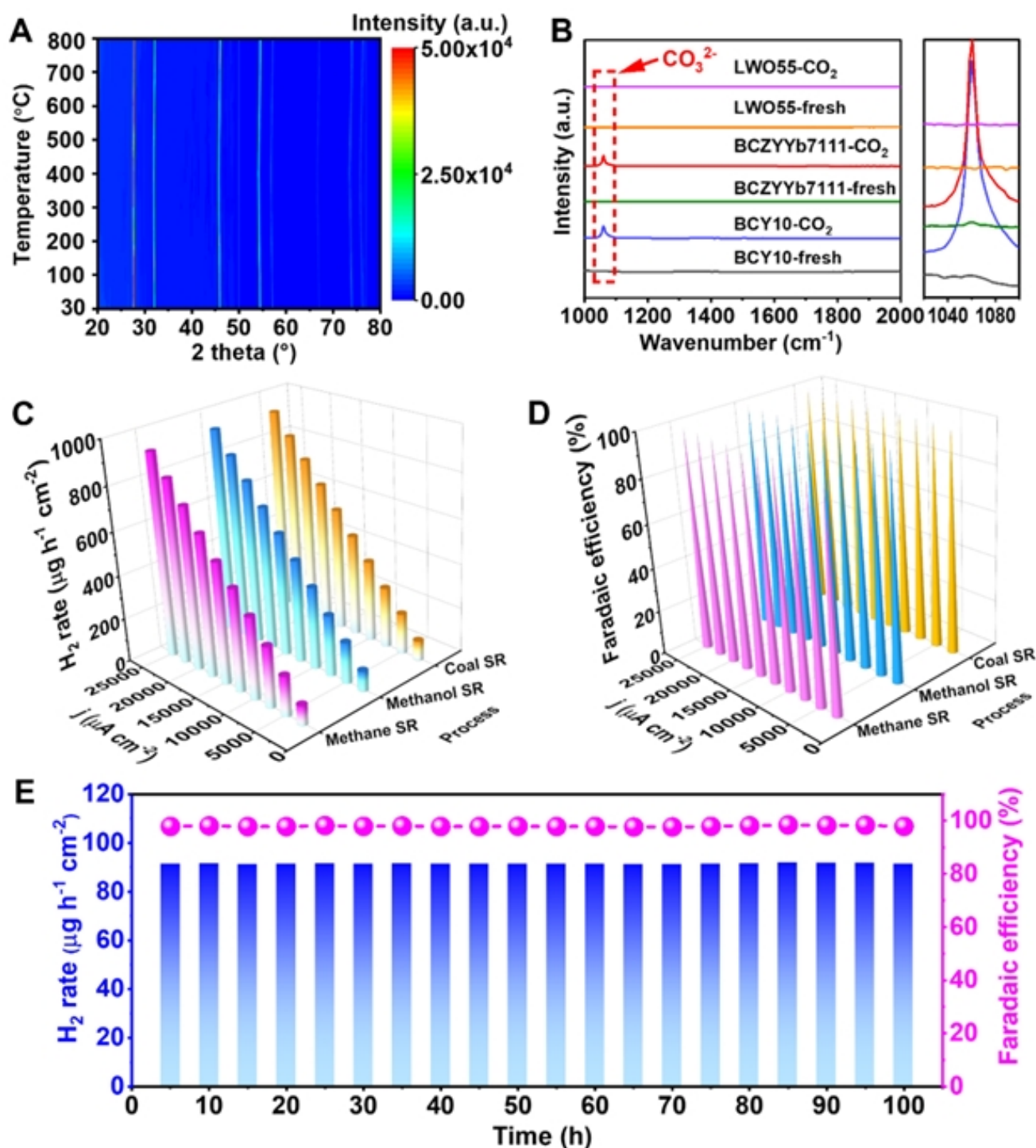


图2：LWO膜的抗CO₂稳定性和氢气分离性能：(A)LWO样品在纯CO₂气氛中从30 °C到800 °C的原位XRD图谱;(B)LWO、BCZYb7111和BCY10样品在500 °C纯CO₂中处理100小时后的拉曼光谱图;(C)在350 °C下向LWO膜阳极侧加入不同体积组成的CO₂/H₂混合物时的透氢量，模拟不同的蒸汽重整(SR)反应：(甲烷SR：CO₂/H₂=1/4;甲醇SR：CO₂/H₂=1/3;煤SR：CO₂/H₂=1/2);(D)在350 °C下向LWO膜阳极侧加入不同体积组成的CO₂/H₂混合物(甲烷SR：CO₂/H₂=1/4;甲醇SR：CO₂/H₂=1/3;煤SR：CO₂/H₂=1/2)时的相应电流法拉第效率;(E)在温度为350 °C，电流密度为2500 mA cm⁻²下，向LWO膜阳极侧加入体积组成为CO₂/H₂=1/4的混合物用于H₂生产的长期稳定性测试。

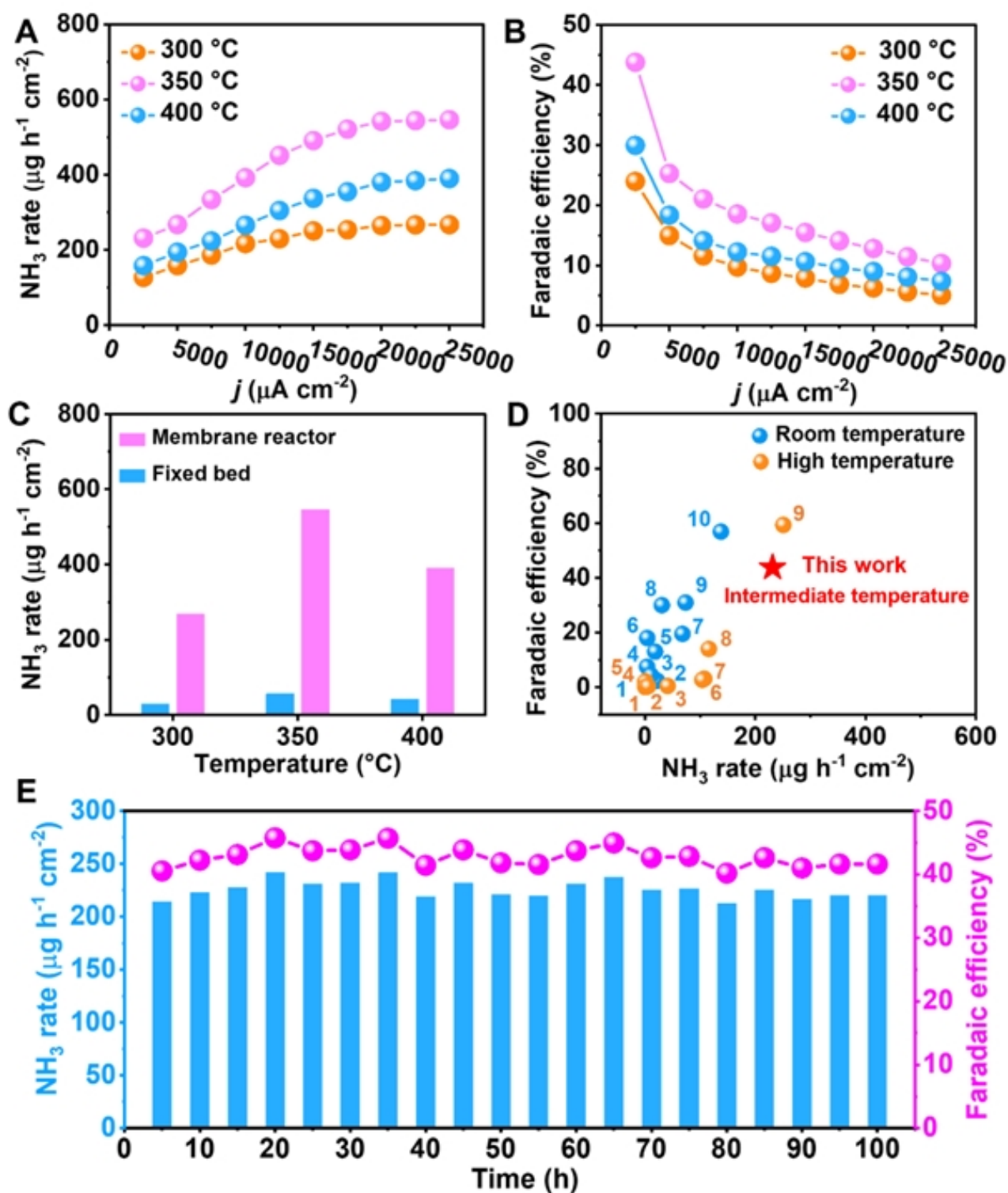


图3：LWO膜反应器的电化学合成氨性能：(A)在300 °C~400 °C下的不同电流密度下的产氨率;(B)在300 °C~400 °C下的不同电流密度下对应的电流法拉第效率;(C)LWO电化学膜反应器和固定床反应器模式在产氨率方面的比较;(D)中温350 °C下的LWO电化学膜反应器的产氨率和电流法拉第效率与其他常压下的电化学合成氨性能比较，蓝色球体标记对应于室温(Ru基催化剂)，黄色球体标记对应于高温(>500 °C);(E)LWO电化学膜反应器合成氨在中温350 °C，2500 mA cm^{-2} 下的长期稳定性测试。

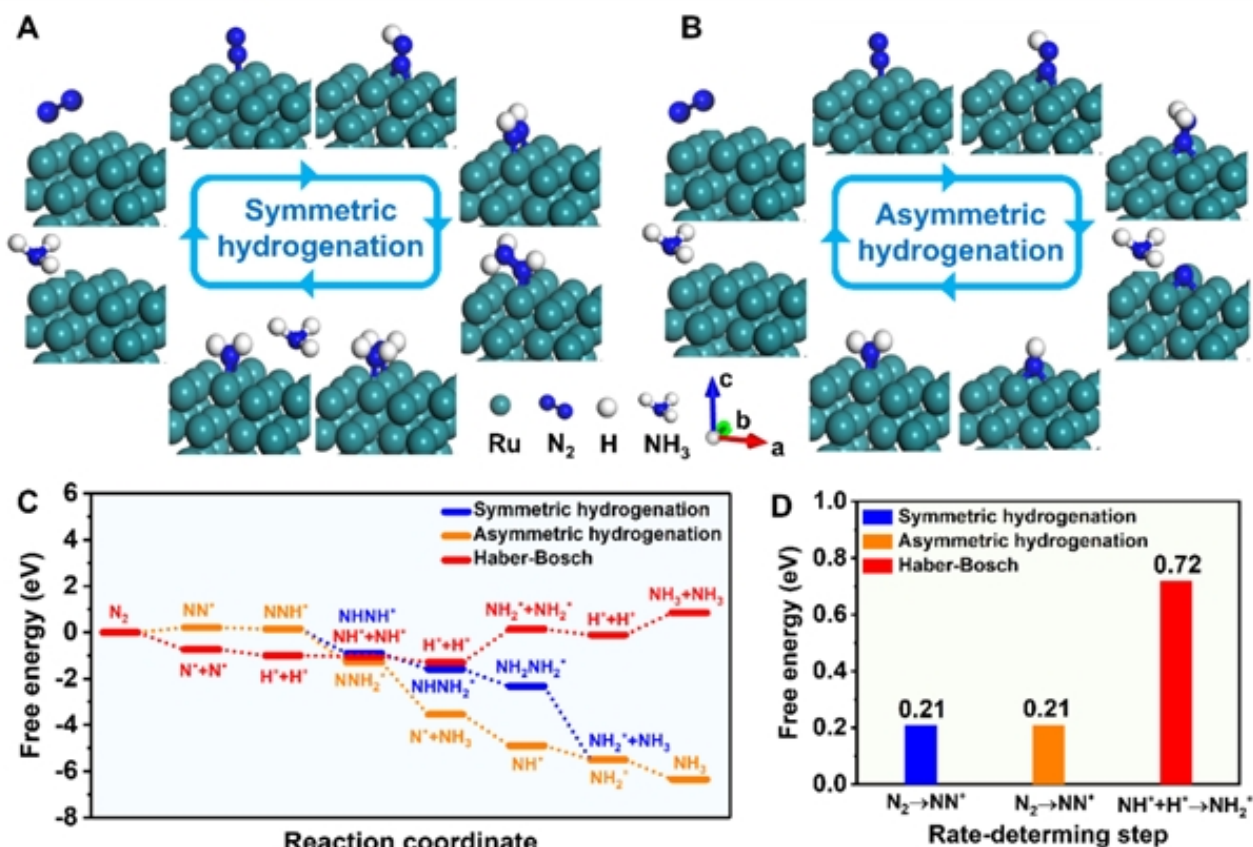


图4：在350 °C下电催化氮还原反应的DFT计算结果：(A)在350 °C和1.2V下电催化膜反应器中的对称氮加氢途径;(B)在350 °C和1.2V下电催化膜反应器中的非对称氮加氢途径;(C)Ru(101)表面上N₂还原的三种可能的反应途径的自由能演化;(D)在350 °C下，三种可能的反应途径的速控步骤的自由能比较。

该高效的电化学膜反应器成功实现了在常压中温下将氢气的提纯过程与合成氨反应过程原位耦合，并获取了优异的氢气分离效率和合成氨性能，为电化学合成氨技术的发展提供了一个新的研究方向。本工作得到了国家重点研发计划(2022YFB4002602)，国家自然科学基金(22278150、22075086、22138005、22141001)和广东基础及应用基础研究基金(2022A1515010980)和科学探索奖的支持。(来源：科学网)

相关论文信息：<https://doi.org/10.1016/j.joule.2023.05.013>

作者：薛健等 来源：《焦耳》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发