

质子陶瓷膜反应器的制备及低温氨分解性能研究

唐 阳¹, 刘立敏^{1,2}, 周晓亮^{1,2,3}, 张 搏³,
蒋星洲¹, 贾浩义¹, 罗延麟庆¹

(1. 西南石油大学 化学化工学院, 成都 610500; 2. 天府永兴实验室, 成都 611130; 3. 新疆理工学院 能源化工工程学院, 阿克苏 843100)

摘 要: 氨气(NH_3)作为一种储氢材料, 具有高储氢密度、易液化等优点, 因此利用氨分解制氢是一种理想的氢气(H_2)制备方法。但传统氨分解的工作温度过高, 中低温下 NH_3 转化效率过低且 H_2 纯度较低, 无法实现 H_2 的有效制取。本研究通过共压法制备了具有多孔电极 $\text{Ni-BZCY/BZCY/Ni-BZCY}$ ($\text{BZCY: BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$) 对称结构的质子陶瓷膜反应器(PCMR)。在 600 °C 时, PCMR 在 H_2 与 NH_3 气氛下分别实现了 0.11 和 0.23 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 的极化阻抗(R_p), 在 0.8 V 外加电压下其电流密度分别达到 1.87 和 1.56 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$; 在 300 °C、0.8 V 外加电压下, H_2 与 NH_3 中的电流密度仍能分别达到 0.16 和 0.06 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。通过共压法所制备的 PCMR 在 600 °C 下的 NH_3 分解转化效率达到 80%, 比裸催化剂材料提升了 8%, 在 350 °C 仍能实现 0.3% 的提升, 即使在 300 °C 下 NH_3 转化效率也达到约 1%。本研究为实现低温氨分解制氢提供了新的思路。

关 键 词: 制氢; 氨分解; 低温; 质子陶瓷膜反应器; 电化学性能; 质子传输

中图分类号: TK91 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)11-1277-08

Proton Ceramic Membrane Reactor: Preparation and Low-temperature Ammonia Decomposition Performance

TANG Yang¹, LIU Limin^{1,2}, ZHOU Xiaoliang^{1,2,3}, ZHANG Bo³,
JIANG Xingzhou¹, JIA Haoyi¹, LUO Yanlinqing¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China; 2. Tianfu Yongxing Laboratory, Chengdu 611130, China; 3. College of Energy and Chemical Engineering, Xinjiang Institute of Technology, Akesu 843100, China)

Abstract: Ammonia (NH_3) has been considered as a hydrogen storage material due to high hydrogen storage density and ease of liquefaction, thus hydrogen (H_2) production by ammonia decomposition is an ideal method for hydrogen preparation. However, traditional ammonia decomposition technologies face challenges such as high operating temperatures, low efficiency at moderate temperatures, and difficulties in hydrogen purification. In this study, proton ceramic membrane reactor (PCMR) with symmetric structure of porous electrode $\text{Ni-BZCY/BZCY/Ni-BZCY}$ ($\text{BZCY: BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$) was prepared by co-pressing method. At 600 °C, PCMR exhibited polarization resistances (R_p) of 0.11 and 0.23 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ in H_2 and NH_3 atmospheres, respectively, with corresponding current densities of 1.87 and

收稿日期: 2025-02-14; 收到修改稿日期: 2025-04-17; 网络出版日期: 2025-05-22

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFB4001502); 国家自然科学基金(22075231); 天府永兴实验室组织研究项目(2023KJGG09)
National Key Research and Development Program of China (2021YFB4001502); National Natural Science Foundation of China (22075231); Tianfu Yongxing Laboratory Organized Research Project Funding (2023KJGG09)

作者简介: 唐 阳(2001-), 男, 硕士研究生. E-mail: 2630565355@qq.com

TANG Yang (2001-), male, Master candidate. E-mail: 2630565355@qq.com

通信作者: 刘立敏, 副教授. E-mail: liulimin_ly@126.com

LIU Limin, associate professor. E-mail: liulimin_ly@126.com

$1.56 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ at an applied voltage of 0.8 V. Even at 300°C and 0.8 V, the current densities in H_2 and NH_3 remained at 0.16 and $0.06 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, respectively. The NH_3 conversion efficiency of PCMR reached 80% at 600°C , improving by 8% compared to bare catalyst material. Even at 350°C , an additional improvement of 0.3% can still be attained, and the NH_3 conversion efficiency of about 1% was demonstrated even at 300°C . This study provides a novel approach to low-temperature ammonia decomposition for hydrogen production.

Key words: hydrogen production; ammonia decomposition; low-temperature; proton ceramic membrane reactor; electrochemical property; proton transport

氢能作为一种清洁高效的能源,能够有效缓解人类社会所面临的能源危机,近年来受到广泛关注^[1-3]。然而, H_2 具有低密度、高扩散性以及易燃易爆等特性,在制备、运输和储存方面面临诸多技术挑战^[2, 4-5]。目前, H_2 制取技术中化石燃料制氢仍占主导地位,但这一方法存在环境污染严重、产氢纯度较低以及分离过程困难等问题。 NH_3 作为一种氢能载体,凭借高氢含量、高能量密度、低碳排放和易储存等优势,被视为化石燃料制氢的潜在替代原料,逐渐成为当前研究的热点^[6-7]。传统氨分解制氢需在 $600\sim 800^\circ\text{C}$ 高温条件下才能实现高效转化,且提纯 H_2 需要额外的分离步骤。过高的温度会导致能源消耗量增大,但是降低温度又会导致氨分解制氢效率急速下降。因此,迫切需要开发一种能降低氨分解制氢温度的同时提升氨分解转化效率的新型技术^[8]。

传统制氢方法温度大都高于 600°C , 低温 ($300\sim 600^\circ\text{C}$) 下制氢效率较低。为实现低温下 NH_3 的有效分解,许多研究者将研究目标投向催化剂的设计,其中 Ru、Fe、Ni 等催化剂受到广泛关注。然而 Ru 等贵金属催化剂价格昂贵,且在 300°C 无法使氨得到有效分解^[9]; Fe、Ni 基催化剂价格低廉、催化活性高,但在传统氨分解方法中催化效率较低。因此,需要寻找新的氨分解研究方法以满足工业化发展^[10]。

部分研究者采用膜反应器在低温下实现氨气的有效分解。Cechetto 等^[11]在氨分解中通过制备 Pd-Ag 膜反应器实现超纯氢的制取。研究结果表明,不同厚度的膜以及不同压力会影响 NH_3 的分解能力,在最佳工作条件下, Pd-Ag 膜反应器能够在 500°C 实现氨气的完全转化。但由于 Pd-Ag 膜造价昂贵,需要寻找更为廉价的替代材料。

PCMR 是一种基于固体氧化物电解池(SOEC)技术与膜技术所构建的新型反应器,可以用于中低温下高效持续制氢^[12]。采用 PCMR 技术能够满足目前降低制氢工作温度、提升制氢效率的需求^[13]。

PCMR 实现氨分解制氢的原理是当 NH_3 到达 PCMR 一侧的催化材料活性位点时,在外加电压的辅助下 NH_3 发生分解,产生 H_2 并转化为质子,然后质子通过质子导体电解质快速迁移到膜的另一侧,从而促进氨分解反应平衡向右移动,并同时实现 H_2 分离与纯化。通过 PCMR 所制备的 H_2 不需要额外的分离纯化设备,其系统集成度更高。因此,采用 PCMR 技术进行氨分解制氢不仅能够显著降低 H_2 的制备温度,还有助于提高 H_2 的转化效率与纯度,成为满足当前氨分解制氢生产技术中提升效率和降低能耗的有效途径。

目前关于 PCMR 技术的研究主要集中于 H_2 的纯化^[14-16],而将其用于氨分解制氢的研究较少。例如, Li 等^[17]采用共纺-共烧结的方法制备了 BZCY/Ni-BZCY 结构的 PCMR 用于 H_2 分离提纯,在 700°C 、1.5 V 外加电压下实现了约 $300 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度; Wang 等^[18]采用流延共烧法制备了 Ni-BZCY/BZCY/NiO-BZCY 对称结构的 PCMR,在温度为 650°C 时其 R_p 为 $0.26 \Omega \cdot \text{cm}^2$,在 0.8 V 外加电压下其电流密度达到 $1.9 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$; Tong 等^[19]采用流延共烧法制备出 Ni-BZCY/BZCY/Ni-BZCY 对称结构的 PCMR 用于高效提纯 H_2 ,在 300°C 、1.8 V 外加电压下其电流密度为 $1.2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。以上研究证明了 PCMR 能够实现 H_2 的快速转移,且具有优异的 H_2 分离纯化能力,但未在 NH_3 中对所制备的 PCMR 进行测试,无法探究 PCMR 用于实现氨分解制氢的可行性。Liang 等^[20]制备了 Ni-BZCY/BZCY/Ni-BZCY 结构的对称电池,在 600°C 、 NH_3 环境下测得其 R_p 为 $21.44 \Omega \cdot \text{cm}^2$;但较大的 R_p 导致质子传输受阻,无法满足通过传输 H^+ 以达到促进 NH_3 分解平衡向右移动、强化反应的目标,因此需要寻找新的方法制备 PCMR,提升其在 NH_3 中的电化学性能从而提升 H^+ 的传输能力。

为了探究 PCMR 用于分解 NH_3 制取 H_2 的可行性,提升 PCMR 的 NH_3 转化效率,需要选用合适的催化材料制备 PCMR。Ni 基材料具有良好的催化活

性以及电子导电性, 被广泛用于 SOEC 的催化剂与电极材料。与电解质相结合形成的 Ni-电解质作为电极材料可以解决电极材料与电解质热膨胀系数不匹配的问题, 并且能够有效缓解 Ni 基材料运行过程中易出现的中毒现象^[12, 21-22]。Ni 作为一种非贵金属, 具有重要的商业化价值。BZCY 是一种质子传导性优异的质子导体材料, 掺杂 Zr 有效提升了其在 H_2O 与 CO_2 中的稳定性, 掺杂 Ce 和 Y 提升了该材料的电导率^[23-26]。因此, 本研究采用 Ni-BZCY 为电极材料, BZCY 为电解质材料, 通过共压法制备出 NiO-BZCY/BZCY/NiO-BZCY 结构的 PCMR, 经还原得到 Ni-BZCY/BZCY/Ni-BZCY 结构的 PCMR, 并对其进行相关测试以及研究。

1 实验方法

1.1 粉体制备

BZCY 粉体由溶液凝胶法制备。将化学计量比的 $Ba(NO_3)_2$ 、 $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ 、 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 溶解于去离子水中, 加入无水柠檬酸(金属离子与无水柠檬酸的摩尔比为 1:1.5); 用氨水将溶液 pH 调节为 7~8, 在 80 °C 水浴锅中搅拌并加热至凝胶状, 在 300 °C 下煅烧 5 h 后得到 BZCY 前驱体粉体; 在空气气氛下以 1000 °C 煅烧 5 h, 得到 BZCY 粉体。随后将 NiO:BZCY:淀粉以质量比为 3:2:1 的比例加入球磨罐中球磨 4 h, 得到 NiO-BZCY 粉体。

1.2 膜反应器制备

称取一定质量的 BZCY 以及 NiO-BZCY 粉体, 以 NiO-BZCY、BZCY、NiO-BZCY 的顺序依次将粉体倒入直径为 13 mm 的模具中, 在 20 MPa 压力下静压 15 min, 取出; 在 1400 °C、空气气氛下烧结 5 h, 得到质地坚硬的绿色圆片。

1.3 粉体及膜反应器表征

NiO-BZCY 粉体经 H_2 、 NH_3 气氛还原后得到 Ni-BZCY 粉体, 室温下采用 X 射线衍射仪(XRD, X'Pert PRO MPD)对其进行物相分析。采用 $CuK\alpha$ 射线, 波长为 0.15416 nm, 扫描范围为 $2\theta=20^\circ\sim80^\circ$, 步进为 0.0167° 。使用扫描电子显微镜(SEM, ZEISS EV0 MA15)观察 PCMR 截面以及电极、电解质的微观形貌, 使用能谱仪(EDS)分析元素分布。

1.4 膜反应器的电化学性能测试

以 Ag 浆为集流体, Ag 丝为导线涂覆黏接于 PCMR 电极两侧, 采用陶瓷胶将膜反应器密封在氧

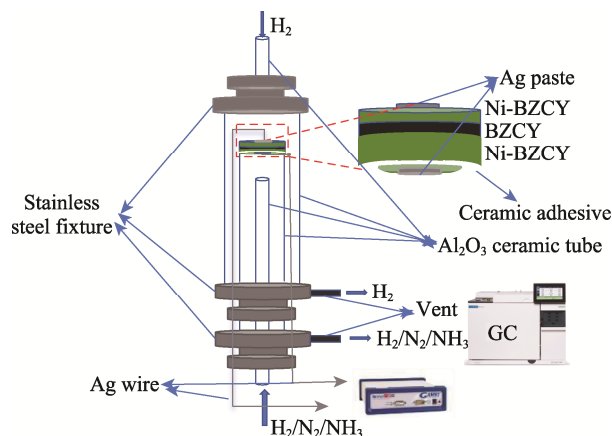


图 1 PCMR 测试装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the PCMR test setup

化铝陶瓷管一端(图 1), 确保 PCMR 两侧气体不会泄露。PCMR 催化电极有效面积为 0.20 cm^2 。将封装后的 PCMR 在 H_2 气氛下加热至 600 °C, 待 NiO-BZCY 缓慢还原为 Ni-BZCY 后, 在 300~600 °C 下进行电化学测试。为方便对比, 本实验分别在 H_2 气氛(3% H_2O , 流速为 30 mL/min)与 NH_3 气氛(NH_3 流速为 20 mL/min)下表征 PCMR 的电化学性能。采用电化学工作站(Gamry RF3000)进行线性扫描伏安(LSV)、电化学阻抗谱(EIS)以及稳定性测试, 其中 EIS 测试频率为 $10^{-1}\sim10^5\text{ Hz}$ 。

1.5 氨分解性能测试

对 PCMR 施加 0.8 V 的外加电压, 以促进 H^+ 转移, 通入 NH_3 运行一段时间后将尾气出口接入气相色谱仪(Agilent 8890)进行测试, 分析 NH_3 转化效率。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

为表征电解质粉体、电极粉体的物相组成及其在不同气氛下的稳定性, 分别对电解质 BZCY 粉体以及电极 NiO-BZCY 粉体进行了 XRD 表征。如图 2(a)所示, 在 1000 °C 空气下煅烧 5 h 的 BZCY 粉体呈钙钛矿相结构, 在 $2\theta=29^\circ$ 、 41° 、 51° 处表现出 BZCY 的(110)、(200)和(211)特征峰, 且无杂相生成^[27]。随后将粉体分别在 400 和 600 °C, 以及 NH_3 气氛下处理 4 h, BZCY 粉体未出现额外衍射峰, 表明 BZCY 粉体在 NH_3 中具有良好的稳定性, 不与其发生化学反应^[28]。图 2(b)为还原前的 NiO-BZCY 粉体以及分别在 H_2 和 NH_3 气氛下处理 4 h 后的 Ni-BZCY 粉体的 XRD 图谱。由图可知, 经 400 °C H_2 、 NH_3 气氛处理 4 h 后, NiO 被还原成 Ni, Ni-BZCY 粉体具有良好的热稳定性, 未生成氮化物。

2.2 形貌观察

图 3(a~d)为具有阳极支撑 NiO-BZCY/BZCY/NiO-BZCY 结构 PCMR 的截面、电解质和两侧电极

的 SEM 照片。在 1400 °C 下烧结 5 h 后, PCMR 两侧电极呈现连续的多孔结构, 孔径为 10~20 μm , 可以作为气体进入与逸出的通道, 有效保证气体扩散

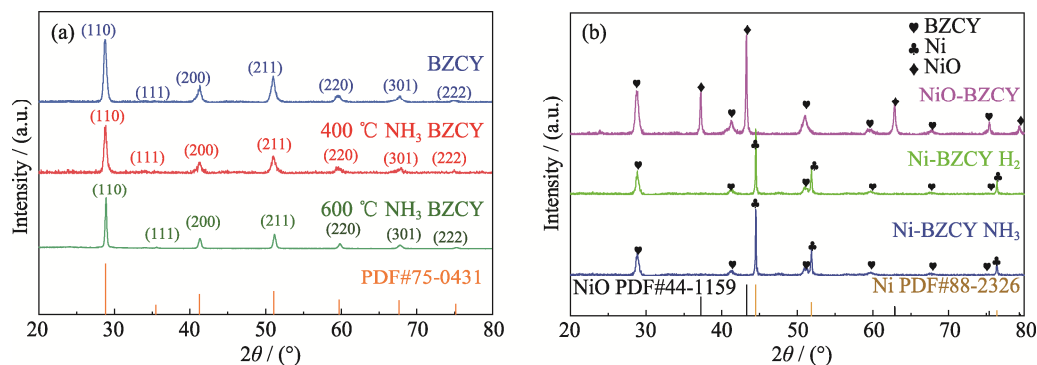


图 2 样品的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of samples

- (a) BZCY calcined at 1000 °C for 5 h in air and calcined at 400 and 600 °C for 4 h in NH_3 ;
 (b) NiO-BZCY and Ni-BZCY treated with H_2 and NH_3 for 4 h at 400 °C

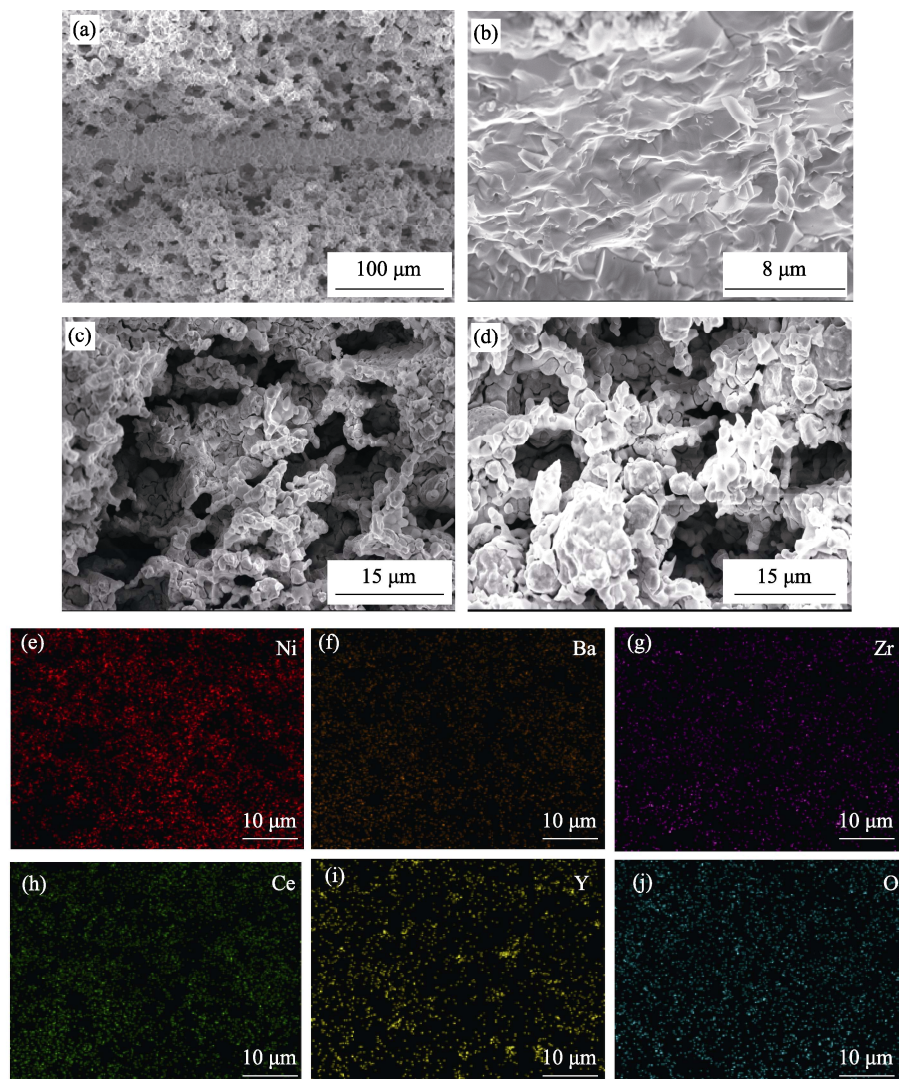


图 3 PCMR (a)截面、(b)电解质、(c, d)两侧电极的 SEM 照片和(e~j) NiO-BZCY 电极的 EDS 元素分布图

Fig. 3 SEM images of (a) cross-section, (b) electrolyte, and (c, d) electrodes on both sides of PCMR, and (e-j) EDS elemental mappings of NiO-BZCY electrode

与吸附^[29]。致密的 BZCY 电解质层厚度为 20~30 μm, 较薄的电解质层能够降低膜反应器质子传输过程中的体相传输阻抗, 有利于质子的快速转移。电极与电解质间紧密接触, 减少了界面不均匀接触对膜反应器电化学性能的影响, 为气体反应提供场所, 促进电极反应的进行^[30]。由 EDS 结果(图 3(e-j))可以看出 Ni、Ba、Zr、Ce、Y、O 元素均匀分布, 未出现团聚现象。

2.3 PCMR 电化学性能测试分析

PCMR 的电化学性能与两侧电极反应活性以及气体的扩散速率有关。因此, 本研究在 300~600 °C 范围内以及 H₂、NH₃ 气氛下分别进行 LSV 和 EIS 测试, 分析 PCMR 的电化学性能。

2.3.1 LSV 测试

图 4 为 PCMR 在不同气氛下的 LSV 测试结果。由图可知, 在不同的气体环境下 PCMR 的 LSV 曲线斜率随着温度的降低而逐渐减小。在 H₂ 气氛下, 0.8 V 电压时 600、500、400、300 °C 的电流密度分别为 1.87、1.37、0.57、0.16 A·cm⁻²。表 1 展示了部分对称型 PCMR 的电流密度, 结果表明本实验所制备的 PCMR 具有优异的性能。目前大部分对称型 PCMR 的研究均是围绕 H₂ 的分离与提纯, 为了探究其 NH₃ 分解性能, 本研究将工作气体切换为 NH₃ 并

进行测试。当切换工作气体为 NH₃ 时, 其在 600、500、400、300 °C 下的电流密度分别为 1.56、0.97、0.38、0.06 A·cm⁻², 分别为 H₂ 下电流密度的 83%、71%、67%、38%。即使在 300 °C NH₃ 中仍有电流检出, 意味着在 300 °C 下 NH₃ 能够得到分解, 这对低温下实现氨分解有着重要意义。

2.3.2 EIS 测试

图 5 显示了 PCMR 在 H₂ 与 NH₃ 气氛下 300~600 °C 的 EIS 谱图, 其中插图为局部放大图。表 2 为相应的 R_p 与欧姆阻抗(R_Ω)。结果表明, 随着温度降低, 气体扩散以及质子传输阻力逐渐增大, PCMR 在 H₂ 与 NH₃ 下的 R_p 与 R_Ω 均出现一定程度的增加。相同温度下, NH₃ 中 R_p 与 R_Ω 均大于 H₂ 中所测结果。在 600 °C 时, PCMR 在 H₂ 中的 R_p 仅为 0.11 Ω·cm², 当切换为 NH₃ 后 R_p 增大至 0.23 Ω·cm²。R_p 增大归因于 NH₃ 的不完全分解以及氢分压降低导致的低质子转移速率。当测试气体由 H₂ 转化为 NH₃ 时, R_Ω 略微增大。这归因于 NH₃ 分解是吸热反应, NH₃ 在多孔电极活性位点上分解导致反应器内局部温度降低, 从而引起 R_Ω 增大^[33]。因此, 为了提升 PCMR 在 NH₃ 中的电化学性能, 需要选用合适的催化剂以有效增强电极侧 NH₃ 的催化作用, 提升 NH₃ 分解效率。

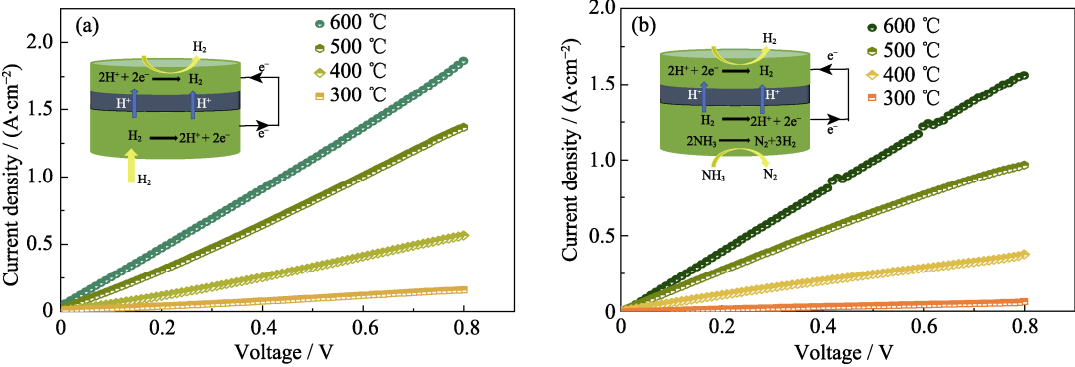
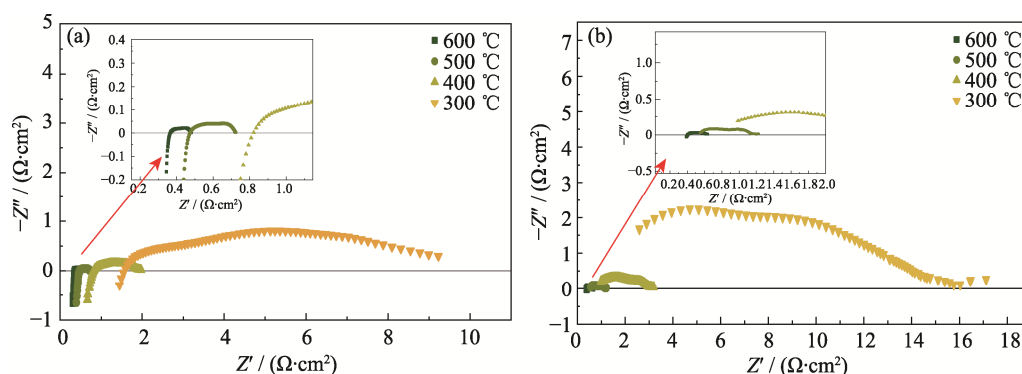


图 4 PCMR 在(a) H₂、(b) NH₃ 气氛下的 LSV 测试结果
Fig. 4 LSV results under (a) H₂ and (b) NH₃ environments for PCMR

表 1 部分对称型 PCMR 的电流密度

Table 1 Current density of partially symmetrical PCMR

Reactor structure	Temperature/°C, gas environment	Voltage/V	Current density/(A·cm ⁻²)	Ref.
Ni-BZCY/BZCY/Ni-BZCY	650, 50% H ₂ -N ₂ (measured at only 650 °C)	0.8	2.0	[18]
LSV-Ce-Pd/BZCYCu/LSV-Ce-Pd	600, H ₂ (3% H ₂ O)	1.0	0.92	[31]
Ni-BZCY/BZCY/Ni-BZCY	450, 60% H ₂ (maximum testing temperature of 450 °C)	1.0	0.53	[32]
Ni-BZCYYb/BZCYYb/Ni-BZCYYb	600, 50% H ₂ -N ₂	0.8	1.78	[30]
Ni-BZCY/BZCY/Ni-BZCY	600, H ₂ (3% H ₂ O)	0.8	1.87	This work
Ni-BZCY/BZCY/Ni-BZCY	600, NH ₃	0.8	1.56	This work

图 5 PCMR 在(a) H₂、(b) NH₃ 气氛下的 EIS 谱图Fig. 5 EIS plots under (a) H₂ and (b) NH₃ environments for PCMR表 2 PCMR 在 H₂、NH₃ 气氛下的阻抗(Ω·cm²)Table 2 Resistances under H₂ and NH₃ environments for PCMR (Ω·cm²)

Temperature/ °C	H ₂			NH ₃		
	R_{total}	R_{Ω}	R_p	R_{total}	R_{Ω}	R_p
600	0.48	0.37	0.11	0.67	0.44	0.23
500	0.72	0.47	0.25	1.28	0.61	0.67
400	1.98	0.81	1.17	3.31	1.09	2.22
300	9.23	1.54	7.69	17.31	2.80	14.51

图 6 为温度 T 与 R_p 、 R_{Ω} 以及总阻抗 R_{total} 的阿伦尼乌斯曲线。由图可知, 在 H₂ 下 R_p 与 R_{Ω} 的活化能分别为 0.27 和 0.09 eV, 在 NH₃ 下 R_p 与 R_{Ω} 的活化能分别为 0.26 和 0.11 eV。在两种气体环境下, 低温时 PCMR 的 R_p 与 R_{Ω} 均相差较大, R_p 反映了电化学反应动力学, 该值越大, 反应越难进行。随着温度的逐渐降低, R_p 逐渐增大且远大于 R_{Ω} , 由此可以推出在低温时 PCMR 的电化学性能主要由 R_p 决定^[34]。因此, 低温时质子的传输过程为 PCMR 运行的主要限速步骤, 为了提升 PCMR 的电化学性能需要减小其在低温下的质子传输阻力。

2.4 PCMR 稳定性测试

为考察 PCMR 在低温下的运行情况, 在 400 °C、0.6 V 条件下分别在 H₂、NH₃ 气氛中对其进行稳定性测试。由图 7 可以看出, 在 400 °C、H₂ 和 NH₃ 气氛下, PCMR 能够稳定运行 15 h 且电流密度未出现明显下降, 表现出较好的稳定性。

为了探究稳定性测试前后 PCMR 电化学性能的变化情况, 对比了其在 NH₃ 气氛下测试前后的 EIS 谱图。由图 8 可知, 经过稳定测试后, PCMR 的 R_p 与 R_{total} 均出现一定程度的增大, 但图 2(b)所示的 XRD 分析结果表明在 400 °C 下 Ni-BZCY 可以在 NH₃ 气氛下稳定存在, 没有生成氮化物。

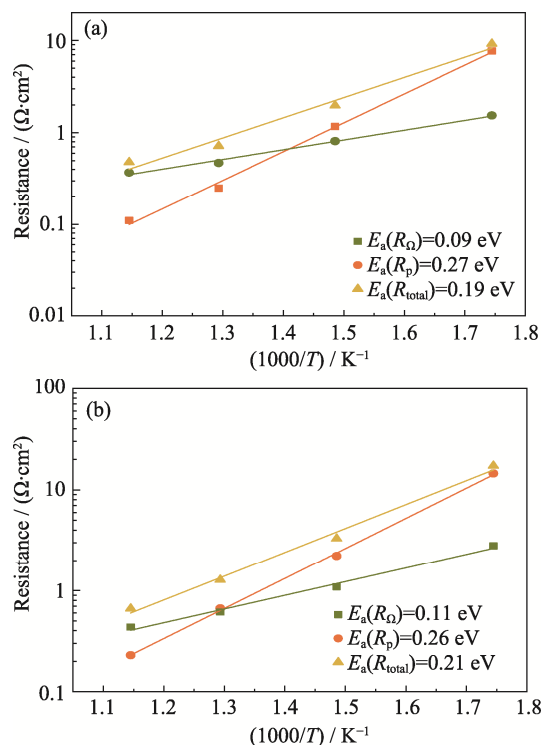
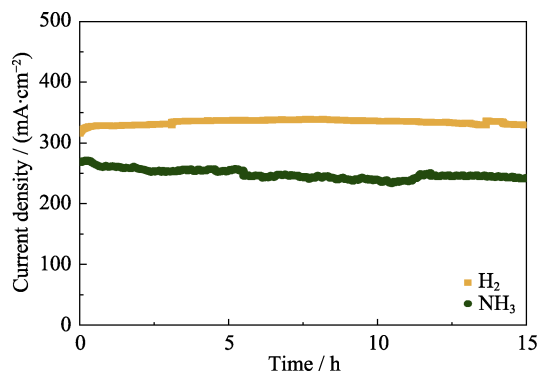
图 6 PCMR 在(a) H₂和(b) NH₃ 气氛下温度与 R_p 、 R_{Ω} 以及 R_{total} 的阿伦尼乌斯曲线Fig. 6 Arrhenius curves of temperature vs. R_p , R_{Ω} and R_{total} of PCMR under (a) H₂ and (b) NH₃ environments

图 7 PCMR 在 400 °C、0.6 V 不同气氛下的稳定性测试

Fig. 7 Stability testing in different gas environments at 400 °C and 0.6 V for PCMR

为了探究稳定性测试后阻抗出现增长的原因, 对在 NH_3 气氛下稳定性测试前后的 PCMR 的阻抗进行弛豫时间分布(DRT)分析。由图 9 可知, 经过长期稳定性测试后, P1~P5 峰强度均出现一定程度的升高。其中, P1 峰代表质子的传输, P2 峰代表 H_2 的吸附和解离, P3 峰与阳极 NH_3 的吸附以及阴极 H_2 的解离有关, P4 峰代表 NH_3 的扩散与 H_2 的吸附, P5 代表气体的扩散与运输。各峰强度增大表明随着时间的推移, 反应器内部传输阻力逐渐增大, 从而导致了电流密度降低。P1 和 P5 峰明显高于其他三个峰, 说明限制 PCMR 性能的主要因素在于质子的传输和气体的扩散。这可以进一步为提升反应器性能提供针对性的指导意见。

2.5 氨分解性能测试

使用图 1 所示的装置测试 PCMR 的氨分解性能, 同时测试了同等条件下以 Ni-BZCY 粉体为催化剂的氨分解性能, 结果如图 10 所示。由图可知, 当以 Ni-BZCY 阳极粉体为催化剂时, 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下 NH_3 转化效率为 72%, 而本研究所制备的 PCMR 在 0.8 V 、 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下 NH_3 的分解转化效率可达到 80%, 提升了 8%; 即使当温度下降至 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 与裸催化剂

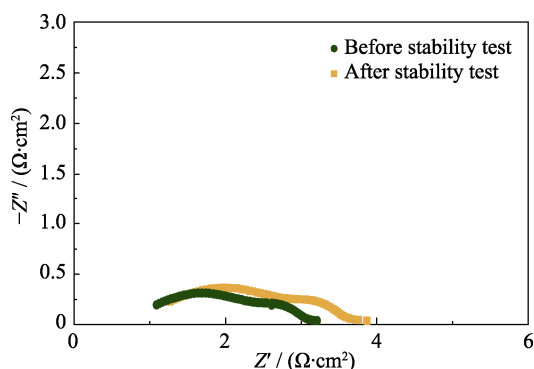


图 8 PCMR 在 NH_3 气氛下稳定性测试前后的阻抗变化
Fig. 8 Variation in impedance before and after stability testing under NH_3 environment for PCMR

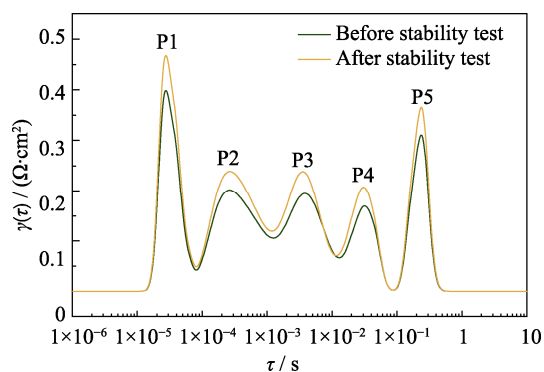


图 9 PCMR 在 NH_3 气氛下稳定性测试前后的 DRT 曲线
Fig. 9 DRT curves before and after stability testing under NH_3 environment for PCMR

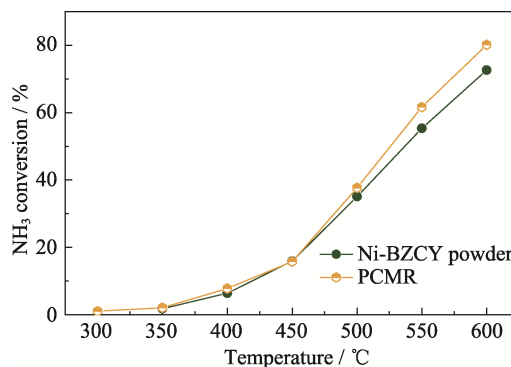


图 10 Ni-BZCY 粉体与在 0.8 V 电压下工作的 PCMR 的 NH_3 转化效率
Fig. 10 NH_3 conversion efficiency of Ni-BZCY powder and PCMR operated at 0.8 V

相比, PCMR 对 NH_3 转化效率仍能提升 0.3%。当温度下降至 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 粉体催化剂对 NH_3 零分解, 而 PCMR 在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下仍可检测出微量 H_2 , 其 NH_3 转化效率约为 1%, 这也与 LSV 测试结果相佐。

3 结论

本研究通过共压法制备了具有阳极支撑的对称结构 PCMR, 对其进行表征测试得出以下结论。

(1) 具有 Ni-BZCY/BZCY/Ni-BZCY 结构的 PCMR 在 H_2 与 NH_3 气氛下均表现出良好的电化学性能, 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 、 0.8 V 下电流密度分别为 1.87 和 $1.56\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, R_p 分别为 0.11 和 $0.23\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$, 即使在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 低温下, H_2 与 NH_3 气氛下的电流密度仍能分别达到 0.16 和 $0.06\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

(2) PCMR 在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 、 0.6 V 、 H_2 与 NH_3 环境下稳定运行 15 h , 性能未出现明显衰减, 表现出较好的稳定性。

(3) 在 0.8 V 外加电压下, PCMR 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下实现了 80% 的 NH_3 分解转化效率, 温度降至 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 低温时, 仍能实现约 1% 的 NH_3 分解转化效率, 在 $300\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 其转化效率相比催化材料均有提升。

本实验采用 PCMR 实现了中低温下 NH_3 分解制 H_2 , 证明其能在一定程度降低氨分解的反应温度, 有望为氨分解低温化提供新的研究方向。

参考文献:

- [1] SADEQ A M, HOMOD R Z, HUSSEIN A K, *et al.* Hydrogen energy systems: technologies, trends, and future prospects. *Science of the Total Environment*, 2024, **939**: 173622.
- [2] YUE M L, LAMBERT H, PAHON E, *et al.* Hydrogen energy systems: a critical review of technologies, applications, trends and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, **146**: 111180.

- [3] AGYEKUM E B, ODOI-YORKE F, ABBEY A A, *et al.* A review of the trends, evolution, and future research prospects of hydrogen fuel cells—a focus on vehicles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, **72**: 918.
- [4] LI N, ZHANG C, LI D, *et al.* Review of reactor systems for hydrogen production via ammonia decomposition. *Chemical Engineering Journal*, 2024, **495**: 153125.
- [5] ZAINAL N A, ZULKIFLI N W M, GULZAR M, *et al.* A review on the chemistry, production, and technological potential of bio-based lubricants. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, **82**: 80.
- [6] LIANG D T, FENG C, XU L, *et al.* Promotion effects of different methods in CO_x-free hydrogen production from ammonia decomposition. *Catalysis Science & Technology*, 2023, **13**(12): 3614.
- [7] ZHANG X S, LIU Y T, WANG Y Y, *et al.* Self-assembled platinum-iridium alloy aerogels and their efficient electrocatalytic ammonia oxidation performance. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, **38**(5): 511.
- [8] MUKHERJEE S, DEVAGUPTAPU S V, SVIRIPA A, *et al.* Low-temperature ammonia decomposition catalysts for hydrogen generation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, **226**: 162.
- [9] LIAN M L, SU J X, HUANG H Y, *et al.* Supported Ni catalysts from Ni-Mg-Al hydrotalcite-like compounds: preparation and catalytic performance for ammonia decomposition. *Journal of Inorganic Materials*, 2025, **40**(1): 53.
- [10] SUN S C, JIANG Q Q, ZHAO D Y, *et al.* Ammonia as hydrogen carrier: advances in ammonia decomposition catalysts for promising hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, **169**: 112918.
- [11] CECHETTO V, DI FELICE L, MARTINEZ G R, *et al.* Ultra-pure hydrogen production via ammonia decomposition in a catalytic membrane reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, **47**(49): 21220.
- [12] SHEN M H, AI F J, MA H L, *et al.* Progress and prospects of reversible solid oxide fuel cell materials. *iScience*, 2021, **24**(12): 103464.
- [13] LI Y F, ZHANG W S, REN J, *et al.* Ammonia decomposition for carbon-free hydrogen production over Ni/Al-Ce catalysts: synergistic effect between Al and Ce. *Fuel*, 2024, **358**: 130176.
- [14] BUONOMENNA M G. Proton-conducting ceramic membranes for the production of hydrogen via decarbonized heat: overview and prospects. *Hydrogen*, 2023, **4**(4): 807.
- [15] WANG H N, WANG X B, MENG B, *et al.* Perovskite-based mixed protonic-electronic conducting membranes for hydrogen separation: recent status and advances. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, **60**: 297.
- [16] LI N N, ZARKADOUAS A, KYRIAKOU V. Opportunities and challenges for direct electrification of chemical processes with protonic ceramic membrane reactors. *Progress in Energy*, 2024, **6**(4): 043007.
- [17] LI F R, DUAN G X, WANG Z G, *et al.* Highly efficient recovery of hydrogen from dilute H₂-streams using BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.2}O_{3-δ}/Ni-BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.2}O_{3-δ} dual-layer hollow fiber membrane. *Separation and Purification Technology*, 2022, **287**: 120602.
- [18] WANG Q J, LUO T, TONG Y C, *et al.* Large-area protonic ceramic cells for hydrogen purification. *Separation and Purification Technology*, 2022, **295**: 121301.
- [19] TONG Y C, WANG Y, CUI C S, *et al.* Preparation and characterization of symmetrical protonic ceramic fuel cells as electrochemical hydrogen pumps. *Journal of Power Sources*, 2020, **457**: 228036.
- [20] LIANG M Z, SONG Y F, XIONG B C, *et al.* *In situ* exsolved CoFeRu alloy decorated perovskite as an anode catalyst layer for high-performance direct-ammonia protonic ceramic fuel cells. *Advanced Functional Materials*, 2024, **34**(48): 2408756.
- [21] 曹希文, 罗凌虹, 曾小军, 等. 固体氧化物燃料电池 Ni 基阳极抗积碳的研究进展. *陶瓷学报*, 2024, **45**(1): 72.
- [22] 蓝海洋, 陈星余, 张博, 等. 固体氧化物直接氨燃料电池阳极材料的研究进展. *陶瓷学报*, 2023, **44**(6): 1078.
- [23] PENG C X, ZHAO B X, MENG X, *et al.* Effect of NiO addition on the sintering and electrochemical properties of BaCe_{0.55}Zr_{0.35}Y_{0.1}O_{3-δ} proton-conducting ceramic electrolyte. *Membranes*, 2024, **14**(3): 61.
- [24] DANILOV N A, STAROSTINA I A, STAROSTIN G N, *et al.* Fundamental understanding and applications of protonic Y- and Yb-coped Ba(Ce, Zr)O₃ perovskites: state-of-the-art and perspectives. *Advanced Energy Materials*, 2023, **13**(47): 2302175.
- [25] YANG Y M, LU J C, ZHANG X Y, *et al.* Symmetry-induced modulation of proton conductivity in Y-doped Ba(Zr, Ce)O₃: insights from Raman spectroscopy. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, **12**(21): 12599.
- [26] ZHANG J H, LU X T, MAO H Y, *et al.* Effect of sintering additives on sintering behavior and conductivity of BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-δ} electrolytes. *Journal of Inorganic Materials*, 2025, **40**(1): 84.
- [27] ZHU D C, LIU Z Q, ZHU C J, *et al.* Construction of a novel BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-δ}-SnO₂ heterojunction composite electrolyte for advanced semiconductor ion fuel cells operating at lower temperature down to 350 °C. *Chemical Engineering Journal*, 2025, **505**: 159368.
- [28] HOU J, GONG J Y, BI L. Advancing cathodic electrocatalysis via an *in situ* generated dense active interlayer based on CuO₅ pyramid-structured Sm₂Ba_{1.33}Ce_{0.67}Cu₃O₉. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, **10**(30): 15949.
- [29] HOU J, DONG K, MIAO L N, *et al.* Rationally structuring proton-conducting solid oxide fuel cell anode with Ni metal catalyst and porous skeleton. *Ceramics International*, 2020, **46**(15): 24038.
- [30] ZHANG G J, CHEN T, GUO Z Z, *et al.* A 10 × 10 cm² protonic ceramic electrochemical hydrogen pump for efficient and durable hydrogen purification. *Chemical Engineering Journal*, 2024, **495**: 153521.
- [31] CHOI J, SHIN M, KIM B, *et al.* High-performance ceramic composite electrodes for electrochemical hydrogen pump using protonic ceramics. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, **42**(18): 13092.
- [32] MUSHTAQ U, WELZEL S, SHARMA R K, *et al.* Development of electrode-supported proton conducting solid oxide cells and their evaluation as electrochemical hydrogen pumps. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, **14**(34): 38938.
- [33] YUN J, XIONG G, KIM S, *et al.* Understanding direct-ammonia protonic ceramic fuel cells: high-performance in the absence of precious metal catalysts. *ACS Energy Letters*, 2024, **9**(11): 5520.
- [34] ZHOU Y C, LIU E Z, CHEN Y, *et al.* An active and robust air electrode for reversible protonic ceramic electrochemical cells. *ACS Energy Letters*, 2021, **6**(4): 1511.