

文章编号: 1000-324X(2007)06-1243-04

Ni-BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} 金属陶瓷的氢渗透性能研究

杨 静, 方曙民, 吴修胜, 陈初升, 刘 卫

(中国科学技术大学 材料科学与工程系先进功能材料与器件实验室, 合肥 230026)

摘 要: 研究了 Ni-BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ}(Ni-BCY) 金属陶瓷在 600~750°C 间的氢渗透性能. 通过对具有不同体积比的 Ni-BCY 金属陶瓷样品的测试, 发现 Ni 含量达到 25% 时就可以得到电子-质子混合导体, 而体积比为 30:70 的样品具有最高的氢渗透速率. 不同厚度样品的研究表明: 对于 Ni-BCY(40/60) 体系, 厚度在 0.6mm 左右及以上时氢的渗透以体扩散为主, 而当厚度降至 0.36mm 及以下时改为表面控制为主.

关 键 词: Ni-BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} 金属陶瓷; 体积比; 氢分离

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A

Hydrogen Permeation of Ni-BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} Cermet

YANG Jing, FANG Shu-Min, WU Xiu-Sheng, CHEN Chu-Sheng, LIU Wei

(Lab of Advanced Functional Materials and Advices, Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026, China)

Abstract: Hydrogen permeation ability of Ni-BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} (Ni-BCY) cermet with different Ni volume ratios were investigated at intermediate temperatures (600–750°C). The experimental results show that proton-electronic mixed conductors are formed when Ni volume ratio is up to 25%, and the hydrogen permeation rate reaches the highest when Ni volume ratio is 30%. The hydrogen permeation measurement results of Ni-BCY(40/60) cermet with different thicknesses indicate that the bulk diffusion controls hydrogen permeation when thicknesses of samples are above 0.6mm, however, as reducing sample thickness to 0.36mm or less hydrogen permeation is controlled by surface exchange process.

Key words: Ni-BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} cermet; volume ratio; hydrogen separation

1 引言

作为一种新的能量载体, 氢在水中大量存在, 可以通过光解水等方法制备, 其质量能量密度很高, 燃烧时产生大量的热量, 唯一的产物是无污染的水, 因此, 在世界经济快速发展及人们对能源需求不断增长的今天, 氢越来越受到重视. 在制造氢的过程中经常需要将氢从混合气体中分离出来, 由于金属陶瓷型氢分离膜有机械强度高、无需外电路、更好的透氢性能等优势, 越来越受到人们的关注^[1-6].

金属 Ni 对氢有一定的溶解度, 并对氢转化有催化作用^[6], 其熔点 (1453°C) 与许多质子导电陶瓷

的烧结温度相接近, 因此为获得透氢性能好的金属陶瓷型氢分离膜, 选取 Ni 作为电子-质子混合导体的金属相. 而 Y 掺杂的 BaCeO₃(BCY) 陶瓷作为目前导电率较高的高温质子导体^[4], 可选作陶瓷相与 Ni 复合构成金属陶瓷氢分离膜材料. 本工作研究了制备 Ni-BCY 金属陶瓷样品的厚度以及 Ni 含量对于 Ni-BCY 金属陶瓷氢渗透性能的影响, 并探讨了提高氢渗透性能的有效途径.

2 实验

BCY(BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ}) 由固相反应法制得, 将 BaCO₃(>99.9%), CeO₂(>99.9%) 和 Y₂O₃(>99.9%)

收稿日期: 2006-12-14, 收到修改稿日期: 2007-02-02

基金项目: 国家自然科学基金 (50332040, 20371045)

作者简介: 杨 静 (1981-), 女, 硕士研究生. 通讯联系人: 刘 卫. E-mail: wliu@ustc.edu.cn

粉体按比例置于适量的酒精中球磨 24h, 烘干, 在 950, 1200 和 1400°C 分别预烧 10h, 每次预烧后都再研磨一次, 制得的 BCY 粉体经 XRD 检测是纯钙钛矿相。然后, 将 BCY 粉与 Ni 粉 (99.9%) 分别按一定的 Ni 体积含量比例 (40vol%, 35vol%, 30vol%, 25vol%, 20vol%) 称取后在酒精中混合球磨 24h, 得到的混合粉末再经仔细研磨后压片成型, 得到 $\phi 20\text{mm}$ 的圆片, 再在 300MPa 下等静压压实, 于 7% H_2 含量的 $\text{N}_2\text{-H}_2$ 混合气中在 1440°C 高温下烧结 5h 得到致密金属陶瓷样品。在水银中用阿基米德法测得其相对密度 >93%。

Ni 体积含量 25% 以上的样品在室温下电学测量导通 (电阻 < 10 Ω), 表明体相中的 Ni 已形成了三维网络状结构, 可以用来进行氢渗透实验。

在本实验室自建的装置上测量氢渗透, 测量装置如图 1 所示, 测量温度为 600~750°C。氢渗透测试前, 样品表面用 600 目金相砂纸打磨光亮, 再经超声清洗处理。密封用的 Rull 玻璃环利用 502 胶水固定在氧化铝管上, 再将清洗后的样品固定在玻璃环上, 在 800°C 下保温 30min 进行封接, 然后降温到 750°C 进行氢渗透测量, 测量过程中升降温速率控制在 2°C/min 左右。为了防止升温过程中 Ni 被氧化, 吹扫气使用含 35ppm H_2 的 Ar 气, 流量为 20mL/min。进气使用 H_2 (20mL/min) 和 N_2 (80mL/min) 的混合气。混合气先通过一个置于恒温水浴中 (一般控制水浴温度为 25°C) 盛有去离子水的三口瓶, 以带入一定含量的水蒸气。然后经

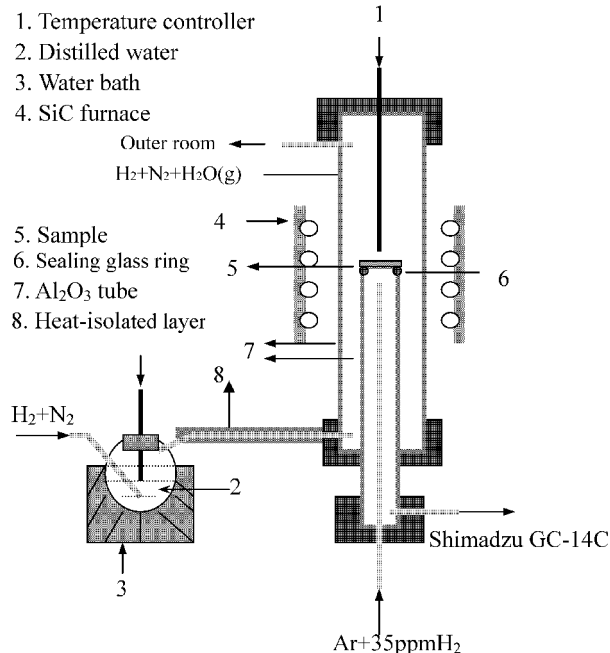


图 1 氢渗透实验装置图

Fig. 1 Equipment for hydrogen permeation

过装有加热装置的不锈钢管带再进入外气氛管中。使用气相色谱 (Shimadzu GC-14C) 测量尾气中的氮含量及通过膜渗透到尾气中的氢含量, 由检测出的氮含量可得知不完全封接导致的漏气浓度, 实验过程中封接效率均保持在 90% 以上。

实验前后的样品用 X 射线粉末衍射确定晶体相结构, 转靶 X 射线仪使用 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ (0.15418nm) 辐射。

3 结果和讨论

3.1 XRD 测试

烧结制备出的 BCY 粉体的 XRD 衍射图谱如图 2 所示。经查阅, 衍射峰与 $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ (JCPDS 822372) 的标准卡片吻合, 为正交钙钛矿结构。

实验中制备出的不同体积比的 Ni-BCY 金属陶瓷样品的 XRD 衍射分析表明: 所有体积比的样品除了 Ni 与 BCY 相的衍射峰外, 无其他杂相, 反映了 Ni-BCY 金属陶瓷双相成相良好。图 3 中给出了其中 Ni-BCY 体积比为 40/60 样品的 XRD 图谱。

3.2 Ni-BCY(40/60) 的氢渗透速率和厚度

图 4 是不同厚度下 Ni-BCY(40/60) 样品在 600~

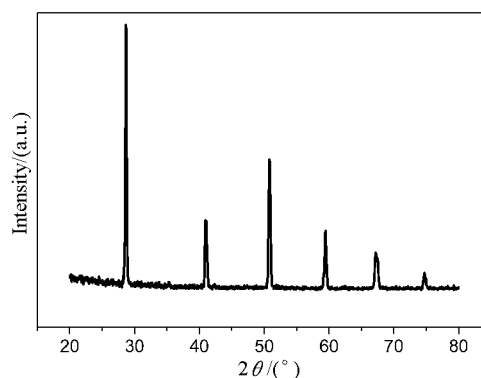


图 2 BCY 粉体的 X 射线衍射图谱

Fig. 2 XRD pattern of BCY powder

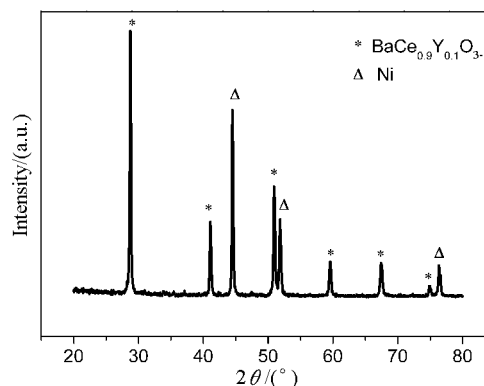


图 3 Ni-BCY(40/60) 样品的 X 射线衍射图谱

Fig. 3 XRD pattern of Ni-BCY (40/60)

750°C 温度区间氢渗透速率随温度变化的关系曲线. 由图可知, 随着厚度的不断降低, 各个温度下的氢渗透速率均有所提高. 根据所测数据计算出的活化能 E_a 分别是: 当厚度 $L=0.90\text{mm}$ 时, $E_a=48.3\text{kJ/mol}$; $L=0.59\text{mm}$ 时, $E_a=61.4\text{kJ/mol}$; $L=0.36\text{mm}$ 时, $E_a=55.3\text{kJ/mol}$; $L=0.27\text{mm}$ 时, $E_a=61.3\text{kJ/mol}$, 这与文献 [7] 中报道的氢渗透活化能量级是一致的.

氢渗透过程是受体扩散与表面过程共同影响的, 当氢渗透率 F_{H_2} 与样品厚度成反比时, 说明氢渗透主要受体扩散控制, 反之, 则主要受表面过程控制. 而氢渗透率 $F_{\text{H}_2} = \frac{J_{\text{H}_2}}{\mu_i}$, 其中 J_{H_2} 为氢渗透速率, μ_i 为测试样品两端氢气的浓度差别引起的化学势, 又 $\mu_i = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{H}_2}(l)}{P_{\text{H}_2}(h)} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{H}_2}(h)}{P_{\text{H}_2}(l)}$, 其中, R 为气体常数, T 为绝对温度, F 为法拉第常数, $P_{\text{H}_2}(h)$ 为高氢分压端的氢气分压, $P_{\text{H}_2}(l)$ 为低氢分压端的氢气分压.

基于上述公式根据实验数据计算得到的氢渗透率 F_{H_2} 依厚度关系见图 5 所示. 在厚度为 0.90、0.59mm 时, 拟合的直线经过原点, 表明样品氢渗透主要受体扩散控制; 而厚度为 0.36、0.27mm 时, 测试点明显偏离了拟合的直线, 表明这时的氢渗透过程主要受表面过程控制. 同时, 实验反映温度较低时, 表面控制的影响要大些. 因此, 要进一步提高透氢性能, 单纯通过减薄样品厚度是不够的, 还需要进行适当的表面修饰以降低表面阻挡层对氢渗透化学势的消耗.

3.3 Ni 体积分数对 Ni-BCY 金属陶瓷氢渗透速率的影响

图 6 给出了不同 Ni 体积分数样品的氢渗透速

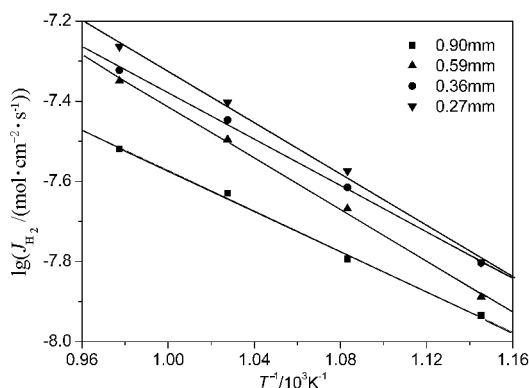


图 4 不同厚度下 Ni-BCY(40/60) 的氢渗透速率随温度变化曲线

Fig. 4 Hydrogen permeation rate of Ni-BCY (40/60) as a function of temperature with different membrane thicknesses

率和温度的关系. 测量所用样品的厚度基本相同, 水浴温度均控制在 25~27°C, 以保证测量数据可以用来进行相互比较. 实验结果表明体积比含量对透氢速率有较大影响. 其中, 以 Ni:BCY(vol%)=30:70 时氢渗透速率最大, 而体积比为 40:60 时最小, 体积比为 5:65 和 25:75 则很接近. 图 7 给出了 700°C 时不同 Ni 体积分数与 Ni-BCY 金属陶瓷氢渗透速率的关系, 可以更明显地看出这种规律.

体积比的差别对氢渗透速率的影响可以认为, 由于金属相 Ni 的电子电导远大于 BCY 的离子电导, 故 Ni-BCY 金属陶瓷氢渗透的控制因素是陶瓷透氢相, 即离子相比比例高应有利于氢的输运. 但是作为电子-质子混合导体, 金属相在金属陶瓷中又必须连通, 电子传导相比比例低则保证不了此要求, 如我们制备的 Ni-BCY 体积比为 20:80 的样品, 其室温电阻很大, 反映 Ni 的含量太小导致金属相在样品中基本不连通. 对于 Ni-BCY 体积比为 25:75

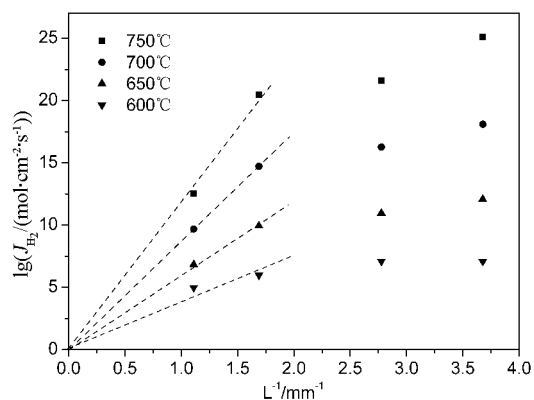


图 5 Ni-BCY(40/60) 的氢渗透率和厚度关系曲线图
Fig. 5 Hydrogen permeability of Ni-BCY (40/60) as a function of membrane thickness

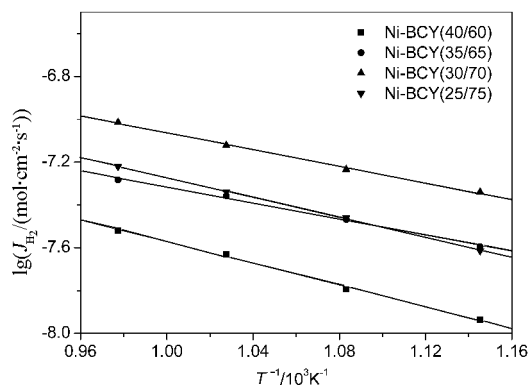


图 6 Ni、BCY 比例不同时 Ni-BCY 氢渗透速度与温度的关系曲线

Fig. 6 Hydrogen permeation rate as a function of temperature with different volume ratios of Ni to BCY, thicknesses of the samples are all about 1.0mm

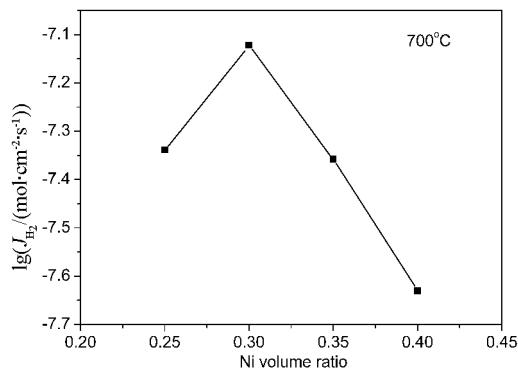


图7 Ni含量与Ni-BCY氢渗透速率关系曲线(700°C)

Fig. 7 Hydrogen permeation rate of Ni-BCY as a function of Ni volume ratio at 700°C

的样品, 金属 Ni 相虽然导通, 但其含量仍偏小, 电子电导的不足导致其氢渗透相对较小. 当体积比达到 30:70 时, 电子导电相与质子导电相配合良好, 氢渗透速率达到最大. 进一步增加金属相使体积比达到 35:65, BCY 陶瓷相比例的不足导致质子导电相不足, 氢渗透速率反而下降. 对于 40:60 体积比, BCY 相的含量更少致使样品的氢渗透速率进一步下降. 当然, 体积比因素与氢渗透的关联还会受到其他因素的影响, 如微结构的影响, 金属 Ni 相的形貌如呈线状或片状就应该比粒状的连通性要好些, 因线状或片状相易于连通, 其相对较少的 Ni 含量就具有含量稍多的粒状相相当的电子导电性; 另外, 高温时 Ni 有向表面迁移的倾向^[6], 也会造成体内金属陶瓷相的比例变化, 从而影响样品氢的渗透速率.

4 结论

1. 在 Ni-BCY(40/60) 体系中, 不同厚度样品的研究表明: 在厚度 >0.6mm 时样品氢的渗透以体扩散为主, 而厚度降至 0.36mm 及以下时, 氢的渗透则改变为以表面扩散为主.

2. 当 Ni-BCY 体积比为 30:70 时, 制备的 Ni-BCY 金属陶瓷样品的氢渗透速率达到最大.

3. 加入 Ni 制备的金属陶瓷混合导体比纯 BCY 质子导体的氢渗透速率有较大的提高, 且力学性能有改进. 在电子、质子相具有合适的体积配比下, 进一步改善样品的微结构或经过一定表面修饰, 有望进一步提高此体系的氢渗透速率.

参考文献

- [1] Siriwardane R V, Poston Jr J A, Fisher E P, et al. *Applied Surface Science*, 2000, **167** (1-2): 34-50.
- [2] Zhang G, Dorris S, Balachandran U, et al. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2002, **5** (3): J5-J7.
- [3] Balachandran U, Lee T H, Wang S, et al. *Current Status of Dense Ceramic Membranes for Hydrogen Separation*, International Technical Conference on Coal Utilization and Fuel Systems, Clearwater, FL(US), March 4-7, 2002: 1155-1165.
- [4] Zhang G, Dorris S E, Balachandran U, et al. *Solid State Ionics*, 2003, **159** (1-2): 121-134.
- [5] Zuo C D, Lee T H, Song S J, et al. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2005, **8** (12): J35-J37.
- [6] Song S J, Wachsman E D, Dorris S E, et al. *Journal of The Electrochemical Society*, 2003, **150**: A1484-A1490.
- [7] Kreuer KD, et al. *Solid State Ionics*, 1999, **125** (1-4): 285-302.