

文章编号: 1000-324X(2006)05-1141-06

SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} 及 SrCo_{0.8}Fe_{0.1}Sn_{0.1}O_{3-δ} 的热学性能 与透氧性能研究

樊传刚^{1,2}, 刘 卫¹, 左艳波¹, 邓增强¹, 黄祥贤², 陈初升¹

(1. 中国科学技术大学材料科学与工程系, 合肥 230006; 2. 安徽工业大学材料工程学院, 马鞍山 243002)

摘 要: 介绍了对 SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}、SrCo_{0.8}Fe_{0.1}Sn_{0.1}O_{3-δ} 两种透氧膜材料相组成、热学性能及氧渗透性能的研究, 发现实验中获得 SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} 透氧膜材料具有长期的相组成稳定性; 在它的 B 位进一步用 Sn 取代部分 Fe, 获得名义组成 SrCo_{0.8}Fe_{0.1}Sn_{0.1}O_{3-δ} 样品, 具有典型的双相组成特征. 与单相 SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} 相比, 双相结构 SrCo_{0.8}Fe_{0.1}Sn_{0.1}O_{3-δ} 样品的热膨胀率降低, 抗热冲击性能增加显著; 同时, 氧渗透性能也有一定程度的提高, 如 1.2mm 厚的 SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} 陶瓷膜样品在 1000°C 具有 $1.87 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 的透氧率 ($P_{\text{O}_2}(\text{h}) = 2.09 \times 10^4 \text{ Pa}$, $P_{\text{O}_2}(\text{l}) = 1.2 \times 10^3 \text{ Pa}$), 同样条件下的 SrCo_{0.8}Fe_{0.1}Sn_{0.1}O_{3-δ} 样品透氧率为 $2.49 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

关 键 词: 氧渗透; 钙钛矿结构; 陶瓷膜; 抗热冲击性能

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A

1 引言

1985 年 Teraoka 等人^[1] 研究发现, 钙钛矿结构的 La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ} 具有较为理想的离子和电子混合导电性能, 其中渗透率最高的是名义组成为 SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} (以下简称 SCF) 的透氧膜, 它在 850°C 的氧渗透率能达到 $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 量级 (采用氦气吹扫), 这也是目前所见报道渗透率最高的透氧膜材料^[2,3]. 上述实验结果引起了人们的普遍关注, 但是这一结果未被有效重复. 虽采用相同的测试方法, 不同的研究者报道 SCF 材料的透氧性能最高和最低竟相差一到两个数量级^[4,5]. 例如, H. Kruidhof et al.^[4] 报道这种材料在 900°C 的氧渗透率只有 $10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (STP) 数量级; L. Qiu et al.^[5] 报道这种材料在分离人造空气 (N₂/O₂=4/1 配气) 时, 氧渗透率只有 Teraoka et al. 报道的 1/5, 而当分离实际空气中氧时, 渗透率又降低了 5 倍, 反映材料抵抗空气中二氧化碳破坏能力较差. 其他研究者也发现该样品结构不稳定^[6]. 以上实验现象表明 SCF 体系的氧渗透和结构稳定性与其样品制备者所采用制备方法、测试条件及材料微结构有密切的联系^[1,4,5]. 我们通过优化固相反应的动力学条件, 合成出结构稳定的 SCF 透氧膜材料^[7]. 但对它进一步的研究则发现, 当 SCF 陶瓷膜氧渗透测试完毕后, 冷至室温时, 样品会出现开裂, 这将限制其在需间歇操作的实

收稿日期: 2005-09-20, 收到修改稿日期: 2005-11-16

基金项目: 国家自然科学基金 (50332040)

作者简介: 樊传刚 (1967-), 男, 博士, 副教授. E-mail: chgf@ustc.edu

际氧分离中的应用^[8]. 为了改进 SCF 材料的上述缺陷, 我们在体系 B 位 (看作 ABO_3 结构) 采用适量 Sn 取代部分 Fe, 制备出名义组成为 $SrCo_{0.8}Fe_{0.1}Sn_{0.1}O_{3-\delta}$ (以下简称 SSCF) 的陶瓷透氧膜, 使材料的抗热震性能有所提高^[8,9]. 本文将介绍对 SSCF 样品的制备、相组成、热学性能和氧渗透性能的研究; 作为比较, 同时也给出了 SCF 样品的相关性能.

2 实验

陶瓷膜所需粉体采用固相反应法获得. 其中选用分析纯 ($\geq 99\%$) 的 $SrCO_3$ 、 Co_3O_4 、 Fe_2O_3 和 SnO 作为起始原料, 分别按照 SCF 和 SSCF 的名义组成进行配料, 所配原料在玛瑙球磨罐中, 采用酒精作为分散介质, 球磨 12h; 获得的混合物在 950 和 1050°C 预烧两次, 每次升温速度为 5°C/min, 并在最高温度保温 10h 后停止加热, 样品随炉自然冷却到室温, 最后磨细并过 200 目标准筛, 获得 SCF 和 SSCF 两种陶瓷粉体. 将以上粉体在 500MPa 的单轴液压下成型为 $\phi 13\text{mm}$ 的圆片状坯体, 然后进行高温烧结; 烧结条件是 SCF 在 1400°C、SSCF 在 1250°C 的最高温度保温 10h, 平均升降温速率分别是 2 和 3°C/min. 陶瓷膜样品的实际密度采用阿基米德法测量; 用 XRD(D/MAX-rA, Japan, Cu $K\alpha$, $2\theta=10^\circ \sim 80^\circ$) 测试陶瓷膜样品的相组成; 用 SEM 分析样品的微结构 (X-650, Japan), 并用 EDS (Oxford Inca-3000) 分析 SSCF 样品微区的化学组成; 用热膨胀仪 (NETZSCH420E) 测定样品的热膨胀性能, 测定温度范围 50~985°C; 另外还模拟评价了在氧分离器操作中, 突然停止加热时, SSCF 陶瓷膜对快速冷却的抵抗能力, 实验过程是在 200~900°C 范围内, 在 SiC 加热的管式炉中, 将 SSCF 片状样品以 20°C/min 的加热和冷却速度进行 15 次冷热循环, 循环结束后用 SEM 观察样品是否出现微裂纹 (AMRAY1000B, 中科院科学仪器厂); 作为比较, SCF 样品也进行了同样实验条件的一次冷热循环. 最后在空气/氮气梯度条件下测试 SCF (1.2mm 厚) 和 SSCF (1.2 和 0.5mm 厚) 样品的透氧性能, 用 95 号玻璃 (环) 作为高温封接剂, 在设置温度 $\pm 1^\circ\text{C}$ 的 1000~700°C 范围内测其透氧性. 氧渗透测量的原理如图 1 所示: 取一圆片状的样品, 用高温封接剂封在刚玉管的一端, 形成一个密闭的腔体 (渗透池); 测量时样品的上表面暴露在空气中, 下表面 (即腔体内) 用高纯 He 吹扫以获得透氧膜两侧的氧分压差; 并将渗透过样品的氧气载带到气相色谱仪 (GC, Varion3400) 进行定量分析. 尾气流量用接在色谱仪后端的一根皂膜流量计进行测定. 高温封接时, 升温速度为 3°C/min, 封接温度通常比测试最高温度约高 50°C, 并在此温度保温 30min, 然后降到测试温度, 降温速率为 2°C/min, 封接良好的样品就可以进行氧渗透测试, 样品的氧渗透按下式计算:

$$J_{O_2} = \frac{F_t \times (C_{O_2} - C_{N_2} \times 0.209/0.791)}{A} \quad (1)$$

式中 F_t 为尾气流量, C_{O_2} 、 C_{N_2} 分别为尾气中的氧和氮的浓度, A 为样品下表面的有效透氧面积.

3 实验结果和讨论

3.1 样品相组成和微结构

实验中获得 SCF 陶瓷膜的稳定性较高, 在空气中放置 540 天后的形貌仍同新鲜样品. 图 2(b) 所示是上述样品的 XRD 图谱, 和新鲜样品 (图 2(a)) 相比, 可看出 SCF 样品长期暴

露在空气中的相组成未发生变化; 图 2(c) 为 SSCF 样品的 XRD 衍射结果, 它显示出该样品具有典型的双相组成特征, 其中主晶相为立方钙钛矿结构, 次晶相为正交钙钛矿结构.

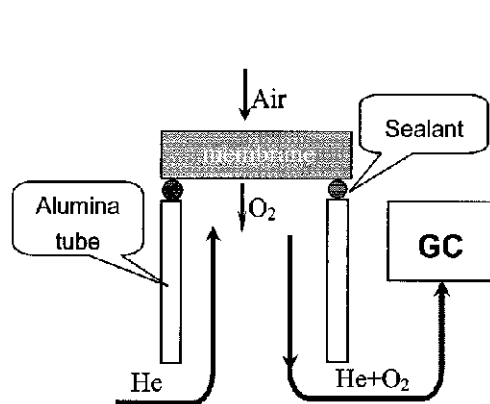


图 1 氧渗透测量原理图

Fig. 1 Schematic of oxygen-permeating measurement

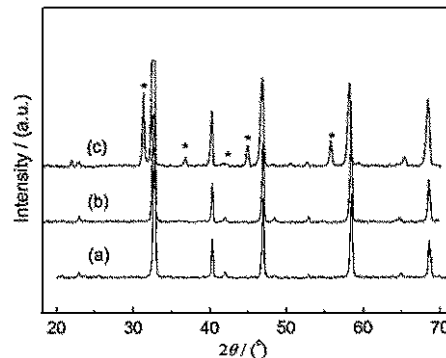


图 2 SCF 和 SSCF 样品的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of the SCF and SSCF samples
(a) Fresh SCF; (b) SCF exposed in air for 540 days; (c) Fresh SSCF

Notation* orthorhombic perovskite, and others cubic perovskite

图 3 为 SCF 和 SSCF 片状样品表面的 SEM 照片。其中图 3(a) 为 SCF 样品的 SEM 照片, 从中可以看出颗粒形貌和分布较为单一均匀; 图 3(b)、(c) 为 SSCF 样品表面的 SEM 照片, 可看出该样品具有较明显的双相组成颗粒形貌: 在颗粒大小为 $30\mu\text{m}$ 的主晶相晶界间及表面, 嵌着不连贯的小颗粒群 (灰白色葡萄串状颗粒, $<1\mu\text{m}$), 这和图 2(c) 中的 XRD 双相组成衍射特征相一致, 两种特征颗粒微区的 EDS 化学元素组成分析结果表明, 较大颗粒 (Spectrum 1) 的化学组成为 $\text{Sr}:\text{Co}:\text{Fe}:\text{Sn}=1:0.82:0.1:0.09$, 较小颗粒区 (Spectrum 2) 的化学组成为 $\text{Sr}:\text{Sn}:\text{Co}=0.93:0.88:0.12$. 结合 XRD、SEM 和 EDS 的实验结果表明, 在 SSCF 样品中存在双相组成, 其中一相为在 B 位固溶有少量 Sn 的立方钙钛矿相, 化学式可写成 $\text{Sr}_{0.99}\text{Co}_{0.81}\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.09}\text{O}_{3-\delta}$, 另一相为 A 位缺位的 $\text{Sr}_{1-y}\text{Sn}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_3$.

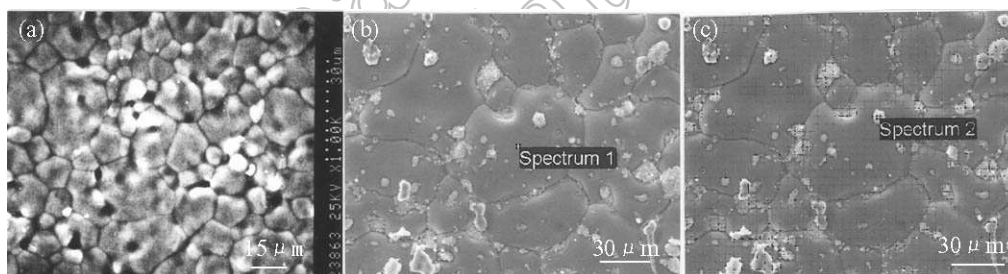


图 3 SCF 与 SSCF 样品表面的 SEM 照片

Fig. 3 Surface SEM photos of the SCF and SSCF samples

(a) SCF; (b) and (c) SSCF, in which, the spectrum1 and 2 are the element-analyzing-micro domains by EDX

3.2 样品的热膨胀与热稳定性

图 4 为 SCF 和 SSCF 样品的热膨胀曲线。从图中可以看出, 和 SCF 样品相比, SSCF 样品的热膨胀系数有所下降, 其中在 $50\sim 300^\circ\text{C}$ 区间内下降了 $0.6\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, 在 $300\sim 985^\circ\text{C}$ 区间

内下降了 $4.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, 可能和它特定的双相复合结构有关系.

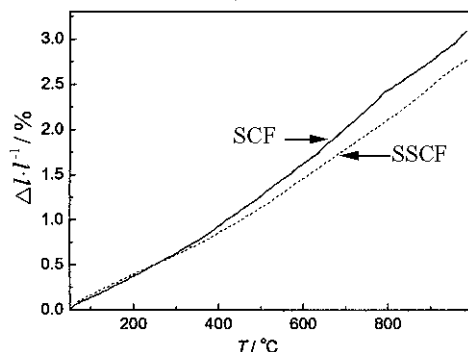


图 4 SCF 与 SSCF 样品的热膨胀曲线

Fig. 4 Thermal expansion curves of SCF and SSCF samples

经过以上两种样品快速冷热循环的实验后发现, SCF 样品经历了一次循环后, 表面就出现了裂纹, 而 SSCF 样品在热冲击 15 次后, 表面未出现裂纹. 图 5 为热冲击循环 15 次后的 SSCF 样品表面的 SEM 照片, 显示出经过多次快速冷热循环后, SSCF 样品的随机观测处仅出现少量不明显、没有扩展的微裂纹. 以上实验结果显示, 和单一相结构的 SCF 样品相比, SSCF 的抗热冲击性能明显提高, 这可能与该样品的热膨胀系数降低及双相组成的复合结构有关.

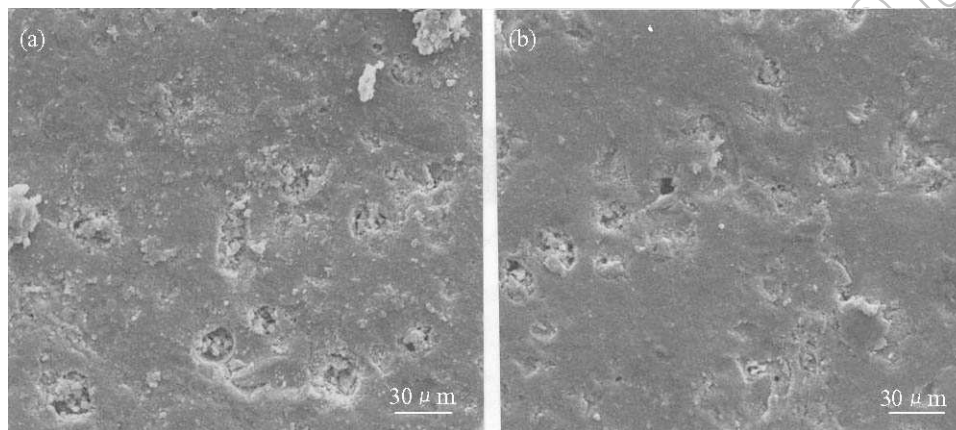


图 5 热冲击 15 次后的片状 SSCF 样品表面的 SEM 照片

Fig. 5 Surface SEM photos of the SSCF disk after 15 times of the thermal shocking

(a) 1/2 diameter and (b) 1/4 diameter from disk edge

3.3 氧渗透

在氧渗透实验中, SCF 和 SSCF 样品都表现出极高的渗透性能. 对于 SCF 样品 (1.2mm 厚), 当高氧分压端氧分压 $P_{\text{O}_2}(\text{h}) = 2.09 \times 10^4 \text{ Pa}$, 低氧分压端氧分压 $P_{\text{O}_2}(\text{l}) = 1.2 \times 10^3 \text{ Pa}$ 时, 1000°C 的渗透率为 $1.87 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$; 对于同样厚度的 SSCF 样品, 在氧分压梯度和温度不变的条件下, 该样品的氧渗透率为 $2.49 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, 当厚度减少到 0.5mm 时, SSCF 样品在 1000°C 的氧渗透率达到 $2.82 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

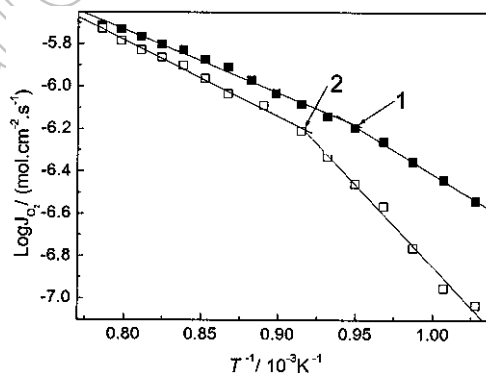


图 6 氧渗透率随温度变化的关系图

Fig. 6 Dependence of oxygen permeating rate on temperatures

1. SSCF; 2. SCF

图 6 为 SCF 和 SSCF 样品的 $\log J_{\text{O}_2} - 1000/T$ 曲线. 图中曲线 2(SCF) 在 819°C , 曲线

1(SSCF) 在 780°C 附近出现了拐点, 可以看到上述两样品的氧渗透行为在各自的拐点附近发生了质变. 在测试温度范围内, 通过计算曲线斜率, 可以得到两样品在拐点温度上下区间的表观氧渗透活化能: 对于 SCF 样品, 819°C 以上为 $(68.5\pm 2.0)\text{kJ/mol}$, 而 819°C 以下为 $(148.2\pm 8.3)\text{kJ/mol}$, 这反映 SCF 样品在 819°C 有结构上的变化, 文献 [4] 报道了该组成样品在 790°C 会发生氧空位的有序无序转变; 对于 SSCF 样品, 780°C 以上为 $(57.0\pm 1.9)\text{kJ/mol}$, 780°C 以下为 $(85.3\pm 2.4)\text{kJ/mol}$. 从以上比较中可以看出, 当 SCF 样品的 B 位进一步用 Sn 置换 Fe, 及少量 $\text{Sr}_{1-y}\text{Sn}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_3$ 在 $\text{Sr}_{0.99}\text{Co}_{0.81}\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.09}\text{O}_{3-\delta}$ 晶界的偏析, 所获得的 SSCF 样品和 SCF 相比, 氧空位的有序无序转变温度有所降低 (降低了约 40°C); 并且它的氧渗透性能也有一定程度的提高.

另外, 通过拐点温度以下表观氧渗透活化能的比较, 还可以看出: 虽然有序的氧空位结构使两样品中的氧离子迁移变得较为困难, 迁移所需的能量增加, 但是 SSCF 样品的氧离子迁移活化能, 比 SCF 样品要小得多, 这进一步显示出两相结构的 SSCF 样品对氧空位的有序无序转变的抑制作用, 从而使该透氧膜的氧渗透能力相对于 SCF 样品有较为明显的改善. 关于 Sn 影响的原因, 尚需进一步的研究来查明.

4 结论

通过对 SCF、SSCF 两种透氧膜材料相组成、热学性能及氧渗透性能的研究, 可以得出: 获得的 SCF 透氧膜材料具有长期的相组成稳定性; 进一步在 SCF 的 B 位用 Sn 取代部分 Fe, 获得的 SSCF 样品, 具有典型的双相组成特征; 和 SCF 相比, 双相结构的 SSCF 样品的热膨胀率降低, 抗热冲击性能增加; 1.2mm 厚的 SCF 陶瓷膜样品在 1000°C 具有 $1.87\times 10^{-6}\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ 的透氧率 ($P_{\text{O}_2}(\text{h})=2.09\times 10^4\text{Pa}$, $P_{\text{O}_2}(\text{l})=1.2\times 10^3\text{Pa}$), 同样条件下的 SSCF 样品透氧率可达到 $2.49\times 10^{-6}\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$.

参考文献

- [1] Teraoka Y, Zhang Hua-min, Furukawa S, *et al.* *Chem. Lett.*, 1985, 1743-1746.
- [2] 邵宗平, 熊国兴, 杨惟慎, 等 (SHAO Zong-Ping, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2001, **16** (2): 297-304.
- [3] Yang Li, Gu Xue-hong, Tan Liang, *et al.* *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, **41**: 4273-4280.
- [4] Kruidhof H, Bouwmeester H J M, Doorn R H E, *et al.* *Solid State Ionics*, 1993, **63-65**: 816-822.
- [5] Qiu L, Lee T H, Liu L-M, *et al.* *Solid State Ionics*, 1995, **76**: 321-329.
- [6] Kharton V V, Yaremchenko A A, Naumovich E N. *J. Solid State Electrochem.*, 1999, **3**: 303-319.
- [7] 樊传刚, 黄显怀, 檀杰, 等. 功能材料, 2004, **3516** (增刊): 2072-2075.
- [8] 樊传刚. 博士论文. 合肥: 中国科学技术大学, 2003.
- [9] 邓增强. 博士论文. 合肥: 中国科学技术大学, 2002.

Thermal Stability and Oxygen Separation Properties of $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ Ceramic Membranes

FAN Chuan-Gang^{1,2}, LIU Wei¹, ZUO Yan-Bo¹, DENG Zeng-Qiang¹,
HUANG Xiang-Xian², CHEN Chu-Sheng¹

(1. Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230006, China; 2. School of Materials Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China)

Abstract: The phase composition, thermal shocking resistance and the separating properties of both $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (SCF) and $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (SSCF) membranes were investigated systematically. It was found the as prepared SCF had long-term phase stability, and the SSCF had the composite feature with dual phase composition. As compared with the SCF, the SSCF had a more promoted thermal shocking resistance, which related to the decreasing of thermal expansion coefficient of it in comparison with the former. Furthermore, a permeation rate of $1.87 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ was obtained on the as-prepared SCF membrane at 1000°C and under oxygen partial pressure gradient of the $P_{\text{O}_2}(\text{h})/P_{\text{O}_2}(\text{l})=0.209\text{atm}/0.012\text{atm}$, and at the same measuring condition, the permeability was $2.49 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ for the as prepared SSCF one.

Key words oxygen permeation; perovskite structure; ceramic membrane; thermal shocking resistance