

文章编号: 1000-324X(2006)01-0199-05

混合导电体 $Y_{1-x}La_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 透氧膜的透氧性能研究

宋红章, 杨德林, 胡 婕, 郝好山, 胡 行

(郑州大学物理工程学院, 郑州大学材料物理教育部重点实验室, 郑州 450052)

摘 要: 用稳态法研究了具有类钙钛矿结构的 $Y_{1-x}La_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x=0.1$ 、 0.3 、 0.5 、 0.8 和 1.0) 致密透氧膜在 $750\sim 1000^\circ\text{C}$ 之间的透氧量. 实验发现, 透氧速率随着 La 替代 Y 的比例 x 的增加而增加; 在大约 875°C , 氧空位的有序-无序转变导致透氧率有一个突然增加. 透氧膜的两侧分别为 He 气氛和空气, 当 La 完全替代 Y 时, 厚 1.0mm 的 $LaBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 膜的透氧量达到 $1.22\mu\text{mol/s}\cdot\text{cm}^2$ ($1.64\text{ mL/min}\cdot\text{cm}^2$).

关 键 词: 类钙钛矿; 透氧膜; $Y_{1-x}La_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$; 透氧率

中图分类号: O 484 **文献标识码:** A

1 引言

自从 1985 年 Teraoka 首次报道了具有高透氧量的系列材料 $La(Sr,Ca,Ba)Co(Fe)O_{3-\delta}$ 以来^[1], 同时具有氧离子和电子混合导电性的类钙钛矿结构复合氧化物成为研究高温氧分离的热点材料, 并且由于这种混合离子和电子导体膜 (MIECM) 在空气、部分氧化甲烷、氧传感器和固体燃料电池等方面有着广泛的潜在应用, 受到科研工作者越来越多的关注. 其中, 作为膜反应器进行甲烷部分氧化生成合成气 ($CO+H_2$) 的应用被认为是最有前途的. 但是, 目前 MIECM 的透氧性能达不到工业上的实际要求, 并且 MIECM 材料的合成制备也缺乏良好的循环性. 英国帝国大学 Steele 教授指出^[2], 只有透氧量高于 $1.0\text{mL}[\text{STP}]\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ 的透氧膜材料才可能具有实际应用价值, 同时要求透氧膜材料在各种应用环境气氛下必须具备较好的结构稳定性和热化学稳定性. 因此, 不断寻找高性能的透氧膜材料仍然是十分必要的.

$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO) 是一种高温超导材料, 具有层状的钙钛矿结构, 它的氧含量会随着温度的升高或环境气氛中氧分压的降低而减少, 在这个氧含量 δ 从 0 变化到 1 的过程中, YBCO 从正交相变到四方相, 但它的钙钛矿结构框架保持不变^[3]. 正是由于这种氧特性, YBCO 已经作为空气分离纯化分子筛、氧传感器和透氧膜等而广泛研究^[4~7]. YBCO 混合导体膜的透氧率在 900°C 大约为 $3.36\mu\text{mol/s}\cdot\text{cm}^2$, 是比较低的. 研究表明, 元素掺杂替代可以提高 MIECM 的透氧量和结构稳定性, 并取得了很多好的成果^[8~10]. 我们选择用 La 元素部分或完全替代 Y 元素的方法研究 $Y_{1-x}La_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 的氧渗透性能, 因为 La 与 Y 是同族元素, La 的离子半径 1.18\AA 接近于 Y 的离子半径 1.015\AA , 并且 La 在 YBCO 中的固溶度 x 达到 1 (即完全替代)^[11].

收稿日期: 2004-12-13, 收到修改稿日期: 2005-02-23

基金项目: 河南省教育厅基础研究项目 (2004601061)

作者简介: 宋红章 (1979-), 男, 硕士研究生. 通讯联系人: 杨德林. E-mail: dlyang@zzu.edu.cn

本文介绍 La 替代 Y 对 $Y_{1-x}La_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 膜的透氧性能的影响.

2 实验

$Y_{1-x}La_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x=0.1, 0.3, 0.5, 0.8$ 和 1.0) 样品用固体直接反应法制备. 以 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 $BaCO_3$ 和 CuO 粉料为原料, 按 $Y:La:Ba:Cu = (1-x):x:2:3$ 的比例正确称量后, 初步混合. 再反复研磨直至充分均匀, 并用粉末压片机在高压下压片. 为了保证样品的致密性, 所有的样品均在空气气氛程控高温炉中重复烧结两次. 制备的五种样品均作 XRD 相分析.

厚度在 $1.0\sim 2.0\text{mm}$ 的致密 $Y_{1-x}La_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x=0.1, 0.3, 0.5, 0.8$ 和 1.0) 膜透氧率是用稳态法 (色谱分析法) 测量的, 实验的高温气体渗透装置的示意图如参考文献 [6], 测量时密封膜的两侧分别为静态空气和流动氮气, 氮气的流速为 40mL/min .

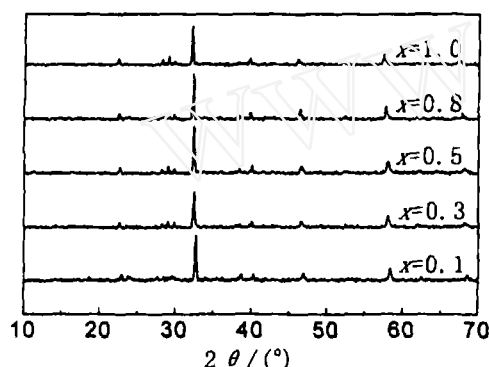


图 1 $Y_{1-x}La_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of $Y_{1-x}La_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ samples

一般来说, 氧通过透氧膜的传输渗透可用两个过程描述: 一是环境气氛与膜表面的交换过程, 二是氧离子在膜体内的扩散过程. 理论上氧渗透速率可用下面的公式 (1) 表示 [12]:

$$J_{O_2} = \frac{\sigma_{amb}}{4Fd} (E - \eta) \quad (1)$$

其中 d 为膜厚度, η 为表面交换驱动力, σ_{amb} 为电导率, E 为氧渗透驱动力, F 为法拉第常数. 如果表面反应比体扩散快的多, 则式 (1) 中的 η 可以忽略, 这时体扩散是起控制作用, 透氧率可以表示为 [13]:

$$J_{O_2} = \frac{1}{16F^2} \frac{RT\sigma_e\sigma_o}{(\sigma_e + \sigma_o)d} \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (2)$$

其中, σ_e 为电子的电导率, σ_o 为氧离子的电导率, T 为绝对温度, R 为普适气体常数, p_1 为高氧分压, p_2 为低氧分压. 在钙钛矿结构的 MIECM 中, 氧离子的电导率又可用式 (3) 表示 [14]:

$$\sigma_o T = A \exp(-E_a/RT) \quad (3)$$

其中 A 为常数, E_a 为活化能, 把式 (3) 带入式 (2), 并把两边取自然对数可得:

$$\ln(J_{O_2}) = -E_a/RT + C \quad (4)$$

3 结果和讨论

样品的 XRD 相分析如图 1 所示, $Y_{1-x}La_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x=0.1, 0.3, 0.5, 0.8$ 和 1.0) 样品的主相都是 R_e-123 (R_e 为稀土金属) 相, 除了 $x=0.1$ 外, 其余的样品都有 $Ba_2Cu_3O_{5-\delta}$ 杂相. 另外, $x=1.0$ 时, 还有杂相 La_2O_3 和 $La_2BaCu_3O_{7-\delta}$, 这可能是由于 $La-123$ 样品的制备比较困难, 制备条件比较苛刻, 在空气气氛中不能制备出纯相的样品 [11].

式中的 C 当测试条件不发生变化时为常数。

不同厚度的 $Y_{1-x}La_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x=0.1$ 、 0.3 、 0.5 、 0.8 和 1.0) 五种膜在空气 / 氮气氧梯度下的透氧率分别如图 2 中的 (a)、(b)、(c)、(d) 和 (e) 所示, 按照式 (4) 图中的曲线斜率正比于活化能 E_a 。虽然这五种样品的透氧率曲线变化趋势不是完全相同, 但是它们的大致变化规律是一致的。首先, 不同厚度且不同替代比例的膜在 $850\sim 900^\circ\text{C}$ 之间的透氧率都有一个突变, 意味着氧通过膜的渗透机制发生改变, 这个现象与 Kruidhof 和 Y.Zeng 的研究结果一致^[15,16], 他们分别在 $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ 膜和 $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$ 膜发现这种转变温度的存在, 并把这种现象归因于氧空位的有序-无序转变。

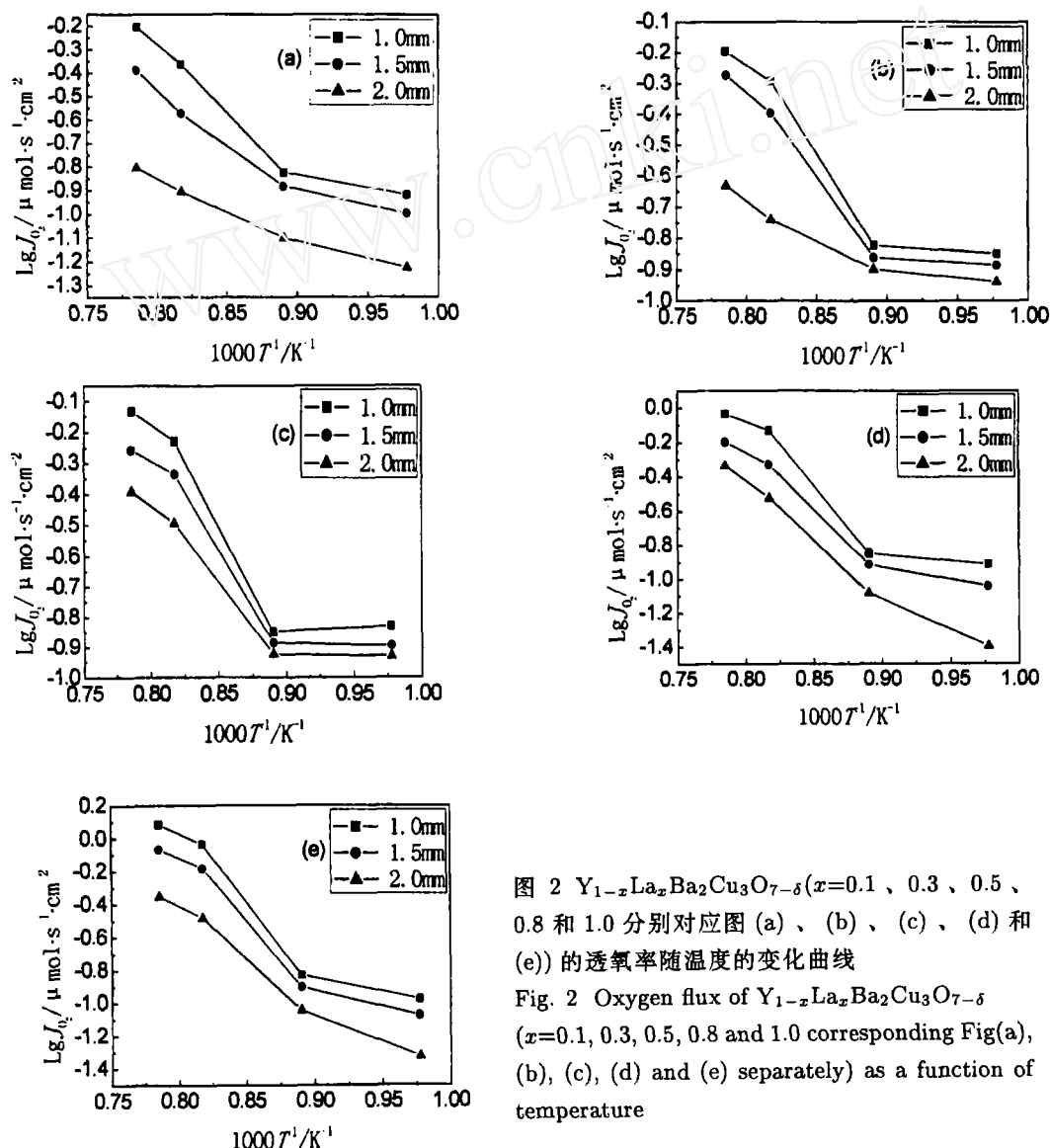


图 2 $Y_{1-x}La_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x=0.1$ 、 0.3 、 0.5 、 0.8 和 1.0 分别对应图 (a)、(b)、(c)、(d) 和 (e)) 的透氧率随温度的变化曲线

Fig. 2 Oxygen flux of $Y_{1-x}La_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x=0.1, 0.3, 0.5, 0.8$ and 1.0 corresponding Fig(a), (b), (c), (d) and (e) separately) as a function of temperature

其次, 从图 2 中可以发现, 当膜较厚时 (2.0mm), 透氧率曲线接近于直线, 说明体扩散是起主要作用; 但随着膜厚度的减少, 曲线明显偏离直线, 说明式 (1) 中的 η 不能再被忽略,

这时表面反应和体扩散共同起作用.

如果整个渗透过程是体扩散起控制作用, 按照式 (2) 透氧率 J_{O_2} 应该正比于 $1/d$. 我们以 $x=1.0$ 的样品为例, 作出了同在 1000°C 下的 $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 膜的透氧率随 $1/d$ 的变化曲线, 如图 3 所示, 可以看出, 当膜厚度大于 1.75mm 的变化曲线为直线, 表明是体扩散起主要作用; 然后随着膜厚度的减少, 开始偏离直线, 并且厚度越薄透氧率变化越少, 意味着表面反应过程在薄膜中起着重要作用.

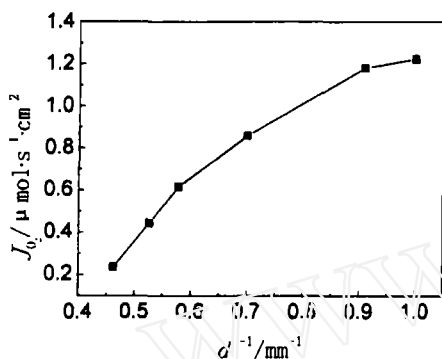


图 3 1000°C 时 $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 膜的透氧率随厚度的变化曲线

Fig. 3 Relation between J_{O_2} and $1/d$ of $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ membrane at 1000°C

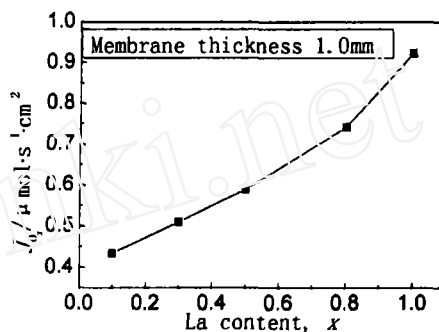


图 4 $\text{Y}_{1-x}\text{La}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 的透氧率随 La 替代比例的变化曲线

Fig. 4 Oxygen flux of $\text{Y}_{1-x}\text{La}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ as a function of La content

实验中我们发现有些厚度很薄的膜在 850°C 下的透氧率甚至比 750°C 的还要低 (如图 2(c) 中厚 1mm 的膜). 按照 YBCO 的暂态热重分析, 由于可能在 780°C 发生正交相-四方相的转变, 在 850°C 下的氧脱附速率比 750°C 下的要低^[17]. 考虑到 $\text{Y}_{1-x}\text{La}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 与 YBCO 的结构和性质均具有相似性, 这种氧脱附速率的异常可能是上述现象的原因.

为了直观地看出高温下 La 替代比例 x 对 $\text{Y}_{1-x}\text{La}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 的透氧率的影响, 我们作了在 950°C 下同是 1.0mm 厚的不同样品的透氧率随 La 含量 x 的变化曲线, 如图 4 所示. 从图中可以看出, 随着 La 替代比例的增加, 样品的透氧性能得到提高, 透氧率随着 x 的增加而增高. 一方面可能是由于 La 的离子半径比 Y 的大, 导致样品的晶格常数 c 、自由晶胞体积及金属-氧的平均键能都增大, 相应地, 氧离子传输活化能降低, 表面交换系数 k 和氧离子电导率增加^[18~20,14]. 参照透氧率理论公式 (1) 和 (2), 透氧率亦增高. 另一方面, 中子衍射表明 YBCO 材料在高温下的氧脱附是由于 CuO 链的 O 的不稳定性造成的, 而晶格常数 c 的增加又加剧了这种不稳定性, 使氧的脱附更容易.

$\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($x=1.0$) 膜的透氧率在 950 和 1000°C 分别达到 0.92 、 $1.22\mu\text{mol/s}\cdot\text{cm}^2$, 在已报道的钙钛矿型透氧膜中, 这样的透氧率是较高的.

4 结论

用稳态渗透法测量了 $\text{Y}_{1-x}\text{La}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($x=0.1$ 、 0.3 、 0.5 、 0.8 和 1.0) 五种透氧膜在高温下的透氧性能. 实验结果表明, $\text{Y}_{1-x}\text{La}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 膜的透氧率随着温度的升高或者膜厚度的减小而增大, 并在 875°C 左右有一个突变; 当温度和膜厚度相同时, $\text{Y}_{1-x}\text{La}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

膜的透氧率随着 La 替代比例 x 的增加而增大.

参考文献

- [1] Teraoka Y, Zhang H M, Furukawa S, *et al.* *Chem. Lett.*, 1985, 1743-1746.
- [2] Steele B C H. *Solid State Ionics*, 1995, **75**: 157-165.
- [3] 周午纵, 梁维耀. 《高温超导基础研究》. 上海: 上海科技出版社, 1999. 33-35.
- [4] 高之爽, 杨德林, 王振峰, 等. 2002 年材料科学与工程新进展. 北京: 冶金工业出版社, 2003. 300-312.
- [5] Hu Xing, Zhu Zhili, Guo Lanjing, *et al.* *Sensors and Actuators B*, 2004, **99**: 310.
- [6] Yang Delin, Lu Hongxia, Song Hongzhang, *et al.* *J. Membr. Sci.*, 2004, **233**: 45-50.
- [7] Chen C S, Ran S, Liu W, *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed*, 2001, **40**: 784-786.
- [8] Tong Jianhua, Yang Weishen, Zhu Baichun, *et al.* *J. Membr. Sci.*, 2002, **203**: 175-189.
- [9] Shao Zhongping, Yang Weishen, Cong You, *et al.* *J. Membr. Sci.*, 2000, **172**: 177-188.
- [10] 樊传刚, 刘卫, 江国顺 (FAN Chuan-Gang, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, **19** (1): 121-126.
- [11] Skakle J M S. *Materials Sciences and Engineering*, 1998, **123**: 1-40.
- [12] Chen Chu-sheng, Zhang Zhan-ping, Jiang Guo-sun, *et al.* *Chem. Mater.*, 2001, **13**: 2797-2800.
- [13] Aasland E, Targen I L, Wiik K, *et al.* *Solid State Ionics*, 2000, **135**: 713-717.
- [14] Kilner J A, Brook R J. *Solid State Ionics*, 1982, **6**: 237-252.
- [15] Kruidhof H, Bouwmeester H J M, Doorn R H E, *et al.* *Solid State Ionics*, 1993, **63-65**: 816-822.
- [16] Zeng Y, Lin Y S, Swartz S L. *J. Membr. Sci.*, 1998, **150**: 87-98.
- [17] 宋红章, 杨德林, 卢红霞, 等. 《低温与超导》, 2003, **31** (4): 34-38.
- [18] Cook R L, Macduff R C, Sammells A F. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, **137**: 3309-3310.
- [19] Cook R L, Sammells A F. *Solid State Ionics*, 1991, **45**: 311-321.
- [20] Kilner J A, De Souza R A, Fullarton I C. *Solid State Ionics*, 1996, **86-88**: 703-709.

Oxygen Permeability of Mixed Ionic and Electronic Conductivity

$Y_{1-x}La_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Membranes

SONG Hong-Zhang, YANG De-Lin, HU Jie, HAO Hao-Shan, HU Xing

(School of Physical Engineering, Material Physics Key Laboratory of Ministry of Education, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: Oxygen permeation fluxes through dense perovskite-related type $Y_{1-x}La_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x=0.1, 0.3, 0.5, 0.8$ and 1.0) membranes were investigated by the steady state permeation method in a temperature range from 750°C to 1000°C . Oxygen permeation flux increases with the increase in La element substitution proportions, and increases sharply at about 875°C due to an order-disorder transition of the oxygen vacancies in the membrane. oxygen flux of $LaBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x=1.0$) membrane with thickness 1.0mm reaches $1.22\text{ }\mu\text{mol/s}\cdot\text{cm}^2$ ($1.64\text{ mL/min}\cdot\text{cm}^2$) under air/He gradients at 1000°C .

Key words perovskite-related type; oxygen permeation membrane; $Y_{1-x}La_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$; oxygen flux