

文章编号: 1000-324X(2004)01-0121-06

$\text{La}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{3-\delta}$ 透氧膜材料的微结构与氧分离性能研究

樊传刚, 刘卫, 江国顺, 宋春林, 陈初升

(中国科学技术大学材料科学与工程系, 合肥 230026)

摘 要: 采用固相法制备了 $\text{La}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15$) 片状陶瓷膜, 用稳态法测试了不同成分制备样品的透氧性能, 并利用 XRD 和 SEM 手段分析研究了样品的相结构和晶粒形貌及它们对材料性能的影响. 研究表明: 固相法较难合成 $x=0$ 的纯钙钛矿相, 可用改进的 Pechini 法合成, 另 B 位 Zr 的替代有利于去除材料中非钙钛矿杂相; $x=0.1$ 的样品中有少量 BaZrO_3 析出, 并导致晶粒细化 ($1\sim 2\mu\text{m}$), 而这种微结构状态稳定且不受高温长时间退火和氧分压梯度的影响. 晶粒细化样品的力学性能和氧渗透性能均有较大提高, $x=0.1$ 的样品较 $x=0$ 样品的氧渗透性能提高了一个数量级. 在 1010°C , 样品厚 1.2mm 时体系的透氧率达到 $4.6\times 10^{-7}\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$.

关键词: 钙钛矿; 透氧膜; 固溶体; 第二相析出

中图分类号: TQ 174 **文献标识码:** A

1 引言

混合导体钙钛矿结构钴酸镧体系制备的致密陶瓷氧分离膜, 在 A、B 位掺杂后可使其氧分离性能发生较大变化^[1~4]. 这主要是因为 A 位掺杂二价碱土金属离子后增加了体系中的氧空位浓度, B 位掺杂过渡金属离子产生混合价态, 它们的协同作用可使体系的离子电导和电子电导均得到改善, 进而有利于在氧分压梯度和无外加电路条件下的氧离子传输. 上述 A、B 位掺杂的钴酸镧体系的氧渗透量相对于 YSZ (钇稳定的立方 ZrO_2) 体系提高了 $1\sim 2$ 个数量级, 在中高温氧分离、膜反应器和氧化物燃料电池等方面有重要的应用前景^[1~5]. 但实验发现: 随着 A 位掺杂量的提高, 立方钙钛矿相晶粒在氧渗透过程中的生长速度明显加快, 使膜结构抵抗 air/helium 或 air/(H_2 、 CH_4 、 CO) 梯度的能力和抵抗热应力的能力变差^[5~8]. 所以, 控制这类材料在操作温度条件下的晶粒生长是应用该类材料必须解决的问题之一. 我们知道采用固溶体的特殊结构和第二相在基体材料晶界偏析等措施抑制材料的晶粒生长已成功应用在中高温结构陶瓷中^[9,10], 但对中高温条件下工作的功能陶瓷, 如用于中高温燃料电池及其它电化学设施的陶瓷元件等, 有意识地去控制晶粒生长的研究还未见报道. Yang Li 等曾用 9% 的 ZrO_2 掺入在 $\text{SrCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ 中使膜材料在氧分压梯度条件下的化学稳定性和机械稳定性显著提高^[11]. $\text{La}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 是一种较理想的可在强还原性条件下应用的透氧膜材料, 其湿化学法制备的片状陶瓷膜曾在膜反应器实验条件下运行了 850h^[5,12]. 但此材料经氧渗透后, 样品暴露在空气一端的晶粒会长大而不利于膜

收稿日期: 2003-01-16, 收到修改稿日期: 2003-03-31

基金项目: 国家自然科学基金 (50225208)

作者简介: 樊传刚 (1967-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 刘卫. E-mail: wliu@ustc.edu.cn.

反应器的长期稳定性^[5]. 为了进一步改善 $\text{La}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LBCF) 钙钛矿体系的性能, 本文在 B 位加入 Zr 元素, 希望通过高掺杂引入第二相偏析制备出具有一定微结构的 $\text{La}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{3-\delta}$ (LBCFZ) 稳定体系. 文中我们对该体系的制备, 固溶体结构和 Zr 的固溶度, 第二相析出, 及微结构对材料透氧性能、力学性能的影响进行了较为深入的研究.

2 实验

按照 $\text{La}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15$) 的化学计量比进行配料, 起始原料分别是 BaCO_3 、 La_2O_3 、 Co_2O_3 、 Fe_2O_3 和 ZrO_2 (以上原料均为分析纯). 称取前将原料在 120°C 烘干 24h. 配料后用酒精做分散溶剂, 用玛瑙球磨 30h, 然后分别在 950 、 1050°C 预烧 20h, 在玛瑙研钵中研磨 1h (加入酒精) 获得制备陶瓷膜所需粉体, 其中 $x=0$ 的样品在 1050°C 预烧两次. 除用固相反应法合成以上系列粉体外, 还用柠檬酸盐热解法合成了 $x=0$ 的粉体: 按照它的化学计量比分别称取 La_2O_3 、 Co_2O_3 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (均为分析纯). 其中 La_2O_3 和 Co_2O_3 用浓硝酸溶解; 然后再将 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 溶解于去离子水中; 将以上两种溶液混合搅拌一定时间后加入柠檬酸和适量的乙二醇, 使得柠檬酸: 总金属离子 (摩尔比) = 1.5:1, 并用氨水调节到溶液呈弱酸性. 将混合溶液在 80°C 恒温加热搅拌, 随着水分的不断蒸发, 得到一种粘稠状物质. 将其在 150°C 下预处理初步分解, 然后在 900°C 下焙烧 5h 即得到 $x=0$ 的粉体. 将以上两种方法制备的五种粉末分别加入 1% 左右的 PVA (水溶液), 充分搅拌后在 350MPa 的单轴压力下成型, 然后在高温炉内烧结成厚度 1.2mm 的圆片状和 $2\text{mm} \times 4\text{mm} \times 40\text{mm}$ 的条状陶瓷膜, 升降温速率均为 $1^\circ\text{C}/\text{min}$, 具体烧结条件见表 1. 所制圆片状样品用于表征氧渗透性能, 条状样品用于测试力学强度.

用 XRD (D/MaxrA, Japan, $2\theta=10\sim70^\circ$) 分析样品氧渗透前后的相组成变化; 用 SEM (Hitachix-650) 观察样品氧渗透前后的微结构形貌变化; 并用几何测量法测出样品的实际密度 (见表 1); 用三点弯曲法测试样品的抗弯强度 (岛津万能力学强度测试仪).

表 1 不同组成的 $\text{La}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{3-\delta}$ 样品的制备条件

Table 1 Preparing conditions for as-prepared samples with $\text{La}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{3-\delta}$ compositions

| x | $T_{\text{sintering}}/^\circ\text{C}$ | Density _{real} / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ | Grain size/ μm |
|------|---------------------------------------|---|---------------------------|
| 0 | 1200 | 5.3 | 20 |
| 0* | 1200 | 5.5 | 1~2 |
| 0.05 | 1200 | 5.7 | 30 |
| 0.1 | 1220 | 5.0 | 1~2 |
| 0.15 | 1200 | 5.6 | 15 |

Notation: The * represents the preparation by pechini method, and the others by solid reaction method

样品的氧分离性能采用稳态法测量, 具体的测量原理和方法参见文献 [8]. 本实验用 95 料玻璃环作为封接材料. 封接时先将样品通过玻璃环固定在刚玉陶瓷管上, 然后从室温加热到 1040°C , 并保温 30min 将玻璃环融化, 使膜片分为内外两侧, 再以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 降温到 1010°C . 样品外侧暴露在热空气中, 内侧通入高纯氮气将渗透过来的氧气载带进气相色谱 (Varion3400) 检测经致密陶瓷膜分离的氧气浓度, 在 $1010\sim910^\circ\text{C}$ 范围内测量其透氧性. 所有测试样品使

用的吹扫氦气流量及封接效率见表 2. 氧渗透量由下式计算:

$$j_{\text{O}_2} = \frac{F \cdot c_{\text{O}_2}}{A}$$

式中: F 为氦气流量, c_{O_2} 为经校正后的色谱测得的氧浓度, A 为样品氦气吹扫面的有效透氧面积.

表 2 不同组成 $\text{La}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{3-\delta}$ 样品氧渗透实验控制条件
Table 2 Manipulating conditions for oxygen permeation on as-prepared samples of $\text{La}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{3-\delta}$ compositions

| x | $T/^\circ\text{C}$ | $F_{\text{helium}}/\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ | Thickness/mm | Sealing efficiency* |
|------|--------------------|---|--------------|---------------------|
| 0 | 1010~910 | 15 | 1.78 | 97 |
| 0.05 | 1010~910 | 21 | 1.2 | 80 |
| 0.1 | 1010~910 | 27 | 1.24 | 93 |
| 0.15 | 1010~910 | 15 | 1.2 | 37 |

Notation: The * represents the percentage of the contents for the permeated oxygen to the total oxygen

3 实验结果与讨论

3.1 物相结构

图 1 的 XRD 结果显示 LBCFZ 的成相情况, 其中用固相法制备的 $x=0$ 的样品有杂相存在, 用湿化学法合成的 $x=0$ 、以及 $x=0.05$ 和 $x=0.15$ 的固相法样品都能形成单一钙钛矿相; $x=0.1$ 的样品除形成明显钙钛矿相外, 还有少量的 BaZrO_3 (BZ) 相存在 (图中已用 “*” 标出). 图 1 反映出 B 位 Zr 的部分固溶有利于该体系形成单一钙钛矿相. 而第二相析出则有利于晶粒细化 (见图 2).

3.2 晶粒大小和力学性能

图 2 是 LBCFZ 体系的 SEM 照片, 从中可看出不同样品及不同条件下的微结构形貌. 图 2(a) 显示出 $x=0$ 的固相法样品在 1200°C 烧结后晶粒排的致密, 尺寸较大不均匀, 约为 $20\mu\text{m}$ 左右; 图 2(b) 显示出在相同温度烧结的湿化学法样品的晶粒小, 为 $1\sim 2\mu\text{m}$, 但样品不致密, 有孔洞存在; 文献 [5] 报道的用相同湿化学方法制备的致密样品的晶粒尺寸为 $2\sim 5\mu\text{m}$. 图 2(c~e) 分别是 1220°C 烧结的 $x=0.1$ 样品氧渗透 72h 前后及在 950°C 热处理 72h 后的电镜照片, 可看出它们的晶粒尺寸均为 $1\sim 2\mu\text{m}$, 且大小均匀. 另从表 1 还可知道 $x=0.05$ 和 $x=0.15$ 的样品在 1200°C 烧结后晶粒尺寸较大, $20\mu\text{m}$ 左右. 比较可知 $x=0.1$ 的样品在少量 BaZrO_3 析出后有抑制钙钛矿相晶粒生长的作用, 完全固溶的样品则没有这样的抑制作用, 相反, 出现烧结过程中晶粒异常生长现象, 见图 2(f) $x=0.05$ 样品的表面形貌. 关于 $x=0.1$ 的样品有第二相析出而更高掺杂

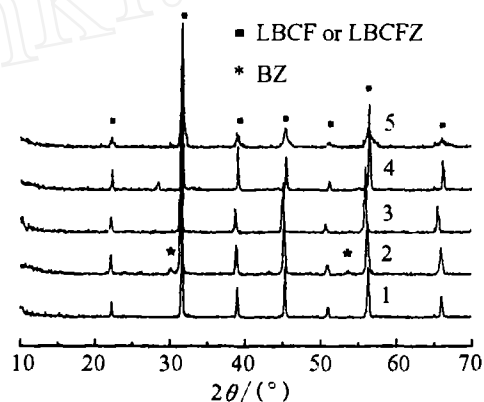


图 1 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of samples

(1) $x=0.05$; (2) $x=0.1$; (3) $x=0.15$; (4) $x=0$; (5) $x=0$ (pechini method), moreover, the denotes powders preparation by pechini method and the others by solid-state reaction

量 $x=0.15$ 的样品没有第二相析出的原因目前还不清楚, 但 $x=0.1$ 样品的晶粒生长受到抑制的机理可以作如下解释: (1) BaZrO_3 优先析出成相, 使该体系材料非均相成核, 基相形成临界核的能垒降低, 成核率增加抑制了过快的晶粒生长, 使得样品晶粒粒度小并有较窄分布; (2) 当核化的基相开始生长时, BaZrO_3 在基相的晶界处形成还会起到类似晶界钉扎的作用阻碍晶粒生长. 作为样品整体晶粒生长得到抑制的另一个有力说明是材料力学性能指标的提高: 1220°C 烧结的 $x=0.1$ 样品三点抗弯强度 (51.7MPa) 比 1200°C 烧结的 $x=0$ 样品 (25.6MPa) 提高 1 倍. 力学强度提高是因为样品晶粒细化后, 晶界所占面积大, 裂纹扩展需要克服的能量高. 从样品氧渗透后其断面出现类似结构陶瓷的贝壳状形貌来看, 其强度较实验前应更高, 这可能与氧渗透实验在 $800\sim 1000^\circ\text{C}$ 长期保温出现了消除缺陷的退火行为有关.

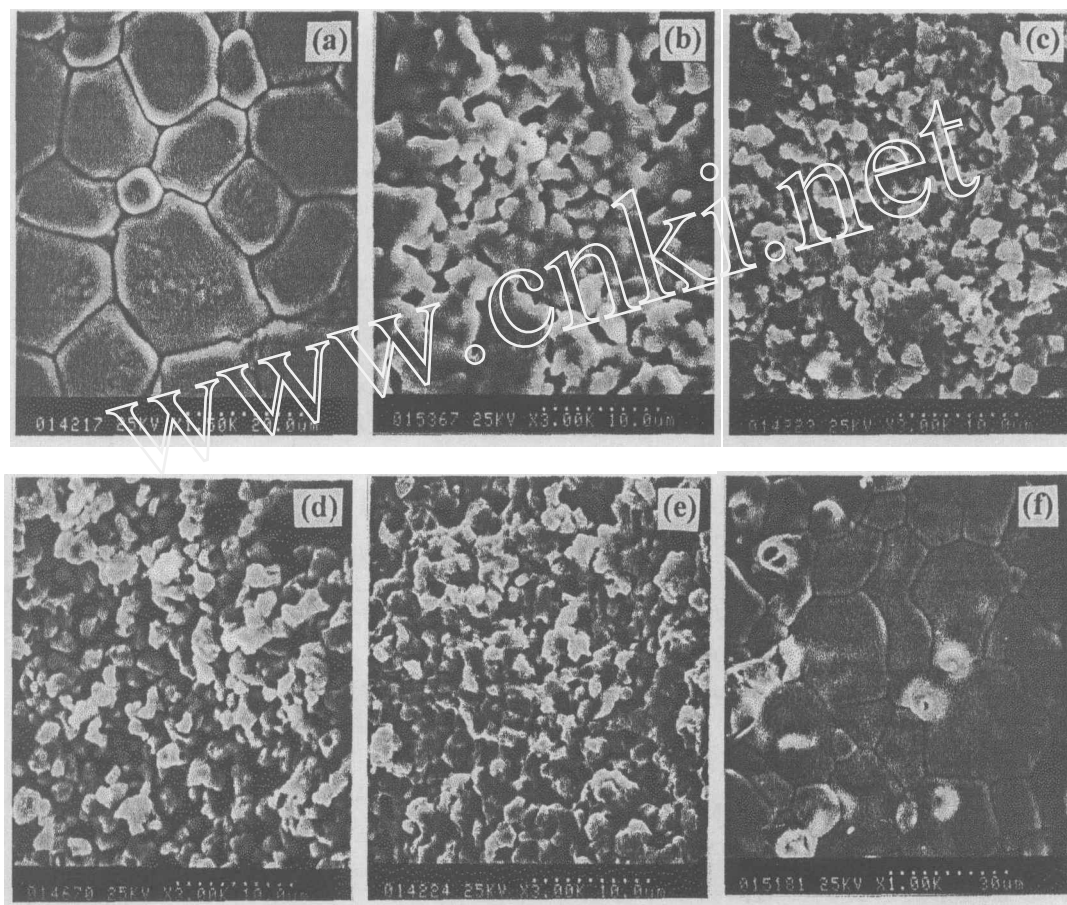


图 2 样品的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photos of samples

Surface of $x=0$ fresh sample: (a) Prepared by solid reaction; (b) Prepared by pechini, and cross-section of $x=0.1$ one; (c) Fresh; (d) Permeated with $950^\circ\text{C}\times 72\text{h}$; (e) Annealing in air $950^\circ\text{C}\times 72\text{h}$; (f) Surface of $x=0.05$

3.3 氧渗透率

图 3 给出 LBCFZ 体系随温度变化的透氧性能. Zr 的固溶使该体系材料的透氧性能得到不同程度的提高, 它们的顺序是: $x = 0.1 > x = 0.05 > x = 0.15 > x=0$ 的样品. 这里析出 BaZrO_3 相的 $x=0.1$ 的样品透氧性能最高, 比 $x=0$ 的固相法样品提高近 20 倍,

在 1010°C , 样品厚 1.2mm 时的透氧率达到 $J_{\text{O}_2}=4.6\times 10^{-7}\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. 按照文献 [5] 报道此体系为体扩散的结论, 将样品厚度归一到 0.55mm 时, 其透氧率数值与该文献报道的用湿化学方法合成, 等静压成型的 LBCF 的样品相同. 由于 BaZrO_3 相的氧渗透能力比基相 LBCFZ 差, 因而 $x=0.1 > x=0.05 > x=0.15 > x=0$ 样品的氧分离现象就不能只用 Zr 的部分固溶来解释, 而需要从样品晶粒细化的微结构考虑. 联系以往的一些实验现象, 我们认为在晶粒细化的晶界中可能存在氧离子运输的快速通道 [13]. 由图 3 还可知道在 $1010\sim 910^\circ\text{C}$ 的测试范围内, $x=0.1$ 和 $x=0$ 的样品具有较小的表观氧渗透活化能, 它们分别是 $80.1\pm 1.3\text{kJ/mol}$ 和 $109.8\pm 1.8\text{kJ/mol}$. 而 $x=0.05$ 和 $x=0.15$ 的样品的氧渗透活化能偏高, 它们分别是 $146.2\pm 3.5\text{kJ/mol}$ 和 $169.2\pm 2.3\text{kJ/mol}$. $x=0.1$ 样品的表观透氧活化能最小, 与文献 [5] 报道的湿法样品也相当. 我们知道湿法制备样品的晶粒尺寸一般较小, 而它的氧渗透率却较高且激活能较小, 进一步佐证晶界中可能存在氧离子运动的快速通道.

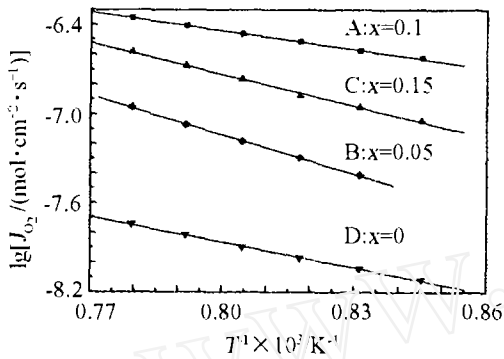


图 3 氧渗透与湿度的依赖关系

Fig. 3 Temperature dependence of oxygen permeability for samples

(A) $x=0.1$; (B) $x=0.05$; (C) $x=0.15$; (D) $x=0$

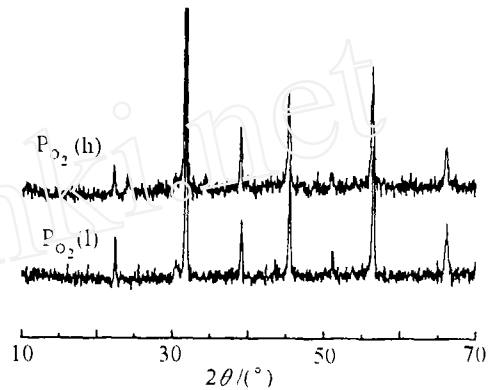


图 4 $x=0.1$ 样品氧渗透后表面 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns from surface of permeated samples with $x=0.1$

3.4 样品稳定性

$x=0$ 、 0.05 、 0.15 的样品氧渗透后冷却至室温就会碎裂, 说明样品氧渗透过程中膨胀较大, 这与样品在氧渗透中的氧空位浓度提高有关. 而 $x=0.1$ 样品氧渗透后冷却至室温时却只沿玻璃环环形整体断裂为内圆和外圆环两部分, 内圆部分有较高强度无缺陷, 说明此样品细小颗粒之间结合力较强, 这进一步说明 LBCF 材料用 Zr 固溶并析出一定的 BaZrO_3 能起到抑制晶粒生长以及稳定结构的作用. $x=0.1$ 样品氧渗透后的 XRD 结果 (见图 4) 显示样品经过氧分压梯度作用下的相组成同实验前样品的相组成相同. 表明该样品在本实验氧梯度条件下具有很好的化学与高温稳定性.

4 结论

1. 利用 Zr 固溶在 LBCF 中有利于形成用固相法较难合成的 LBCF 纯钙钛矿相.
2. 当 LBCFZ 中有少量 BaZrO_3 析出时, 如文中 $x=0.1$ 的样品, 样品呈现晶粒细化现象. 晶粒细化的样品力学强度较 $x=0$ 的样品提高 1 倍, 而这种晶粒微结构型态在长时间高温退火和氧渗透过程中不发生变化.
3. 晶粒细化的 $x=0.1$ 样品具有较高的透氧性, 在 1010°C , 样品厚 1.2mm 时达到 $4.6\times 10^{-7}\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, 与湿化学方法合成的立方相 LBCF 在相同氧梯度下的透氧率相同.

而它们共同的细晶粒,低活化能和高氧渗透的特征又表明晶界中可能存在着氧离子输运的快速通道.

参考文献

- [1] Teraoka Y, Nobunaga T, Okamoto K, *et al.* *Solid State Ionics*, 1991, **48**: 207-212.
- [2] Teraoka Y, Nobunaga T, Yamazoe N. *Chem. Lett.*, 1988. 503-506.
- [3] Teraoka Y, Zhang H, Furukawa S, *et al.* *Chem. Lett.*, 1985. 1743-1746.
- [4] 邵宗平, 熊国兴, 杨惟慎 (SHAO Zong-Ping, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2001, **16** (2): 297-304.
- [5] Tsai Chung-yi, Anthony G D, Ma Yi-hua, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81** (6): 1437-1444.
- [6] van Doorn R H E, Bouwmeester H J M, Burggraaf A J. *Solid State Ionics*, 1998, **111**: 263-272.
- [7] 佟建华. 博士论文. 大连: 中国科学院大连化学物理研究所, 2001.
- [8] 樊传刚. 博士论文. 合肥: 中国科学技术大学, 2003.
- [9] Boutz M M R, Winnubst A J A, Burggraaf. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1994, **13** (2): 89-102.
- [10] Chen C S, Boukamp B A, Bouwmeester H J M, *et al.* *Solid State Ionics*, 1995, **76** (1): 23-28.
- [11] Yang Li, Gu Xue-hong, Tan Liang, *et al.* *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, **41**: 4273-4280.
- [12] Stevenson J W, Armstrong T R, Carneim R D, *et al.* *Electrochem. Soc.*, 1995, **143**: 2722-2723.
- [13] 刘 卫, 成 凯, 张国光, 等. 高等学校化学学报, 2001, **21** (9): 1335-1338.

Preparation and Oxygen Separation Property in

$\text{La}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{3-\delta}$ System

FAN Chuan-Gang, LIU Wei, JIANG Guo-Shun, SONG Chun-Lin, CHEN Chu-Sheng

(Department of Materials Science & Engineering, University of Science & Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: The ceramic oxygen permeation membranes of $\text{La}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{3-\delta}$ with $x=0, 0.05, 0.1$ and 0.15 were fabricated by a solid state reaction method. The phase structure, microstructure, including morphology, size of crystal grain and second phase in the sample, were investigated by XRD and SEM, respectively. The influence to the properties of oxygen separation and mechanics of samples, caused by microstructure, was also studied. The research results show that the synthesis of single perovskite-structured phase of $x=0$ by the solid reaction method is difficult, but it can be realized by means of the wet synthesis method or by adding some suitable amounts of ZrO_2 into the parent phase. A small amount of BaZrO_3 as second phase appeared in the sample with $x=0.1$ makes the sample possess small crystal grains, with high stability during long time oxygen permeation at high temperature, and larger mechanical strength compared to other composition samples. For the membrane with $x=0.1$, the oxygen permeation flux can reach to $4.6 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ at 1010°C with thickness of 1.2 mm under one side exposed to air and the other side feeding with He flow.

Key words perovskite; oxygen permeable membrane; solid solution; second phase deposition