

新型钙钛矿 ABO_3 型 B 位含铋混合导体透氧膜

邵宗平 丛 铀 熊国兴* 盛世善 杨维慎*

(中国科学院大连化学物理研究所催化基础研究国家重点实验室, 大连 116023. *联系人, Email: gxxiong@ms.dicp.ac.cn)

摘要 研究与合成了系列新型的钙钛矿型 B 位铋掺杂混合导体透氧膜材料, 对其结构与透氧性能进行了测定. 发现 $BaBi_{0.2}Co_yFe_{0.8-y}O_{3-d}$ ($y \leq 0.4$) 及 $BaBi_xCo_{0.2}Fe_{0.8-x}O_{3-d}$ ($x = 0.1 \sim 0.5$) 都可以形成立方晶相的钙钛矿型复合氧化物. 透氧测定表明此系列材料具有非常高的氧渗透能力. $BaBi_{0.2}Co_{0.35}Fe_{0.45}O_{3-d}$ 导体膜, 在膜片一端为空气氛另一端为氩气氛情况下, 900°C 时透氧量高达 $0.77 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ 以上, 远远高于相同条件下其他的含铋透氧膜材料. 并发现透氧量随着钴含量的增加而增加, 而与铋含量无简单的关系. O_2 -TPD 测定表明, 材料具有优良的氧吸附脱附可逆性. 长时间透氧测定表明, $BaBi_{0.2}Co_{0.35}Fe_{0.45}O_{3-d}$ 及 $BaBi_{0.3}Co_{0.2}Fe_{0.5}O_{3-d}$ 导体膜在 875°C 下都具有较稳定的氧渗透行为.

关键词 氧化铋 混合导体 无机透氧膜 钙钛矿 氧渗透

最近十多年来, 同时具有氧离子与电子导电性能的混合导体材料引起了化学、材料及物理等领域的科学工作者的广泛关注^[1, 2]. 由此类材料制成的膜在高温下具有可观的透氧能力, 某些材料的渗透量与微孔膜相当. 另外由于是以氧空穴机理传导氧, 在膜完全致密的情况下, 氧的选择性为 100%. 用混合导体膜作为膜反应器可以直接以空气作为氧源, 为甲烷部分氧化反应动态提供廉价的氧气, 使得 POM 反应工业化的主要限制因素之一——廉价纯氧的获得有望得以解决, 从而导体透氧膜在膜反应方面也显示了巨大的应用前景^[3, 4].

Steele^[5]指出混合导体透氧膜的氧渗透量至少应在 $0.75 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ 以上才具有真正的工业应用价值. 因而寻找新的具有高氧渗透能力及结构稳定性的膜材料一直是人们不断追求的目标. 某些具有萤石矿或钙钛矿型结构的导体材料表现出可观的透氧能力. 萤石矿型 $d\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 由于其非常高的氧离子电导率^[6], 引起了人们的广泛关注. 但 $d\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 为纯氧离子导体, 在 Bi_2O_3 中掺入一些变价金属离子可以引入电子导电性能从而使其成为混合导体^[7, 8]. 然而发现离子掺杂后, 此类材料的电子电导率仍很小. 大部分萤石矿型氧化铋基导体膜的透氧量一般都小于 $1 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$.

钙钛矿型复合氧化物是另一类非常重要的混合导体膜材料. 此类材料的电子电导率一般远远高于氧离子电导率, 因而提高氧离子电导率通常有利于其透氧量的增加. 氧离子电导率的提高, 一方面可以通过提高氧离子载体氧空穴的浓度, 另一方面也可以通过提高氧离子的扩散速率. 低的铋-氧键能使得氧离子在含铋钙钛矿型氧化物的扩散较为容易, 因而铋离子是钙钛矿型混合导体材料的一种理想组成金属离子. 人们开展了 A 位含铋钙钛矿型混合导体膜的研究^[9, 10], 发现此类材料确实具有一定的透氧能力, 但氧渗透量仍未达到具有实际应用的价值. 最近我们发展了一类新型的钙钛矿型 B 位铋掺杂导体膜材料^[11]. 本文报道了 $BaBi_xCo_yFe_{1-x-y}O_{3-d}$ 钙钛矿型透氧膜材料, 此类材料具有非常高的氧渗透能力及低的氧渗透活化能. 为含铋透氧膜材料的研制提供了一条新的思路.

1 实验

采用标准陶瓷法(A)与高分子吸附法(B)合成复合氧化物粉体. 固相反应法的合成过程如

下:以分析纯的 Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , Co_2O_3 及 BaCO_3 作为起始原料.按化学计量比称取适量的样品,经过反复的研磨与焙烧过程,最终形成所需的目的产物.有关高分子吸附法的具体制备过程见文献[12].将两种方法合成的粉体各自筛分,取 200 目以下粉体,按 $\text{B}:\text{A}=5\%\sim 10\%$ 的计量比将粉体混合,采用单轴油压机成片.将原片于 SiC 高温炉中 $1\,000\,^{\circ}\text{C}\sim 1\,150\,^{\circ}\text{C}$ 下焙烧 $3\sim 5\,\text{h}$,升温降温速率分别为 1 和 $2\,^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

透氧量的测定采用传统的色谱法,具体的渗透装置图见文献[13].另外还对粉体与膜片进行了 XRD (日本理学 Rigaku D/Max-RB)、热重分析 (Perkin-Elmer, TGS-2)及 O_2 -TPD 研究. O_2 -TPD 在自建的多功能 TP 装置上进行,样品用量 $1\,\text{g}$ 左右.首先将样品在纯氧气氛中 $850\,^{\circ}\text{C}$ 下处理 $2\,\text{h}$,而后以 $1\,^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率在同一气氛下冷却至室温,然后切换成氦气进行氧脱附研究,升温速率 $10\,^{\circ}\text{C}/\text{min}$,计算机在线数据采集.

2 结果与讨论

XRD 研究结果表明(谱图未列),对于 $\text{BaBi}_{0.2}\text{Co}_y\text{Fe}_{0.8-y}\text{O}_{3-d}$ 系列氧化物,当 $y\leq 0.4$ 时,可以形成基本的钙钛矿型结构,当 $y\geq 0.5$ 时,则形成了完全不同于钙钛矿的结构类型.对于 $\text{BaBi}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8-x}\text{O}_{3-d}$ 氧化物,在 $x=0.1\sim 0.5$ 的范围内都可以形成基本的钙钛矿型结构.对材料的 XRD 衍射数据进行分析表明,此系列材料具有母体 BaFeO_{3-d} 的结构类型,属于立方晶系.部分 $\text{BaBi}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-x-y}\text{O}_{3-d}$ 材料的晶体学参数如表 1 所示.从表 1 可以看出,材料的晶胞体积随着钴含量及铋含量的增加而增大.通常,钙钛矿型结构的存在可能性可以通过容忍因子 s 来进行有效地估计^[14].容忍因子定义为 $s=(r_{\text{A}}+r_{\text{O}})/\sqrt{2}(r_{\text{B}}+r_{\text{O}})$,其中 r_{A} , r_{B} , r_{O} 分别为钙钛矿型 A 位, B 位及氧离子的离子半径.在 $0.75\leq s\leq 1.0$ 的范围内都可以保持钙钛矿型基本结构, $s=1$ 时材料呈现立方结构.由表 1 可以看出材料的 s 值都在 1 附近,这与 XRD 测定的实际结构相一致.

表 1 $\text{BaBi}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-x-y}\text{O}_{3-d}$ 氧化物的晶体学参数及容忍因子值

材料组成	结构对称性	a/nm	$V\times 10^3/\text{nm}^3$	s
$\text{BaBi}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$	立方	0.408 64	68.237	1.009
$\text{BaBi}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-d}$	立方	0.409 02	68.428	1.010
$\text{BaBi}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-d}$	立方	0.409 27	68.554	1.012
$\text{BaBi}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-d}$	立方	0.409 45	68.644	1.014
$\text{BaBi}_{0.2}\text{Co}_{0.35}\text{Fe}_{0.45}\text{O}_{3-d}$	立方	0.409 91	68.876	1.014
$\text{BaBi}_{0.1}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-d}$	立方	0.408 03	67.932	1.017
$\text{BaBi}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-d}$	立方	0.409 69	68.765	1.007
$\text{BaBi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-d}$	立方	0.410 02	68.931	1.002

图 1 给出了不同钴含量 $\text{BaBi}_{0.2}\text{Co}_y\text{Fe}_{0.8-y}\text{O}_{3-d}$ 系列混合导体膜的透氧量与温度的关系图.从图 1 可以看出此类材料具有非常高的氧渗透能力,如 $\text{BaBi}_{0.2}\text{Co}_{0.35}\text{Fe}_{0.45}\text{O}_{3-d}$ 导体膜的透氧量在 $900\,^{\circ}\text{C}$ 时高达 $0.771\times 10^{-6}\,\text{mol}/(\text{cm}^2\cdot\text{s})$.材料的透氧量随着钴含量的增加而增加.图 2 给出了 $\text{BaBi}_{0.2}\text{Co}_{0.35}\text{Fe}_{0.45}\text{O}_{3-d}$ 导体膜及其他透氧膜材料特别是含铋材料在透氧性能上的比较图.可见此导体膜比具有萤石矿型结构的含铋导体膜如 $\text{Bi}_{0.75}\text{Y}_{0.5}\text{Cu}_{0.75}\text{O}_3$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ 的透氧量要大 $1\sim 2$ 个数量级以上,在较低温区这种差别表现得更为明显.同时它也比 A 位铋掺杂的钙钛矿型导体膜材料如 $\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{FeO}_{3-d}$, $\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$ 的透氧量大出许多,甚至高出文献上报道的具有非常高透氧能力的 $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-d}$ 导体膜的透氧量,显示了 $\text{BaBi}_{0.2}\text{Co}_{0.35}\text{Fe}_{0.45}\text{O}_{3-d}$ 优异的

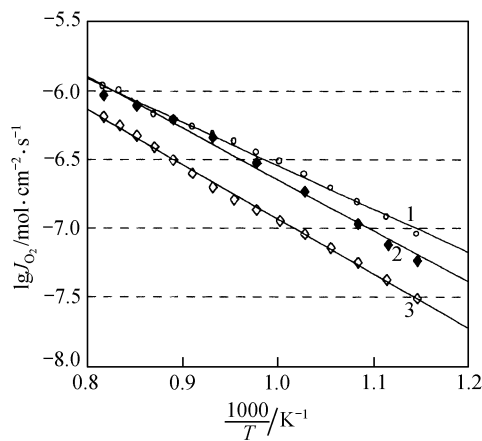


图 1 不同铋含量的 BaBi_{0.2}Co_yFe_{0.8-y}O_{3-d} 导体膜透氧量与温度的关系
1—— $y = 0.4$, $d = 1.32$ mm; 2—— $y = 0.35$, $d = 1.20$ mm;
3—— $y = 0.2$, $d = 1.50$ mm

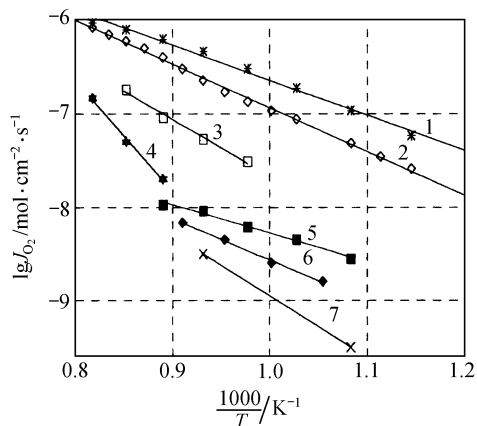


图 2 不同膜材料透氧量的比较
膜厚度 0.8~2.0 mm, 1——BaBi_{0.2}Co_{0.35}Fe_{0.45}O_{3-d}; 2——
SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-d}; 3——Sr_{0.7}Bi_{0.3}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-d}; 4——
Sr_{0.7}Bi_{0.3}FeO_{3-d}; 5——Y_{0.75}Bi_{0.5}Cu_{0.75}O₃^[7]; 6——
Er₂O₃-Bi₂O₃^[8]; 7——Bi₂O₃-Y₂O₃^[7]

透氧性能. 表 2 给出了部分含铋导体膜及其他钙钛矿型导体膜的透氧测试条件及相应透氧活化能. 可以看出此类含铋材料还具有相对较低的透氧活化能的优点.

表 2 部分导体膜的透氧测试条件及相应的透氧活化能

材料	膜厚度/mm	温度范围/℃	透氧活化能/kJ·mol ⁻¹
BaBi _{0.2} Co _{0.4} Fe _{0.4} O _{3-d}	1.32	600~950	61
BaBi _{0.2} Co _{0.35} Fe _{0.45} O _{3-d}	1.20	600~950	72
BaBi _{0.2} Co _{0.35} Fe _{0.35} O _{3-d}	0.72	600~950	79
BaBi _{0.2} Co _{0.2} Fe _{0.6} O _{3-d}	1.50	600~950	76
SrCo _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-d}	1.20	650~950	89
Sr _{0.7} Bi _{0.3} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-d}	1.38	750~1 000	139

图 3 给出了不同铋含量的 BaBi_xCo_{0.2}Fe_{0.8-x}O_{3-d} 透氧膜透氧量的温度依赖关系图, 可以看出透氧量的大小与铋含量没有简单的关系. 由于铋在钙钛矿型 B 位可以呈现 +5 价态^[15], 所以铋含量的增加会导致氧空穴浓度的降低; 另一方面, 由于 Bi-O 低的键能, 铋含量的增加将有利于氧在体相中的扩散. 以上情况表明, 对于 BaBi_xCo_{0.2}Fe_{0.8-x}O_{3-d} 透氧膜, 氧离子的扩散速率与氧空穴浓度都对透氧量有着重要的影响.

作为一种理想的透氧膜材料不仅要求其具有高的透氧量, 而且要求其具有稳定的透氧能力. 某些材料如 La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-d}^[16] 及 La_{0.2}Sr_{0.8}Cu_{0.4}Co_{0.6}O_{3-x}^[17], 虽然它们具有较高

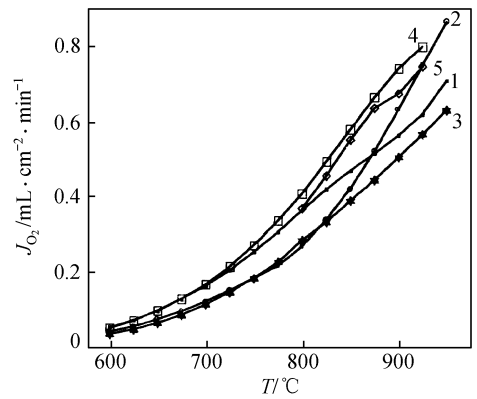


图 3 BaBi_xCo_{0.2}Fe_{0.8-x}O_{3-d} 导体膜透氧量的温度依赖关系
膜厚度 1.5 mm, 1—— $x = 0.1$; 2—— $x = 0.2$; 3—— $x = 0.3$;
4—— $x = 0.4$; 5—— $x = 0.5$

的氧渗透能力, 但发现透氧量随着时间而不断地降低, 因而它们的实际应用受到了限制. 透氧涉及氧的吸附与脱附过程, 因而要求膜材料具有可逆的氧吸附脱附能力. 我们采用了 O_2 -TPD 技术对 $BaBi_xCo_yFe_{1-x-y}O_{3-d}$ 氧化物材料的氧吸附脱附性质及可逆性进行了研究, 发现此类材料都具有非常大的氧吸附脱附能力, TG 结果表明, 在 900°C 惰性气氛下氧脱附量可达到粉体总重量的 2% 左右. 多次 O_2 -TPD 结果显示了其非常好的氧吸附脱附可逆性. 同时我们对 $BaBi_{0.3}Co_{0.2}Fe_{0.5}O_{3-d}$ 及 $BaBi_{0.2}Co_{0.35}Fe_{0.45}O_{3-d}$ 混合导体膜的长期透氧稳定性进行了研究, 结果如图 4 所示. 可见此类材料在合适的操作温度下具有较稳定的氧渗透能力.

总之, 钙钛矿型 B 位铋掺杂 $BaBi_xCo_yFe_{1-x-y}O_{3-d}$ 透氧膜材料是一类优良的无机透氧膜材料, 具有非常高的氧渗透能力, 进一步的研究尚在进行.

致谢 本工作为国家“973”计划(批准号: G1999022401)、国家“八六三”计划(批准号: 715-006-0122) 及国家自然科学基金(批准号: 59789201)资助项目.

参 考 文 献

- Bouwmeester H J M, Burggraaf A J. Dense ceramic membranes for oxygen separation. In: Burggraaf A J, Cot L, eds. Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology. Amsterdam: Elsevier, 1996. Chap 10
- Gellings P J, Bouwmeester H J M. Ion and mixed conducting oxides as catalysts. Catal Today, 1992, 12: 1~105
- Balachandran U, Dusek J T, Mieville R L, et al. Dense ceramic membrane for partial oxidation of methane to synthesis gas. Appl Cat A: Gen, 1995, 133: 19~29
- Bose A C, Stiegel G J, Sammells A F. Ion-electron conducting ceramic membrane-based technologies of the future. Proceedings of the Fifth International Conference on Inorganic Membranes, Nagoya, 1998. 6~9
- Steele B C H. Oxygen ion conductors and their technological applications. Mater Sci & Eng, 1992, B13: 79~87
- Burggraaf A J, Boukamp B A, Vinke I C, et al. Recent developments in oxygen-ion conducting solid electrolyte and electrode materials. Advances in Solid-State Chemistry, 1989, 1: 259~293
- Han J, Zeng Y, Lin Y S. Oxygen permeation through fluorite-type bismuth-yttrium-copper oxide membranes. J Membr Sci, 1997, 132: 235~243
- Bouwmeester H J M, Kruidhof H, Burggraaf A J, et al. Oxygen semipermeability of erbia-stabilized bismuth oxide. Solid State Ionics, 1992, 53-56: 460~468
- Kharton V V, Naumovich E N, Nikolaev A V. Materials of high-temperature electrochemical oxygen membranes. J Membr Sci, 1996, 111: 149~157
- 邵宗平, 丛 铀, 熊国兴, 等. 钙钛矿型 $Sr_{1-x}Bi_xFeO_{3-d}$ 混合导体透氧膜. 中国科学, B 辑, 1999, 29(6): 553~558
- 杨维慎, 邵宗平, 丛 铀, 等. 中国专利, 98 1 21035.X
- Shao Z P, Xiong G X, Chen H R, et al. Fabrication of dense perovskite-type $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$ oxygen semipermeable membrane. Proceedings of the Fifth International Conference on Inorganic Membranes, Nagoya, 1998. 374~377
- Li S W, Cong Y, Fang L Q, et al. Oxygen permeating properties of the mixed conducting membranes without cobalt. Mater Res Bull, 1998, 33: 183~188
- Ramadas N. ABO₃-type oxides-their structure and properties—A bird's eye view. Mater Sci & Eng, 1978, 36: 231~239
- Hashimoto T, Kobayashi T, Tanaka H, et al. Oxygen nonstoichiometry of $BaBiO_{3-d}$. Solid State Ionics, 1998, 108: 371~376
- Kruidhof H, Bouwmeester H J M, van Doorn R H E, et al. Influence of order-disorder transitions on oxygen permeability through selected nonstoichiometric perovskite-oxides. Solid State Ionics, 1993, 63-65: 816~822
- Kim S, Yang Y L, Christoffersen R, et al. Oxygen permeation, electrical conductivity and stability of the perovskite-oxide $La_{0.2}Sr_{0.8}Cu_{0.4}Co_{0.6}O_{3-x}$. Solid State Ionics, 1997, 104: 57~65

(1999-07-30 收稿)

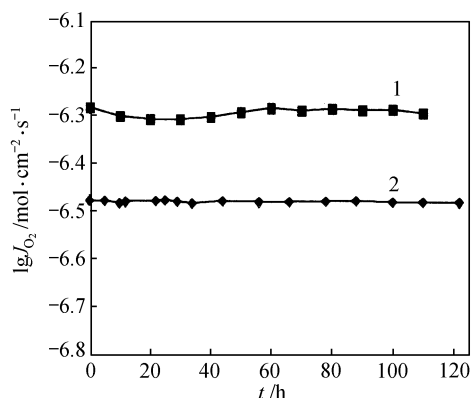


图 4 导体膜透氧量的时间依赖关系
操作温度: 875°C , 1—— $BaBi_{0.2}Co_{0.35}Fe_{0.45}O_{3-d}$, $d = 1.88$ mm;
2—— $BaBi_{0.3}Co_{0.2}Fe_{0.5}O_{3-d}$, $d = 1.50$ mm