

CO 氧化反应耦合下 $\text{SrFe}_{1.125}\text{Co}_{0.375}\text{O}_y$ 的氧渗透行为

王 东, 冉 申, 冯绍杰, 姜 明**, 陈初升

(中国科学技术大学化学与材料科学学院 合肥 230026)

摘 要: 报道 $\text{SrFe}_{1.125}\text{Co}_{0.375}\text{O}_y$ 致密陶瓷膜在高氧梯度下的氧渗透行为。将膜的一端置于空气中,另一端引入 CO,通过 CO 的氧化反应降低氧分压,增大膜两端的氧分压梯度。研究发现:900℃ 时氧渗透率高达 $16.0 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2\text{s}$ 。在 850℃ 以上,氧渗透率与温度的依赖关系不显著,而氧渗透量与 CO 分压成线性关系,并且与膜的厚度变化基本无关。这表明在该膜材料的氧渗透过程是受表面反应控制的。

关键词: 氧渗透; $\text{SrFe}_{1.125}\text{Co}_{0.375}\text{O}_y$; 氧化反应耦合

中图分类号:O614.81

文献标识码:A

1 概 论

膜反应器是将膜分离与化学反应结合成一体,通过膜对某种反应物或产物具有选择性透过的性能,达到缓和反应条件,提高反应的选择性或移动反应平衡的作用。膜反应器能使一些本来选择性非常低或在一般条件下根本无法进行的反应得以实现,是一种很有发展前途的反应模式。

$\text{SrFe}_{1.5-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ 体系的复合氧化物作为离子-电子混合导体材料,近年来受到了人们广泛的关注。该类材料不仅具有相当高的氧渗透性能,在理论上对氧分离的选择性为 100%,而且在应用温度范围内(700~950℃)具有很好化学稳定性和力学稳定性能,因此在氧分离膜及膜反应器领域,特别是高温氧化反应如甲烷氧化偶联反应(OCM)、甲烷部分氧化制备合成气(POM)等反应中有相当诱人的应用前景^[1]。

本文研究了 $\text{SrFe}_{1.125}\text{Co}_{0.375}\text{O}_y$ 作为膜反应器在高氧梯度和还原气氛下的透氧行为,对其透氧过程的机制作了探讨。

2 实 验

2.1 样品制备及表征

样品采用固相反应法制备。按照化学计量比称取的 SrCO_3 (AR)、 Fe_2O_3 (AR)和 $2\text{CoCO}_3 \cdot 3\text{C}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (CP)(CO 含量已用 EDTA 标定)经充分研磨后,在空气气氛中于 850、1000 和 1100℃ 进行三次预烧,预烧好的粉料在 300 MPa 下单轴加压成型,在 1200℃、空气气氛中烧结 5

* 国家 863 新材料委员会(715-006-0120)和国家自然科学基金(59789201)资助项目。

** 通讯联系人。

收稿日期:1999-11-02;修回日期:2000-03-22。

h, 制成所需的样品。样品的密度为 5.03 g/cm^3 相对密度达到 96%。

用 XRD (D/Max - γ A, $\text{CuK}\alpha$, Japan) 表征了样品的相结构, 用 SEM (X - 650, Japan) 观察样品的表面形貌。

2.2 氧渗透测量

样品氧渗透率的测量装置如图 1 所示。样品用玻璃封接剂封接在刚玉管的一端, 上表面的氧分压维持在 2.15 GPa 。下表面则暴露在 CO/He 混合气中。CO 在样品的下表面和渗透进入反应腔的氧进行反应, 使氧分压降低, 从而形成高氧梯度。采用气相色谱 (Varian GC3400) 检测尾气中 CO 、 CO_2 和 O_2 的浓度。通过计算求出在该条件下氧的渗透率 J_{O_2} :

$$J_{\text{O}_2} = \frac{f_{\text{He}}(C_{\text{O}_2} + C_{\text{CO}_2}/2)}{1 - C_{\text{O}_2} - C_{\text{CO}} - C_{\text{CO}_2}} A$$

式中, f_{He} 为吹扫氦气的流量; C_{O_2} 、 C_{CO} 、 C_{CO_2} 分别为尾气中的 O_2 、 CO 、 CO_2 浓度, A 为样品有效透氧面积。

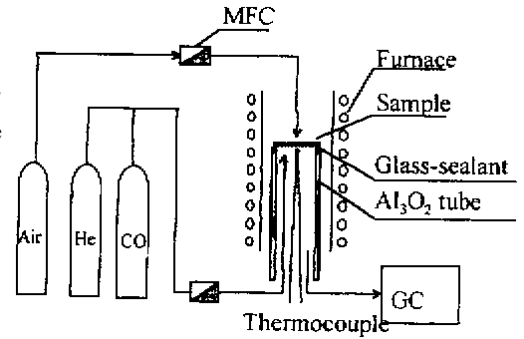


图 1 氧渗透测量实验装置

Fig. 1 Schematic representation of oxygen permeation measurement setup

3 结果及讨论

3.1 氧渗透率与温度的关系

在 CO 和 He 的进气流量分别为 0.82 和 12.5 mL/min 的条件下, 测量了 $\text{SrFe}_{1.125}\text{Co}_{0.375}\text{O}_y$ 样品在 $750\text{--}900^\circ\text{C}$ 氧渗透率随温度的变化关系, 结果如图 2 所示。由图 2 可见, 随着温度的升高, $\text{SrFe}_{1.125}\text{Co}_{0.375}\text{O}_y$ 的氧渗透能力也随之提高, 在 900°C 时, $\text{SrFe}_{1.125}\text{Co}_{0.375}\text{O}_y$ 样品的氧渗透率达到 $6.0 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2\text{s}$ 。在 $900\text{--}850^\circ\text{C}$, 氧渗透率随着温度的降低而缓慢下降, 在此范围内所表现出来的阿仑尼乌斯表现活化能约为 22 kJ/mol 。当温度下降到 850°C 后, 氧渗透率随温度下降而迅速下降, 直到 800°C 以后, 下降趋势才又趋于平缓。在 750°C 时, 氧渗透率仍然有 $3.1 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^2\text{s}$ 。可见该材料在 $750\text{--}900^\circ\text{C}$ 及高氧梯度下具有良好的氧渗透能力。

3.2 影响氧渗透能力的因素

图 2 为不同厚度的两个样品氧渗透率随温度的变化关系。与没有 CO 存在时的情况相比^[2], 其氧渗透有两个显著的特点。第一、氧渗透能力提高了两个数量级; 第二、在 850°C 存在一个拐点。我们选取了拐点前后的两个温度 (870 和 800°C), 分别考察了样品的氧渗透率对 CO 分压的依赖关系 (图 3)。由图可见, 在 875°C , 氧渗透率随 CO 分压的增加而线性增加; 而在 800°C , 当 CO 分压增加时, 氧渗透率只有很微弱的上升。

CO 氧化反应偶联的氧渗透过程可表示为以下的三个步骤^[3] (1) 高氧分压端表面 (上表面)

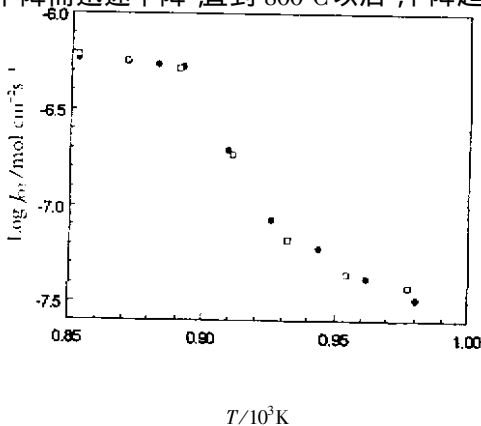
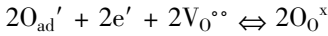
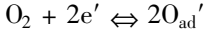


图 2 氧渗透与温度的关系
膜厚: \circ 1.2 mm, \square 1.6 mm

Fig. 2 Temperature dependence of oxygen permeation flux

Membrane thickness: \circ 1.2 mm, \square 1.6 mm

氧气的吸附和转化:



(2) 氧离子在材料体相内自高氧分压端向低氧分压端扩散 (3) 在低氧分压端表面(下表面)氧原子可能不必脱附为氧气,可以以晶格氧形式同 CO 反应形成 CO₂:



以上各式所含的缺陷物种采用 Kr⁹ger-Vink 表示^[4], e', O_{ad}'、V_O^{••}和 O_O^x 分别表示电子、负一价的氧离子、氧空位和晶格氧。由图 2 可见,在所测的温度范围内,样品厚度对氧渗透率几乎没有影响。根据 Wagner 方程^[5],可以认为氧渗透过程不是由体扩散步骤控制,而是由表面步骤控制。对 850℃ 以下氧渗透率的迅速下降这一现象,我们认为是 SrCO₃ 的形成所致。在实验中,透氧膜的下表面有较低分压的 CO₂ 存在,根据文献报道^[6],在惰性气氛中, SrCO₃ 的形成温度在 850℃,而 SrCO₃ 的形成,覆盖了样品表面的晶格氧 O_O^x,使得氧渗透率迅速下降。当我们对同一样品重新进行升温并测量其氧渗透率时,发现无论是氧渗透率的量级还是拐点出现的温度,都和第一次的测量基本一致,可见 SrCO₃ 的形成是可逆的,这也与文献的报道一致^[7]。

3.3 CO 氧化反应对样品表面相态的影响

图 4、图 5 分别为片状样品在 850℃ 时氧渗透前后低氧分压端的 XRD 谱图和表面形貌照片。未进行氧渗透实验的样品主要为具有层状结构的物相组成,与文献中一致^[8,9]。而进行氧渗透实验后,样品的相组成发生了变化,层状相减少(L 峰),钙钛矿结构明显增多(P 峰)。由 SEM 照片可以看到,未经透氧反应的样品表面是相当致密的(图 5a),而经透氧反应后的样品表面呈疏松状态(图 5b 和 c),这说明有表面物种参与了 CO 的氧化反应。经我们对样品长

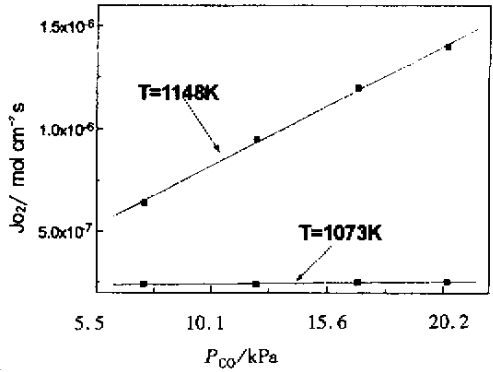


图 3 CO 氧渗透量与温度的关系
Fig. 3 Oxygen permeation flux vs CO partial pressure

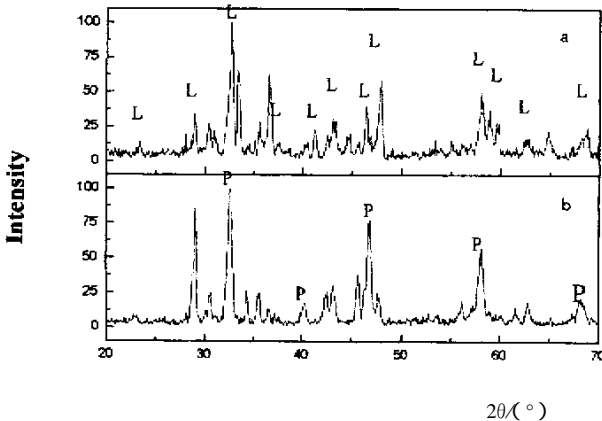
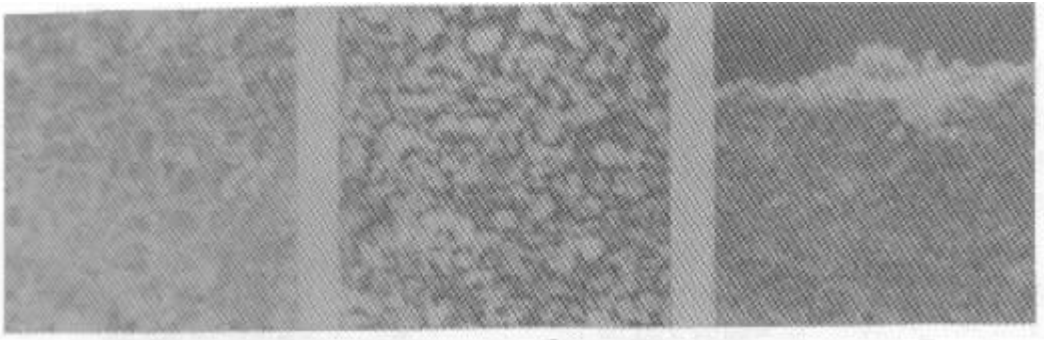


图 4 SrFe_{1.125}Co_{0.375}O_y 膜的 XRD 谱(a. 测试前, b. 测试后)

L: 层状相; P: 钙钛矿相

Fig. 4 XRD patterns of the SrFe_{1.125}Co_{0.375}O_y membranes (a. before the permeation, b. after the permeation)

L: The layered-phase, P: perovskite phase



a. before the test

b. after the test

c. cross-section of the membrane

图5 SrFe_{1.125}Co_{0.375}O_y膜的SEM形貌照片Fig. 5 SEM photographs of the SrFe_{1.125}Co_{0.375}O_y membranes

时间反应的考察,发现这种变化仅存在于表面,对体相结构没有影响,表明在还原气氛下该材料是基本稳定的。

4 结 论

用固相反应法制备的 SrFe_{1.125}Co_{0.375}O_y膜在 750-900°C 内及 CO 氧化反应耦合时有很好的氧渗透能力,氧渗透率达到 $(0.316 \pm 0.0) \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{s}$ 。在 850°C 以上在透氧膜的低氧分压端表面耦合 CO 氧化反应可显著提高氧的渗透量,表明高氧分压表面的氧吸附转化过程和氧离子的体扩散过程具有足够高的速率,而低氧分压端表面的氧交换为整个氧渗透过程的速率决定步骤。

参 考 文 献

- [1] Balachandran U, Dusek T J, Sweeney S M, Poepel R B, Mieville R L, Maiya P S, Kleefisch M S, Pei S, Kobylnski T P, Udivich C A. *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 1995, **74**: 71
- [2] Peng D K, Xie S, Zhang G G, Liu W, Yang P H, Chen C S. Oxygen Permeation Through Sr_x(Fe,Co)_{1-x}O_y Oxide Membranes, 12th International Conference on Solid State Ionics, 1999
- [3] Ten Elshof J E. Dense Inorganic Membranes Studies on Transport Properties, Defect Chemistry and Catalytic Properties, Thesis Enschede, Netherlands 1997: 36-51
- [4] Kroger F A, Vink V J. *Solid State Phys.*, 1956, **3**: 307
- [5] Wagner C. *Z. Phys. Chem.*, 1933, **21**: 25
- [6] Lander J J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**: 5794
- [7] Scholten M J, Schoonman J J, van Miltenburg C, Oonk H A J. *Solid State Ionics*, 1993, **61**: 83
- [8] Guggila S, Manthiram A. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144**: 120
- [9] Battle P D, Gibb T C, Nixon S. *J. Solid State Chem.*, 1988, **73**: 330

Oxygen Permeation of $\text{SrFe}_{1.125}\text{Co}_{0.375}\text{O}_y$ Membrane under the Coupling of CO Oxidation Reaction *

Wang Dong , Ran Shen , Feng Shaojie , Jiang Ming** , Chen Chusheng

(School of Chemistry and Materials Science of the University
of Science and Technology of China , Hefei 230026)

Abstract Oxygen permeation through dense $\text{SrFe}_{1.125}\text{Co}_{0.375}\text{O}_y$ membranes was studied by exposing one side of the membranes to flowing air and the other side to the mixture of CO and helium. The oxygen permeation flux reached as large as $6.0 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2\text{s}$ at 900°C . The oxygen permeation showed a weak temperature dependence at temperatures about 850°C . The oxygen flux increased linearly with increasing CO partial pressure and remained almost constant with variation of the membrane thickness. These observations all indicate that the overall oxygen permeation process is limited by the surface reaction at the membrane surface exposed to CO.

Key words Oxygen permeation , $\text{SrFe}_{1.125}\text{Co}_{0.375}\text{O}_y$, Coupling of oxidation reaction

* Project supported by National Advanced Materials Committee of China (715 - 006 - 0120) and the National Natural Science Foundation of China (59789201).

** To whom correspondence should be addressed.