

Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} 晶格缺陷、电性能与氧渗透研究

江国顺* , 宋春林 , 李栋才 , 冯绍杰 , 刘 卫 , 陈初升

(中国科学技术大学材料科学与工程系, 合肥 230026)

摘 要 : 对新型氧渗透材料 Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} (BSCF) 进行了 O₂-TPD 表征、非化学计量(δ)测定、电导率(σ)测量和氧渗透性能测试的研究. 结果表明, 经纯氧气氛处理后的 BSCF, 其 O₂-TPD 谱存在三个失氧峰: 低温峰对应于晶格中 V_O^{••} 位置上的吸附氧, 高温区两个峰对应于晶格中两种不同位置的晶格氧; σ 对温度的实验表明, 不论在升温还是降温过程中, σ 在 470℃ 左右均出现极大值, 可能与 BSCF 体系的 δ 值随温度变化相关. 氧渗透实验表明, 850℃ 以上, BSCF 的氧渗透率 J_{O₂} 较大, 达到 1 μmol/cm²s, 活化能较低, Ea = 63.1 kJ/mol, 而低于 850℃ 时, 存在相分解.

关键词 : 电性能; 氧渗透; 缺陷

中图分类号: O741+.5 文献标识码: A

Defect Structure , Electrical Property and Oxygen Permeation of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}

Jiang Guoshun* , Song Chunlin , Li Dongcai , Feng Shaojie , Liu Wei , Chen Chusheng

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

Abstract A study of oxygen permeation material Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} (BSCF) is presented. The O₂-TPD , nonstoichiometry(δ) , electrical conductivity(σ) and oxygen permeation were investigated. In the experiment of O₂-TPD , three oxygen-releasing peaks are observed : one peak at low temperature is attributed to the absorbed oxygen at the position of V_O^{••} , the other two peaks are related with the release of oxygen ions at two different positions in the BSCF crystal lattice. At 470℃ , δ reaches minimum and σ achieves maximum : with increasing temperature , absorbed oxygen at the position of V_O^{••} is released , resulting in the first peak of O₂-TPD ; the rest of absorbed oxygen entered BSCF lattice , causing the decrease of δ ; the temperature dependence of the conductivity demonstrates increasing conductivity with temperatures up to a maximum at about 470℃ , indicating thermally activated p-type semiconductivity , which changed to metallic conduction behavior above 470℃. Furthermore , the experiment shows that the σ maximum at the heating step is higher than that obtained at cooling step , which can be explained : when heating , some absorbed oxygen at the position of V_O^{••} enters the lattice , δ decreases and concentration of Co⁴⁺ & Fe⁴⁺ increases , leading to an enhanced p-type conductivity of BSCF ; on the other hand , when cooling from high temperature , absorbed oxygen at the position of V_O^{••} does not exist. In the experiment of oxygen permeation , BSCF proves to be a suitable material for oxygen-separating at above 850℃ , its oxygen permeability J_{O₂} is higher than 1 μmol/cm²s with air as feed gas and He as sweep gas , the activation energy Ea is 63.1 kJ/mol.

Keywords Defect structure , Electrical property , Oxygen permeation

* Corresponding author , Tel : 0551-3602940 , E-mail : gsjiang@ustc.edu.cn

Received 13 January 2003 ; in final form 25 March 2003.

1 引言

致密陶瓷透氧膜材料在氧分离、膜反应器及催化反应等方面具有潜在的经济价值,因而备受关注^[1-5]. 钙钛矿结构的 $\text{SrCo}_{1-X}\text{Fe}_X\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq X \leq 1$) (SCF) 具有较高的透氧率^[6,7] 而成为重点研究的材料体系. SCF 体系透氧率高的原因是其结构中氧空位多,从而有利于氧输运,但是氧空位多会产生另一种极端情况,即材料的物理性能及稳定性下降. 如 SCF 通常是多相体系,纯钙钛矿结构的 SCF 在低氧分压下易分解. A 位及 B 位的掺杂可以稳定相结构,如 $\text{La}_{1-X}\text{Sr}_X\text{Co}_{1-Y}\text{Fe}_Y\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq (X, Y) \leq 1$)^[8,9], $\text{La}_{1-X}\text{Ba}_X\text{Co}_{1-Y}\text{Fe}_Y\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq (X, Y) \leq 1$)^[10] 等体系. Shao 等则研究了 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) 体系^[4,5],即用 Ba 来替代部分 Sr,由于 Ba^{2+} 半径比较大,有利于提高体系的稳定性,同时对 B 位氧运输的瓶颈限制减小,从而提高氧渗透能力. Shao 等对 BSCF 进行了详尽的研究,如合成方法、物相分析、热稳定性、膜反应器试验、 O_2 -TPD 及透氧测量等,但对 BSCF 的电学性能及缺陷结构与氧输运之间的关系未有报道,而这方面的研究对理解透氧材料的氧输运机理及设计、研究新的透氧材料具有重要意义.

2 实验

2.1 样品制备

采用传统的固相反应法制备 BSCF,按配比准确称量分析纯试剂 SrCO_3 (>99.0%)、 BaCO_3 (>99.0%)、 Fe_2O_3 (>99.0%) 和 Co_2O_3 (>99.0%),混匀后研磨,依次在 800、900 和 1000℃ 预烧 10 h,每次预烧后都充分研磨.得到的 BSCF 粉体经 Y-4Q 型 X 射线衍射仪(丹东)分析确认其是钙钛矿结构,然后在 300 MPa 下压成片(条)状,以 1.5℃/min 从室温升至 1130℃ 烧制 10 h 后,以 3.0℃/min 降温至 500℃,然后随炉冷却.样品密度由阿基米德排水法测得,实验样品的相对密度均大于 95%.

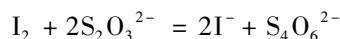
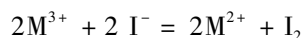
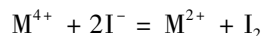
2.2 O_2 -TPD 实验

将 BSCF 粉体在 1010℃, O_2 气氛下处理 1 h,使 BSCF 晶格中氧达到饱和,然后将处理过的 BSCF 粉置于石英管中,先通入 He 气以排尽石英管中的空气,然后程序控制升温,继续通入 He,用气相色谱同步检测 He 气中 O_2 的含量随温度的变化,如果在升温过程中, BSCF 样品中有氧释放出来,在色谱图中

会出现相应的氧峰,氧峰面积的大小对应于氧释放量. O_2 -TPD 实验可以给出两个方面的信息:氧释放的温度和氧释放量.

2.3 碘量法测定非化学计量(δ)

对于高价离子含量较少的 BSCF 体系,氢碘酸可以将体系中的 Co^{3+} 、 Co^{4+} 、 Fe^{4+} 和 Fe^{3+} 还原成对应的二价离子. 碘量法测定 Co、Fe 元素的平均价态及氧的非化学计量值是基于如下反应:



根据反应时的定量关系并结合离子的质量关系,有下列的守恒关系式:

$$Nt = 2N(+4) + N(+3) \quad (1)$$

$$Nw = N(+4) + N(+3) + N(+2) \quad (2)$$

式中, $N(+m)$ 为 $+m$ 离子的摩尔数; Nt 为消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 摩尔数; Nw 为钴、铁离子总摩尔数, Co 元素和 Fe 元素的表观平均化合价可由下式得出:

$$\begin{aligned} \bar{N} &= \frac{4N(+4) + 3N(+3) + 2N(+2)}{N(+4) + N(+3) + N(+2)} \\ &= 3 + \frac{Nt - Nw}{Nw} \end{aligned} \quad (3)$$

\bar{N} 为表观平均化合价,可反映出体系中金属离子偏离正常价态(+3)的程度:

$$\delta = 2 - 0.5\bar{N} \quad (4)$$

用于非化学计量的样品淬火处理过程为:将烧制过 BSCF 片放入 SiC 棒炉中,升至淬火温度,保温 24 h,然后淬火.

2.4 电导率测量

用 ZL5 型智能 LCR 测量仪,采用四端子法测量条状 BSCF 的电阻.将致密的条状样品打磨抛光后,接四根铂丝作为四端子,样品与铂丝的连接处涂以铂浆,900℃ 烧制 1 h,可得到致密、光洁的铂电极.在空气气氛下,测定不同温度下的电阻值,进而得到电导率.实验中,先测升温电导,后测降温电导,升温和降温速率均为 1.0℃/min.

2.5 氧渗透测量原理及装置

氧渗透测量的原理见图 1,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)则用高纯 He 吹扫,将通过样品渗透进入腔体的氧气载带到气相色谱仪(Varian,

3400) 进行定量分析. 如果样品封接有缝隙, 则扣除从缝隙中漏入的氧, 氧渗透率 J_{O_2} 的计算为:

$$J_{O_2} = F(C_{O_2} - C_{N_2} \times 0.209/0.791)/A \quad (5)$$

F 为吹扫侧 He + O₂ + N₂ 的总流速; C_{O_2} 、 C_{N_2} 分别为吹扫侧的氧和氮的浓度; $C_{N_2} \times 0.209/0.791$ 为泄漏的氧量; A 为透氧面积. 样品的封接率大于 98%.

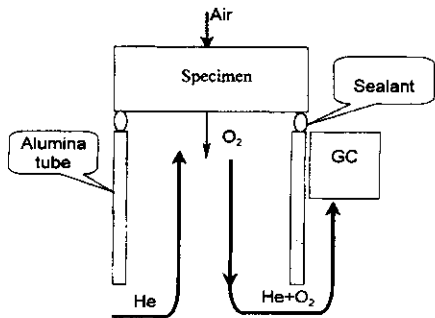


图 1 氧渗透实验装置

Fig. 1 Equipment of oxygen permeation

3 结果与讨论

BSCF 的 O₂-TPD 谱如图 2, 其结果与文献^[5]一致, 三个失氧峰分别在 375、745 和 820℃. 375℃ 处强的失氧峰对应于晶格中 $V_O^{\bullet\bullet}$ 处的吸附氧的失去, 而后面两个小的失氧峰可能对应于不同晶格位置上的氧失去.

非化学计量的测定结果如图 3, 淬火温度在 250℃ 以前 δ 值基本不变, δ 值在 400 ~ 475℃ 时最小, 随后迅速增加. 其可能机制是在 400 ~ 475℃ 时, $V_O^{\bullet\bullet}$ 处的吸附氧释放时一部分逸出样品, 但有一部分氧进入晶格中的 $V_O^{\bullet\bullet}$ 而形成晶格氧, 前者可由 O₂-TPD 谱的第一个失氧峰证实, 而在稍微后的 400℃ 时 δ 值的减小则证明确实存在一部分氧进入晶格, 但由于 O₂-TPD 和非化学计量实验处理的条

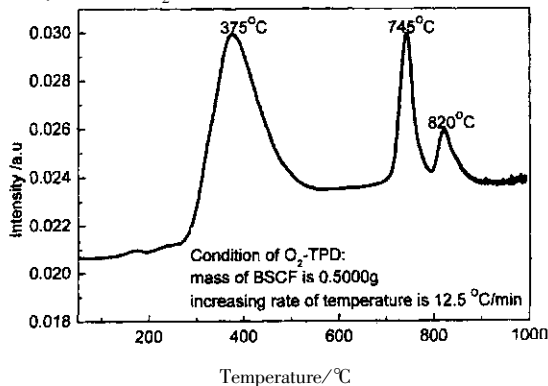


图 2 BSCF 粉末的 O₂-TPD 实验结果

Fig. 2 Results of O₂-TPD of BSCF powder

件不同, O₂-TPD 谱的第一个失氧峰的温度比 δ 值达到最小值的温度低. 此后随着温度的升高, 晶格位的氧也开始失去, δ 值开始增加.

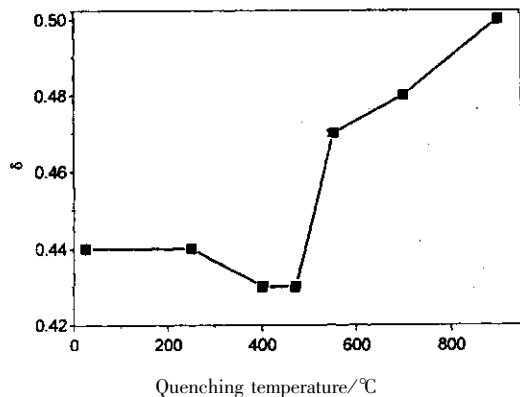
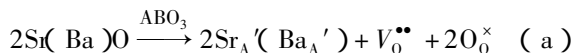


图 3 非化学计量 δ 与淬火温度的关系

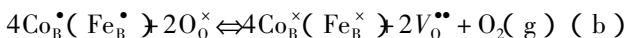
Fig. 3 Quenching temperature dependence of δ

由图 4 可见, 升温时, 电导率随温度先增加, 在 470℃ 时达到最大值, 而后缓慢下降, 到 600℃ 以后基本上不再变化. 降温时, 电导率的变化趋势与升温时一致, 只是在 470℃ 时电导率的最大值变小.

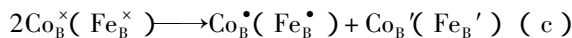
在 BSCF 样品中, 由于 Sr、Ba 等 +2 价离子取代了 ABO₃ 中的 A 位, 因而会产生 Sr_A' 、 Ba_A' 、 $V_O^{\bullet\bullet}$ 等缺陷, 其反应式如下:



晶格位上的氧失去时:



另外过渡金属离子会产生歧化反应:



由电荷平衡方程可得:

$$[Fe_B'] + [Co_B'] + [Ba_A'] + [Sr_A'] = 2[V_O^{\bullet\bullet}] + [Co_B^{\bullet}] + [Fe_B^{\bullet}] \quad (d)$$

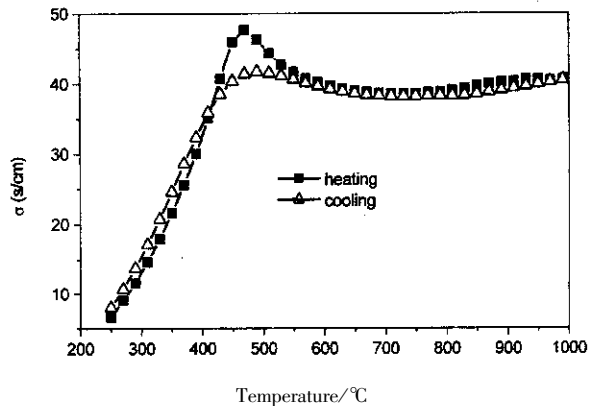
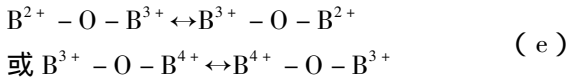


图 4 电导率与温度关系

Fig. 4 Temperature dependence of conductivity

Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 的加入会产生氧空位,并且随着失氧的进行,氧空位也增加,B位上+4价离子减少,而+2和+3价离子增多.相反,如果氧气进入晶格中,则B位上+4价离子增多,+2和+3价离子减少.钙钛矿氧化物中电荷导电是以双交换形式进行的^[11]:



前者称 n 型金属性质,后者称 p 型半导体性质.

联合非化学计量与 O_2 -TPD 实验分析,当温度较低时 δ 较小,B位高价离子较多,此时 BSCF 呈 p 型半导体性质, σ 随温度的增加而增加,并且在 400 ~ 475°C 时, $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ 上吸附的氧一部分进入晶格内部, δ 减小,B位+4价离子增多,有利于导电,所以在 470°C 时 σ 达最大;这与 $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 在 400°C 达到最大值^[12]基本一致.升温 and 降温时,电导率在 470°C 的极值存在差别,其原因可能是:在升温时,随着温度的升高,BSCF 晶格中 $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ 位置上的吸附氧部分进入晶格中,造成 B 位+4价离子变多,样品的 p 型半导体导电能力增强,而在降温时,由于样品在温度较高时 $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ 位置上并没有吸附氧,所以降温时也没有相应的吸附氧进入晶格,降温至 470°C 时相应的 δ 比升温时大, σ 降低.温度大于 470°C 时,从非化学计量实验可以看出,BSCF 的晶格氧开始失去,BSCF 的电子导电性质从 p 型半导体转变成 n 型金属导体,电子和空穴减少的共同作用使 σ 稍稍下降,但 600 ~ 800°C 电导变化不大,800 ~ 900°C 电导达最低,然后电导又开始缓慢增加,其原因可能与体系中发现的相分解有关^[5].

氧渗透测量结果如图 5,850°C 以上,BSCF 的 J_{O_2} 较大,达到了 $1 \mu\text{mol}/\text{cm}^2\text{s}$,活化能较低, $E_a = 63.1 \text{ kJ/mol}$;而 850°C 以下, J_{O_2} 突然下降很多,而活化能变大到 152.3 kJ/mol .说明 BSCF 相结构在 850°C 以下不稳定,这与 Shao 等的结果^[5]一致.

4 结 论

本工作采用 O_2 -TPD,非化学计量(δ),电导率(σ)和氧渗透测量等四种实验手段,对 BSCF 进行了系统地研究.电导率测量表明,在 470°C 以前,BSCF 为 p 型半导体,随着温度的升高,电导率增加,这与 δ 相吻合,因为在温度较低时 δ 较小,BSCF 中 Co^{4+} 和 Fe^{4+} 较多,p 型载流子占主导;同时 O_2 -TPD 和 δ 测量也表明,在 375°C 稍后一点时,吸附在 $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$

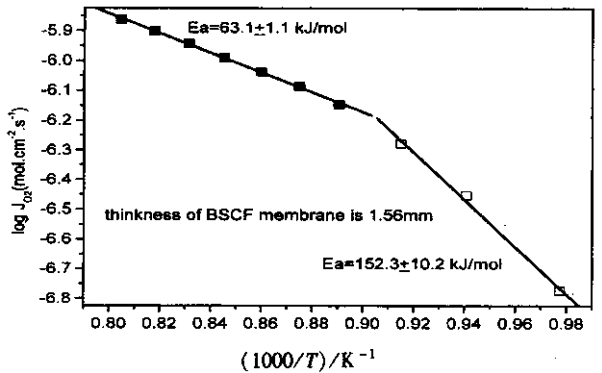


图 5 氧渗透率 J_{O_2} 与温度关系

Fig. 5 Temperature dependence of oxygen permeation rate J_{O_2}

位置上的氧会部分进入晶格中,从而导致 δ 变小, Co^{4+} 和 Fe^{4+} 增多,p 型载流子浓度增加;470°C 以后,BSCF 转变为 n 型金属导体, O_2 -TPD 的第一个失氧峰一直到 500°C,表明此时 B 位 Co^{2+} 和 Fe^{2+} 增加, Co^{4+} 和 Fe^{4+} 减少,这一点也在 475°C 以后 δ 突然增大上得到了证实;在高温下,BSCF 的氧渗透率很大,活化能较小,与在高温下 δ 很大及 O_2 -TPD 存在两个失氧峰基本一致;氧渗透实验表明 BSCF 在高温下是一种很好的氧渗透材料.

参 考 文 献

- [1] Teraoka Y, et al. *Chem. Lett.*, 1985 :1743
- [2] Kruidhof H, Bouwmeester H J M, Van Doorn R H E, Burggraaf A J. *Solid State Ionics*, 1993, **63** -65 :816
- [3] Qiu L, Lee T H, Liu L M, Yang Y L, Jacobson A J. *Solid State Ionics*, 1995, **76** :321
- [4] Shao Zongping, Dong Hui, Xiong Guoxing, Cong You, Yang Weishen. *J. Membrane Science*, 2001, **183** :181
- [5] Shao Zongping, Yang Weishen, Cong You, et al. *J. Membrane Science*, 2000, **172** :177
- [6] Liu L M, Lee T H, Qiu L, Yang Y L, Jacobson A J. *Materials Research Bulletin*, 1996, **31** :29
- [7] Zhang K, Yang Y L, Ponnusamy D, Jacobson A J, Salama K. *J. Mater. Sci.*, 1999, **34** :1367
- [8] Teraoka Y, Zhang H M, Okamoto K, Yamazoe N. *Materials Research Bulletin*, 1988, **23** :51
- [9] Shao Zongping, Li Guangtao, Xiong Guoxing, Yang Weishen. *Powder Technology*, 2002, **122** :26
- [10] Chungyi Tsai, Anthony G. Dixon, Yi Hua. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1988, **81** :1437
- [11] Zener C. *Phys. Rev.*, 1952, **82** :403
- [12] Helmut Ullmann, Trrofimenko N, Naoumidis A, Stover D. *J. European Ceramic Society*, 1999, **19** :791