

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480019953.7

[51] Int. Cl.

C04B 35/40 (2006.01)

B01D 53/32 (2006.01)

C01B 3/36 (2006.01)

B01D 53/22 (2006.01)

B01D 7/02 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008年1月23日

[11] 授权公告号 CN 100363300C

[22] 申请日 2004.7.8

[21] 申请号 200480019953.7

[30] 优先权

[32] 2003.7.11 [33] FR [31] 03/50324

[86] 国际申请 PCT/FR2004/001798 2004.7.8

[87] 国际公布 WO2005/007595 法 2005.1.27

[85] 进入国家阶段日期 2006.1.11

[73] 专利权人 乔治洛德方法研究和开发液化空气有限公司

地址 法国巴黎

[72] 发明人 G·埃切瓜扬 T·沙尔捷  
P·德尔加罗

[56] 参考文献

JP 2001-93325A 2001.4.5

审查员 史惠

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所  
代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图 6 页

[54] 发明名称

钙钛矿材料,制备方法和在催化膜反应器中的使用

[57] 摘要

本发明涉及式(I)的钙钛矿型晶体结构的电子/ $O^{2-}$ 阴离子混合导电材料,  $A_{(1-x-u)}^{(a)} A_x^{(a-1)} A_u^{(a')}$   
 $B_{(1-s-y-v)}^{(b)} B_s^{(b+1)} B_y^{(b+\beta)} B_v^{(b'')} O_{3-d}$ , 其中 a、a-1、a'、b、b+1、b+β 和 b''是分别代表原子 A、A'、A''、B、B'和 B''的化合价的整数; a、a'、b、b''、β、x、y、s、u、v 和 δ 的数值保持晶格电中性; A 代表选自钪、钇或选自镧系元素、铈系元素或碱土金属类的原子; A'代表选自 Al、Ga、In 或 Tl 的原子; B、B'和 B''代表选自过渡金属、碱土金属类、Al、In、Ga、Ge、Sb、Bi、Sn 和 Pb 的原子。本发明还涉及制备所述材料的方法及其用作催化膜反应器的混合导电材料的用途, 用于通过甲烷火天然气的氧化合成合成气。

1. 钙钛矿结晶结构的混合电子/ $O^{2-}$ 阴离子导电材料的制备方法, 其晶格保持电中性, 由通式(I')来表示:



在式(I')中:

$x$ 、 $y$ 、 $u$ 、 $v$  和  $\delta$  的数值保持晶格电中性;

$0 < x \leq 0.5$ ;

$0 \leq u \leq 0.5$ ;

$(x+u) \leq 0.5$ ;

$0 \leq y \leq 0.9$ ;

$0 \leq v \leq 0.9$ ;

$0 \leq (y+v) \leq 0.9$ ; 并且

$0 < \delta$

并且在式(I')中:

$A$  代表选自铈、钇或镧系元素、铜系元素或碱土金属类的原子;

$A'$  不同于  $A$ , 代表选自铈、钇或镧系元素、铜系元素或碱土金属类的原子;

$A''$  不同于  $A$  和  $A'$ , 代表选自铝 (Al)、镓 (Ga)、铟 (In) 和铊 (Tl) 的原子;

$B$  代表选自可以以几种可能化合价存在的过渡金属的原子;

$B'$  不同于  $B$ , 代表选自过渡金属、铝 (Al)、铟 (In)、镓 (Ga)、锗 (Ge)、锑 (Sb)、铋 (Bi)、锡 (Sn) 和铅 (Pb) 的原子; 并且

$B''$  不同于  $B$  和  $B'$ , 代表选自过渡金属、碱土金属类、铝 (Al)、铟 (In)、镓 (Ga)、锗 (Ge)、锑 (Sb)、铋 (Bi)、锡 (Sn) 和铅 (Pb) 的原子;

其特征是所述方法包括下列有序步骤:

步骤(a): 从由至少一种元素  $A$ 、 $A'$  和  $B$  每一者的碳酸盐和/或氧化物

和/或硝酸盐和/或硫酸盐以及如果需要的话 A''、B'和/或 B''的碳酸盐和/或氧化物所组成的混合物中合成具有基本为钙钛矿晶体相的粉末的步骤；

步骤(b): 将从步骤(a)中所获得的粉末混合物成形的步骤；

步骤(c): 从步骤(b)中所获得的成形材料中除去粘合剂的步骤；和

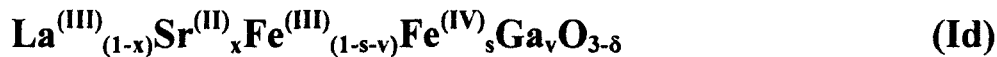
步骤(d): 将从步骤(c)中所获得的材料烧结的步骤；

并且特征是步骤(a)、(c)和(d)中至少一者在氧分压不超过 0.1 Pa 的气态氛围中进行。

2. 权利要求 1 的方法，其特征步骤(c)在控制围绕在将要除去粘合剂的材料的气态氛围中的氧分压  $pO_2$  的同时实施。

3. 权利要求 1 的方法，其中步骤(a)在空气中进行。

4. 一种式(Id)的材料：



其中：

$$0 < s < x,$$

$$x = 0.4,$$

$$v = 0.1, \text{ 和}$$

$$\delta = 0.2 - (s/2) \text{ 并且 } \delta \text{ 是 } 0.180 \pm 0.018.$$

5. 权利要求 1 到 3 中任一项的方法所获得的材料或权利要求 4 所述材料的用途，用作催化膜反应器的混合导电材料，该催化膜反应器被设计用来通过甲烷或天然气的氧化合成合成气。

6. 权利要求 1 到 3 中任一项的方法所获得的材料或权利要求 4 所述材料的用途，用作陶瓷膜的混合导电材料，该陶瓷膜被设计用来从空气中分离氧。

## 钙钛矿材料，制备方法和在催化膜反应器中的使用

本发明的主题是一种钙钛矿结构的混合（电子/ $O^{2-}$ 阴离子）导电材料，其制备方法以及将它用于催化膜反应器中来实施将甲烷或天然气转变成合成气（ $H_2/CO$ 混合物）的重整操作的用途。

由这样的陶瓷材料所形成的催化膜反应器，此后称之为（CMR）允许从空气中分离出氧，这种氧的扩散是以离子的形式通过陶瓷材料，而后者与天然气（主要是甲烷）在沉积在膜上的催化位点（Ni或贵金属颗粒）上起化学反应。通过GTL（气体到液体）过程从合成气到液态燃料的转化要求一个为2的 $H_2/CO$ 摩尔比例。这个比例2可以通过一个包括CMR的过程直接获得。

钙钛矿是一种式 $CaTiO_3$ 的矿物，具有可通过XRD（X射线衍射）加以辨认的特殊晶体结构。这种化合物的晶胞是一个立方体，立方体的角被 $Ca^{2+}$ 阳离子所占据，立方体的中心被 $Ti^{4+}$ 阳离子所占据而每个面的中心被 $O^{2-}$ 氧阴离子所占据。

钙钛矿家族的氧化物用通式 $ABO_3$ 来表示，其中A和B是金属阳离子，它们的电荷总数等于+b。原则上，A是镧系元素，B是过渡金属。经过扩展，任何式 $ABO_3$ 的化合物，其中A和B可以是上面所提及的化学元素或这些元素带有不同阳离子的混合物，并具有上面所提及的结晶结构，都称之为钙钛矿。

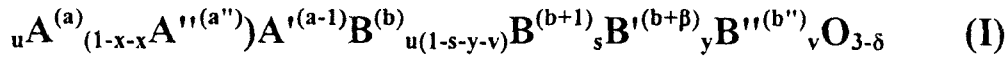
为了形成 $A_{1-x}A'_x B_{1-y}B''_y O_3$ 型钙钛矿化合物，用A'和B'部分取代元素A和B，需要对材料做很多将被证实对预期的应用特别有利的改变。

美国专利US5648304和US5911860公开了具有钙钛矿结构的混合导电材料。但是这些材料没有适于CMR应用的最佳性能的配方和合成方法。

由此本申请人的目标是开发出这样的新的材料，它展示出比现有技术

的材料更大的离子电导率，同时随着时间的流逝依然保持稳定性。

因此，根据第一个方面，本发明的目的是一种具有钙钛矿结构的混合电子/O<sup>2-</sup>阴离子导电材料，其特征是它基本上是由式(I)的化合物所组成：



其中，在式(I)中：

a, a-1, a'', b, b+1, b+β 和 b''是代表各自原子 A、A'、B、B'和 B''化合价的整数；a、a''、b、b''、β、x、y、s、u、v 和 δ 是保持晶格电中性的数值；

$$a > 1;$$

a''、b 和 b''大于零；

$$-2 \leq \beta \leq 2;$$

$$a+b=6;$$

$$0 < s < x;$$

$$0 < x \leq 0.5;$$

$$0 < u \leq 0.5;$$

$$x+u \leq 0.5;$$

$$0 \leq y \leq 0.9;$$

$$0 \leq v \leq 0.9;$$

$$0 \leq (y+v+s) \leq 0.9;$$

$$[u(a''-a)+v(b''-b)-x+s+\beta y+2\delta]=0;$$

并且  $\delta_{\min} < \delta < \delta_{\max}$  且

$$\delta_{\min}=[u(a-a'')+v(b-b'')-\beta y]/2 \text{ 并且}$$

$$\delta_{\max}=[u(a-a'')+v(b-b'')-\beta y+x]/2;$$

并且在式(I)中：

A 代表选自钪、钇或镧系、铈系或碱土金属类的原子；

A'不同于 A，代表选自钪、钇或镧系、铈系或碱土金属类的原子；

A''不同于 A 和 A'，代表选自铝、镓、铟和铊或选自碱土金属类的原子；

B 代表选自可以以几种可能化合价存在的过渡金属原子;

B'不同于 B, 代表选自过渡金属、铝 (Al)、铟 (In)、镓 (Ga)、锗 (Ge)、锑 (Sb)、铋 (Bi)、锡 (Sn)、铅 (Pb) 和钛 (Ti) 的原子; 且

B''不同于 B 和 B', 代表选自过渡金属、碱土金属类、铝 (Al)、铟 (In)、镓 (Ga)、锗 (Ge)、锑 (Sb)、铋 (Bi)、锡 (Sn) 和铅 (Pb) 或钛 (Ti) 的原子。

在 A、A'或 B''中, 表述“碱土金属类”应理解为一种基本上选自镁 (Mg)、钙 (Ca)、锶 (Sr)、钡 (Ba) 的原子。

在 A 中, 表述“镧系”应理解为一种基本上选自镧 (La)、铈 (Ce)、镨 (Pr)、钕 (Nd)、钐 (Sm)、铕 (Eu)、钆 (Gd)、铽 (Tb)、镝 (Dy)、铒、铥 (Er)、镱 (Tm)、镱 (Yb) 和镱 (Lu) 的原子。

在 B 中, 表述“可以以几种可能化合价存在的过渡金属”应理解为拥有至少两种可能相邻的氧化态的金属, 更特别是选自钛 (Ti)、钒 (V)、铬 (Cr)、锰 (Mn)、铁 (Fe)、钴 (Co)、镍 (Ni)、铜 (Cu)、锆 (Zr)、钼 (Mo)、钌 (Ru)、铑 (Rh)、钽 (Ta)、钨 (W)、铼 (Re)、锇 (Os)、铱 (Ir) 和铂 (Pt) 的原子。

在 B'或 B''中, 表述“过渡金属”应理解为一种基本上选自钛 (Ti)、钒 (V)、铬 (Cr)、锰 (Mn)、铁 (Fe)、钴 (Co)、镍 (Ni)、铜 (Cu)、锌 (Zn)、锆 (Zr)、铌 (Nb)、钼 (Mo)、钌 (Ru)、铑 (Rh)、钯 (Pd)、银 (Ag)、铪 (Hf)、钽 (Ta)、钨 (W)、铼 (Re)、锇 (Os)、铱 (Ir) 和铂 (Pt) 和金 (Au) 的原子。

根据第一个特殊方面, 本发明的目标是如上所定义的材料, 其中, 在式(I)中,  $\delta$  等于一个最佳值  $\delta_{opt}$ , 该值确保它作为一个混合离子/电子导体在操作温度与压力条件下的足够的稳性具有最佳离子电导率。

如在这里将被解释到的, 在晶格中存在氧空缺将促进氧扩散到本发明的材料中。现在已经发现, 就元素 A、A'、A''、B、B'和 B''而言的化学组成的简单选择并不能修复氧空缺的数目, 因此这不是确保优良离子电导率

和常规使用条件下优良稳定性的充分条件，特别是在约 600℃和 1000℃之间的操作温度下。

根据第二个特殊方面，本发明的主题是如上所定义的材料，其中，在式(I)中，a 和 b 等于 3。

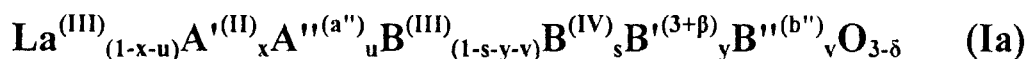
根据第三个特殊方面，本发明的主题是如上所定义的材料，其中，在式(I)中，u 等于 0。

根据第四个特殊方面，本发明的主题是如上所定义的材料，其中，在式(I)中，u 不等于 0。

根据第五个特殊方面，本发明的主题是如上所定义的材料，其中，在式(I)中，(y+v) 的和等于 0。

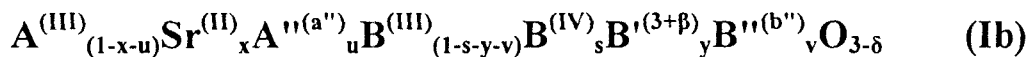
根据第六个特殊方面，本发明的主题是如上所定义的材料，其中，在式(I)中，(y+v) 的和不等于 0。

根据第七个特殊方面，本发明的主题是如上所定义的材料，其中，在式(I)中，A 选自 La、Ce、Y、Gd、Mg、Ca、Sr 或 Ba 并更特别是式(Ia)的材料：



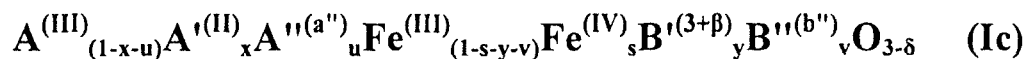
相当于 a 和 b 等于 3 并且 A 代表镧原子的式(I)。

根据第八个特殊方面，本发明的主题是如上所定义的材料，其中，在式(I)中，A'选自 La、Ce、Y、Gd、Mg、Ca、Sr 或 Ba 并更特别是式(Ib)的材料：



相当于 a 和 b 等于 3 并且 A'代表锶原子的式(I)。

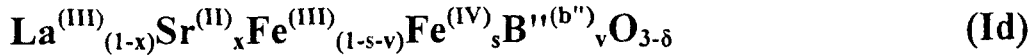
根据第九个特殊方面，本发明的主题是如上所定义的材料，其中，在式(I)中，B 是选自 Fe、Cr、Mn、Co、Ni 和 Ti 并且，更特别地，该主题是式(Ic)的材料：



相当于 b=3 并且 B 代表铁原子的式(I)。

根据第十个特殊方面, 本发明的主题是如上所定义的材料, 其中, 在式(I)中, B'选自 Co、Ni、Ti、Mn、Cr、Mo、Zr、V 和 Ga。

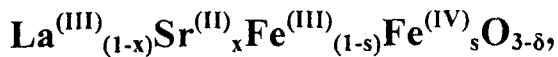
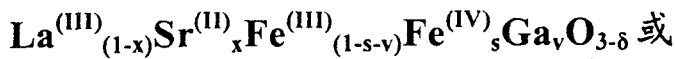
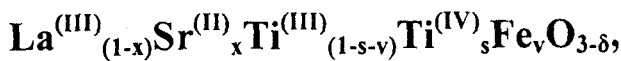
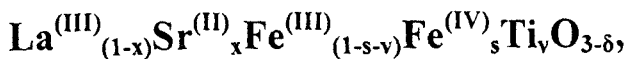
根据第十一个特殊方面, 本发明的主题是如上所定义的材料, 其中, 在式(I)中, B''选自 Ga 或 Ti, 并且, 更特别地, 该主题是式(Id)的材料:



相当于  $a=b=3$ ,  $u=0$ , 并且 B 代表铁原子, A 代表镧原子且 A'代表铈原子的式(I)。

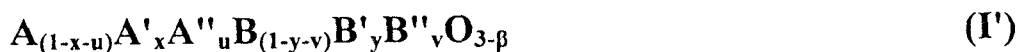
根据第十二个特殊方面, 本发明的主题是如上所定义的材料, 其中, 在式(I)中, A''选自 Ba、Ca、Al 和 Ga。

这些材料的例子有那些式(I)是以下任意一者的那些:



以及更特别是如上所定义的式(Id)的那些, 其中  $x=0.4$ , B''代表三价镓原子,  $v=0.1$ ,  $\delta=0.2-(s/2)$  并优选其中  $\delta=\delta_{\text{opt}}=0.180\pm 0.018$ 。

本发明的主题也包括具有钙钛矿结晶结构的混合电子/ $\text{O}^{2-}$ 阴离子导电材料的制备方法, 其晶格保持电中性, 由原式(I')来表示:



在式(I')中:

$x$ 、 $y$ 、 $u$ 、 $v$  和  $\delta$  是能保持晶格电中性的数值;

$$0 < x \leq 0.5;$$

$$0 \leq u \leq 0.5;$$

$$(x+u) \leq 0.5;$$

$$0 \leq y \leq 0.9;$$

$$0 \leq v \leq 0.9;$$

$$0 \leq (y+v) \leq 0.9; \text{ 且}$$

$$0 < \delta$$

并且在式(I')中:

A 代表选自钪、钇或镧系、铈系或碱土金属类的原子;

A'不同于 A, 代表选自钪、钇或镧系、铈系或碱土金属类的原子;

A''不同于 A 和 A', 代表选自铝 (Al)、镓 (Ga)、铟 (In) 和铊 (Tl) 的原子;

B 代表选自可以以几种可能化合价存在的过渡金属原子;

B'不同于 B, 代表选自过渡金属、铝 (Al)、铟 (In)、镓 (Ga)、锗 (Ge)、锑 (Sb)、铋 (Bi)、锡 (Sn)、铅 (Pb) 的原子; 和

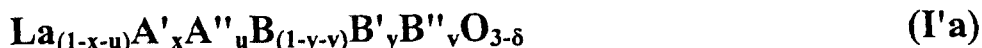
B''不同于 B 和 B', 代表选自过渡金属、碱土金属类、铝 (Al)、铟 (In)、镓 (Ga)、锗 (Ge)、锑 (Sb)、铋 (Bi)、锡 (Sn) 和铅 (Pb) 的原子;

其特征是它包括下列连续步骤:

- 步骤(a): 从由至少一种每一元素 A、A'和 B 的碳酸盐和/或氧化物和/或硝酸盐和/或硫酸盐和/或盐, 以及, 如果需要的话, A''、B'和/或 B''的碳酸盐和/或氧化物和/或硝酸盐和/或硫酸盐和/或盐, 所组成的混合物中合成出具有基本上是钙钛矿晶体相粉末;
- 步骤(b): 将从步骤(a)中所获得的粉末混合物成形;
- 步骤(c): 从在步骤(b)中所形成的材料中除去粘合剂; 和
- 步骤(d): 将从步骤(c)中所获得的材料烧结;

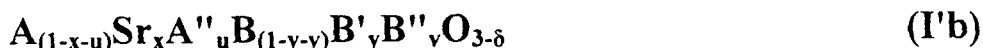
并且特征是 (a)、(c)和(d)中至少一个步骤在控制围绕反应混合物的气态氛围中的氧分压 ( $pO_2$ ) 的同时实施。

在如上所定义的式(I')中, A 更特别选自 La、Ce、Y、Gd、Mg、Ca、Sr 和 Ba 并且, 在这种情形中, 通过如上所定义的方法制备出来的材料优选为式(I'a)的材料:



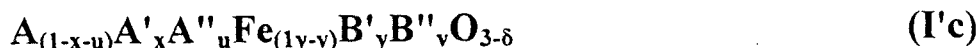
相当于 A 代表镧原子的式(I')。

在如上所定义式(I')中, A'更特别选自 La、Ce、Y、Gd、Mg、Ca、Sr 和 Ba 并且, 在这种情形中, 通过如上所定义的方法制备出来的材料优选为式(I'b)的材料:



相当于 a 和 b 等于 3 并且 A'代表镱原子的式(I')。

在如上所定义的式(I')中, B 更特别要选自 Fe、Cr、Mn、Co、Ni 和 Ti 并且, 在这种情形中, 通过如上所定义的方法制备出来的材料优选为式(I'c)的材料:



相当于 b=3 并且 B 代表铁原子的式(I')。

优选使用如上所定义的方法来制备 (I'd) 式的材料:



相当于 a=b=3, u=0, y=0, B 代表铁原子, A 代表镧原子, A'代表镱原子并且 B''选自 Ti 和 Ga 的式(I')。一般在实施如上所定义方法的步骤(a)之前, 将高纯的前体粉末预先洗涤和/或干燥和/或加热到 600°C 以取出挥发性化合物和被吸收的水。然后将它们称重并以适当的比例混合来获得所需要的混合物。在溶剂存在下通过摩擦将前体混合物研磨, 以获得一个细碎的均匀混合物。干燥后, 使所得到的粉末经历步骤(a)。

步骤(a)一般包括煅烧, 它一般是在温度在 800°C 和 1000°C 之间, 优选在 900°C 和 1200°C 之间, 在空气中或在一个控制的氛围中, 持续 5 小时到 15 小时。进行 XRD 分析以确定粉末的反应的状态。如果必要的话, 将粉末进一步研磨, 然后根据相同的方案进行煅烧直到前体已经完全反应并已获得所需要的钙钛矿相。

在如上所定义方法的步骤(a)后, 粉末以钙钛矿相为主以及可能还有少

量的在 0 和 10 体积%之间变化的次要相(反应性介于一些前体之间,导致低氧化物)。这些相的性质和比例可随着所达到的温度、混合的均匀性和所用的氛围类型而变化。

在成形步骤(b)之后,可将成形的粉末研磨以符合成形方案所要求的颗粒大小、形状和比表面积。通过颗粒度分析或通过 SEM 或通过任意其它特定的仪器来检查粉末的颗粒度。

成形步骤(b)可包括:

- 挤出操作,例如以形成蜂窝状结构或板或管;
- 共挤出操作,例如以形成多孔管或板或致密的膜;
- 挤压操作,例如以形成管状或碟状或圆柱形或平板;或
- 带状物铸造操作,例如以形成随后可被切碎的板。

这些方法一般要求添加有机化合物如得到适合于工艺的流动特性和有利于机械特性的粘合剂和增塑剂,这样在最初阶段就可以搬运这些物体,也就是说在烧结之前。

有机化合物的去除要求在烧结之前有一个热处理步骤。这个步骤(c),所谓的粘合剂去除步骤,是在空气或在控制的氛围的炉子中,在一个适当的热循环中,一般在缓慢的加热速率下通过在最高介于 200 和 700°C、优选介于 300°C 和 500°C 的保持温度下热解进行的。经过这个步骤后,膜的相对密度必须达到至少 55%以便有利于烧结过程中物体的致密化。

烧结步骤(d)是在被控的( $pO_2$ )氛围和在载体上以及介于 800 和 1500°C,优选介于 1000°C 和 1400°C 的温度下进行的,持续 2 到 3 小时,在支撑物和材料之间只有很少或没有相互作用。由此优选使用由氧化铝( $Al_2O_3$ )或氧化镁(MgO),或同样材料的粗糙粉末的床所构成的支撑物。经过这个步骤后,膜必须要被致密化到至少 94%以便不能渗透任何类型分子气体扩散。

根据实现如上所定义的方法的第一个特别方式,在步骤(a)所得到的粉末是通过带状物铸造(步骤 b)来成型的。通过引入适合的有机化合物作

粘合剂（例如甲基丙烯酸酯树脂或 PVB）、分散剂（例如磷酸酯）和增塑剂（例如邻苯二甲酸二丁酯），有可能获得控制的厚度（介于 100 和 500 微米之间）的带。这个带可被切成直径 30 毫米的盘。可将这些盘堆积起来，在 65°C 和 50MPa 下热压粘结 5 到 6 分钟以获得更大的厚度。然后膜经过粘合剂去除步骤（步骤 c）并被烧结（步骤 d）。

根据实现如上所定义的方法的第二个特别方式，实施步骤(c)的同时，监测经历粘合剂去除的材料周围的气态氛围的氧分压 ( $pO_2$ )。

在实现如上所定义的方法的第三个特别方式中，步骤(d)是在气态氛围中实施的，氧分压被控制在  $10^{-7}$ Pa 和  $10^5$ Pa 之间，优选接近于 0.1Pa，并且在这种情形中，步骤(a)优选在空气中来实施。

另一方面，本发明的主题是式(I')的材料，如上所定义，特别是(I'a)、(I'b)、(I'c)或(I'd)式的材料，其中  $\delta$  取决于进行了步骤(a)、(d)和任选的(c)的气态氛围中的氧分压。

最后，本发明的主题是如上所定义的材料被用作催化膜反应器的混合导电材料（电子和离子导体）的用途，催化膜反应器是被设计用来通过甲烷或天然气的氧化来合成合成气的。

图 1 是阴离子和电子扩散通过运行中的催化膜反应器的示意图。

下面的陈述意在阐述发明，但不是限制它。

## La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.9</sub>Ga<sub>0.1</sub>O<sub>3- $\delta$</sub> 式材料的制备

### 材料的合成

制备出预热以除去任何残留的水或气态杂质的粉末混合物，所述混合物含有：

- 44.18 克 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ampere Industrie<sup>TM</sup>; 纯度 > 99.99 重量%);
- 26.69 克 SrCO<sub>3</sub> (Solvay Baris<sup>TM</sup>; 纯度 > 99 重量%);
- 32.81 克 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Alfa Aesar<sup>TM</sup>; 纯度 > 99 重量%);

- 4.28 克  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (Sigma Aldrich™; 纯度 > 99 重量%)。

混合物和由氧化钇稳定的氧化锆 (YSZ) 所制成的圆球、水性或有机溶剂和任选的分散剂一起, 在带有由相同材料制成的旋转刀片的聚乙烯广口瓶中一起研磨。

这种摩擦研磨得到了更小直径和相对球状的粉末颗粒并呈单峰颗粒度分布的均匀混合物。经过这个第一次研磨操作后, 颗粒的平均粒径介于 0.3 微米和 2 微米之间。广口瓶的内容物通过一个网眼尺寸为 200 微米的筛子以便将粉末从球中分离出来。在进行煅烧前将这种筛过的粉末干燥并贮存好。

将所获得的粉末在炉子中的氧化铝耐火材料上煅烧。通过在炉子中循环适当的气体或气体混合物来调整氛围的氧分压。监测氧分压以使其维持在  $[10^{-7}\text{Pa}$  到  $10^5\text{Pa}]$  的范围里。炉子在升温开始前用混合气体吹扫以建立起所需要的氧分压, 这通过位于炉子出口处的氧探测器或色谱仪来检测。

气体混合物由 0 到 100% 氧所组成, 其余部分是其他类型的气体, 优选为氩或氮或二氧化碳。然后将温度升到介于  $900^\circ\text{C}$  和  $1200^\circ\text{C}$  之间的保持温度, 并维持 5 小时到 15 小时。温升速率通常介于  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  和  $15^\circ\text{C}/\text{min}$  之间, 而下降速率由炉子的自然冷却来控制。

然后使用 XRD 来检查粉末的反应状态。任选按相同的方案将粉末进一步研磨和/或煅烧, 直到前体的反应完成并获得所希望的钙钛矿相。

通过用于陶瓷的常规方法来将获得钙钛矿粉末。这类方法系统地依赖于在实际烧结步骤和高温 (步骤 d) 之前的有机化合物的添加, 有机化合物通过高温分解来取出 (步骤 c: 粘合剂去除)。

将得到的陶瓷部件引入到炉子中, 在先前的煅烧步骤中对氧分压加以控制。以约  $0.1^\circ\text{C}/\text{min}$  到  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  的速度缓慢地升高温度, 一直到达介于  $300^\circ\text{C}$  和  $500^\circ\text{C}$  之间的第一保持温度 (粘合剂去除步骤 c)。保持时间在 0 和 5 小时之间变化, 取决于所使用的条件和部件的体积。可以在一个控制的氛围或未加控制的氛围中实施这个操作。氧量介于  $10^{-7}\text{Pa}$  和  $10^5\text{Pa}$  之间,

优选不超过 0.1Pa。封闭空间的氧分压一旦建立，将温度升高到烧结温度，一般介于 1000℃和 1400℃之间，并持续 1 到 3 小时，控制炉中的氧分压。回到室温时检查部件的相对密度并检查没有裂缝，以确保膜的不渗透性。

在空气中 ( $p_{O_2}=2 \cdot 10^4 Pa$ ) 或氮中 ( $p_{O_2}=0.1 Pa$ ) 实施这两个主要制备步骤 (合成 (步骤 a) 和烧结 (步骤 d))。被测的流动的温度在 500℃和 1000℃之间变化。在这个实施例中所用的氧化和还原性气体分别为空气和氮。在几个小时的操作中进行多次测量。

使用氧探测器和/或气相色谱 (GC) 来测量在热室下游氩中的氧量。

表 1 给出了合成方案对本发明描述的材料所产生的影响。

图 5 给出了在 1000℃和两侧为大气压下，对空气/氮混合物操作超过 100 小时的氧渗透流量的稳定性。

表 1

| 方案 | 合成 | $p_{O_2}$ (Pa) | 在 500℃的<br>氧流量<br>( $Nm^3/m^2/h$ ) | 在 1000℃的<br>氧流量<br>( $Nm^3/m^2/h$ ) |
|----|----|----------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| P1 | 煅烧 | $2 \cdot 10^4$ | $\approx 0$                        | 0.17                                |
|    | 烧结 | $2 \cdot 10^4$ |                                    |                                     |
| P2 | 煅烧 | $2 \cdot 10^4$ | 0.10                               | 0.51                                |
|    | 烧结 | 0.1            |                                    |                                     |
| P3 | 煅烧 | 0.1            | $\approx 0$                        | 0.18                                |
|    | 烧结 | $2 \cdot 10^4$ |                                    |                                     |
| P4 | 煅烧 | 0.1            | 0.25                               | 1.5 然后 CMR<br>裂开 (不稳定体系)            |
|    | 烧结 | 0.1            |                                    |                                     |

### X 射线衍射的鉴定 (XRD)

在合成方案的各个步骤 (煅烧后，烧结前或事后检查)，在块状或粉状样品上进行 XRD 分析，并用来检查材料的特性 (相，结晶体系) 和它按照方案的演变。

### 通过 TGA (热解重量分析) 的低于化学计量的计量测定

材料的低于化学计量的计量,也就是说在本发明所述式子中的  $\delta$  值,是根据所利用的合成方案来确定的,通过测量作为温度和氧分压的函数的重量的减少或增加。粉末需要预先被干燥,这样重量的变化就可以仅被描述成氧和大气交换。

将被还原成粉末并已干燥的烧结材料或粉末放置于为了本目的而准备的热天平室的氧化铝坩埚中。热程序和媒介的氧分压按照那些材料煅烧或烧结方案的那些来控制。被记录成对应固定不变的氧分压下的温度的函数的质量变化对应的信号被用来推算出材料的氧的低于化学计量的计量。

### 通过膜的氧流量的分析

用直径为 30mm 并且厚度介于 0.1 和 2mm 之间的薄盘状部件实施流量测试,这些是按上面的指示制备出来的。

将这些膜放置于如图 4 所示的装置中,图 4 是所用反应器的剖面示意图。膜(1)的直径在 25mm 左右,厚度介于 0.1 和 2 毫米之间。它们被各自放置在位于热室(3)中的氧化铝管(2)的顶端。含有控制的氛围(4)的致密氧化铝管在操作中起到还原剂的作用(惰性或还原性气体)。膜的反面用氧化性氛围(5)(空气或可变  $pO_2$  氛围)吹扫。在氧化铝管和膜之间存在一层不能透过的密封垫(6)以保证在高温下两种氛围之间的密封。位于还原性气体通路中和膜(7)之后的氧探测器或色谱被用来测量通过材料的氧通量。

使用下面的公式计算出氧通量并根据温度和压力条件进行归一化:

$$J_{O_2} = \frac{C \times D}{S} \times \alpha$$

其中:

$J_{O_2}$  是通过膜的氧通量 ( $Sm^3/m^2/h$ );

C 是在出口处的  $O_2$  浓度 (ppm);

D 是载气流速 ( $m^3/h$ );

$S$  是膜的有效面积 ( $\text{m}^2$ );

$\alpha$  是体积归一化因子[其中,  $T_{\text{归一化}}=273\text{K}$ ,  $P_{\text{归一化}}=10^5\text{Pa}$  ( $1013\text{mbar}$ ) ]:

$$\alpha = \frac{P_{\text{测量}} \cdot T_{\text{归一化}}}{P_{\text{归一化}} \cdot T_{\text{测量}}}$$

## 讨论

用于热处理(煅烧、粘合剂的去除和烧结)的氛围对材料的离子导电特性的影响先前已提到过。虽然各种热处理的氛围允许产生适量的氧空缺,但材料的总化学计量将稳定,在操作中不变化。这是因为氧从还原侧离开材料,但立即从氧化侧的空气中补充氧,这样空缺的总量没有改变。

因此极重要的是在膜被这样使用时,这些空缺的数量必须作调整。

在本发明材料的情形中,不论它是高温下( $>900^\circ\text{C}$ )在一个低的被控制的氧分压的控制的氛围中的合成(或煅烧,步骤 a)和/或烧结(步骤 d)(后者包括步骤 e)的粘合剂去除循环),氧的低于化学计量的计量是通过一个制备步骤来规定的。在这点上,热室可以用惰性气体(例如  $\text{N}_2$  或  $\text{Ar}$ )或还原性气体(例如  $\text{H}_2/\text{N}_2$  或  $\text{H}_2/\text{He}$ )吹扫或者它可以处于动态真空中。

在这些可能性中,优选用惰性气体吹扫炉子。

可在空气中或在惰性气体中煅烧前体混合物,然后在惰性气体中烧结(控制  $p\text{O}_2 < 0.2$ )。晶格的氧含量变化可通过 XRD (X 射线衍射)或 TGA (热重分析)来监测。

具体而言,在材料的晶格中的空缺的出现改变了其结构和/或其结晶特性。XRD 揭示了:

- 结晶体系的变化(例如从一种低空缺含量的菱形钙钛矿到更高空缺含量的立方形钙钛矿); 或
- 系统的晶格参数上的变化,它们随着低于化学计量的计量而增加。

图 2 展示了多晶样品的 X 射线衍射图并显示出了在合成过程中氧分压对材料结构的影响。在这个例子中,在空气中合成的材料并不具有和在氩

中合成的材料一样的结晶体系。实际上，可以看到，在氩中合成的材料的所有峰是狭窄的，而在空气中合成的材料的一些峰是双峰（它们有一个肩部）。因而在氩中合成的材料呈立方对称，而在空气中合成的材料呈菱形对称。

已知阳离子之间的排斥在低于化学计量的计量的材料中更大，这有增大晶胞体积的作用。结果，在这个图中，所有的线向更小的角度移动。

材料中氧的损失通过质量的损失也得到表现，其通过 TGA 所测量到的量允许被估算成最终的空缺含量。

所有上面所谈及的使用具有低控制  $pO_2$  合成氛围的优点当然仅在经得住这样氛围的材料的情形中才有效。

由此所述材料在各合成步骤中所用的温度和氧分压条件下都是稳定的，这也就是说它们能保持它们的化学稳定性和它们的总的钙钛矿型结构。由此，经过各合成步骤之后，希望通过例如 XRD 来检查材料没有被全部或部分分解掉。

在一个具有控制的  $pO_2$  氛围的合成方案也提供了另一个好处，就是极大地降低了在烧结的膜中次要相的存在。

这是因为从前体合成粉末很少会导致单相的形成。这些次要相可间接降低材料的性能，因为它们的存在，通过消耗掉它的某些元素，改变了主相的配方。现在，由于很难确切地预知到次要相的比例和性质，就不能确保从前体的初始量的调整来获得最终材料的配方。

包含于在空气中烧结的本发明材料的次要相是由  $ABO_3$ 、 $AB_2O_4$ 、 $A_2BO_4$  型或混合的  $AA'BO_3$ 、 $ABB'O_3$ 、 $AA'BB'O_3$  化合物所组成。现在，对于大部分的情形，在低的氧分压下，这些相不稳定，因此在  $pO_2 < 2 \cdot 10^4 Pa$  下处理可极大地减小次要相的比例。

图 3 阐明了制备方案（合成与煅烧）对存在于材料中的相的性质的影响。它显示了为了促成低于化学计量的计量的相的存在和减少夹杂物的存在，在低氧分压下烧结材料特别有利，夹杂物会消耗掉某些使材料具有导

电性能的元素。

另外，当材料是在氧化性氛围中进行烧结时，例如在空气中，材料的氧的低于化学计量的计量的量变低了，它对通量产生消极影响。当在空气中进行烧结以促使夹杂物的出现时，这些消极影响会变得更大。

可以设想在被用作催化剂之前，在空气中烧结的材料应处在惰性氛围中，但是，由此所发生的微结构改变导致膜破裂。

很明显，对具有有用性能的混合导电钙钛矿型材料的寻找不能仅从其配方出发。本发明显示了制备方案，特别是在低氧分压（真空，惰性或还原性气体）下的合成步骤（步骤 a）和/或烧结步骤（步骤 d），对它性能的影响。

通量性能（= $O^{2-}$ 离子的离子电导率+电子电导率）的这种改变直接归咎于结晶子晶格中存在氧空缺。材料的构成离子，例如  $La^{3+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Ga^{3+}$ 和  $O^{2-}$ ，被组织成一个被描述成钙钛矿型晶胞的特殊结构。当这些位置之一空缺时氧阴离子就占据其特定特定位置-由此在晶格中产生一个空缺。

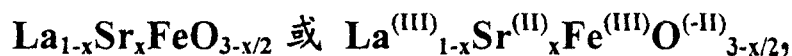
当材料被用作 CMR 时，在每一侧分压的差异是氧扩散通过晶格的推动力，仅在高温下这种扩散才成为可能。在氧子晶格中空缺的存在增加了阴离子的扩散速率并降低了这种扩散的活化能（或温度）。图 6 阐明了在这样的一个催化膜反应器中的氧扩散。

由此应该就明白在材料中材料必须要有氧空缺以便可用于 CMR 场合中。

对材料中低于化学计量的计量的寻找首先是通过其初始配方来获得的，特别是通过用一种可能产生空缺的元素掺杂到材料中。随后，第二步，通过制备方案来获得低于化学计量的计量。

在上述的实施例，以铈作为掺杂到镧中的掺杂剂。 $Sr^{2+}$ 的离子半径近似于  $La^{3+}$ 的离子半径，这样它才被结合到钙钛矿的晶格中。然而，其电荷不同，因为它拥有一个额外的电子。因此用铈取代镧会导致电子过量，而这立即被晶体补偿以保持其电中性。根据第一种机理，这种补偿是通过

氧的去除来提供的，它产生了正电荷空缺，这样正电荷就抵消掉负电荷。这样式子如下：



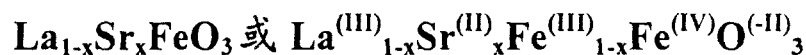
这里  $x$  是用镧代替锶的次数。

由此电中性等式如下：

$$3(1-x)+2x+3-2(3-x/2)=0$$

第二种机理允许用离子的价电荷来补偿负电荷。离子<sup>+++</sup>夺取过量的电子并变成离子<sup>IV</sup>。

如果在空缺存在下离子的价电荷优先出现，材料可呈低于化学计量的计量，从而不具有令人满意的特性。在这种情形中，式子为：



这里  $x$  是用镧代替锶的次数。

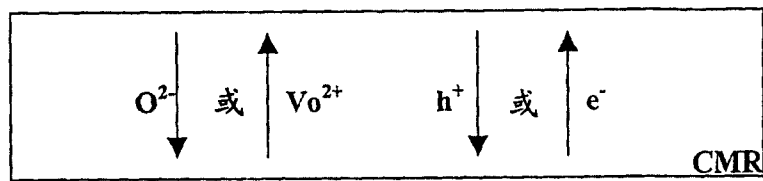
由此给出电中性等式如下：

$$3(1x)+2x+3(1-x)+4x-2\cdot(3)=0。$$

本发明材料的化学计量介于两种上述极端情况之间变化，依赖于周围的氧分压。在材料制备的各个步骤中，特别是在煅烧和烧结过程，通过控制氧分压，有可能获得最优化的化学计量  $\delta_{\text{opt}}$  以及可以接受的导电性能，同时保持材料的稳定性。由此对于材料，目标位于图 7 的曲线中所展现的最大值，它阐明了最优通量/稳定性的妥协。这里稳定的概念对应于在操作过程中被保持的材料空缺量，其寿命取决于此。

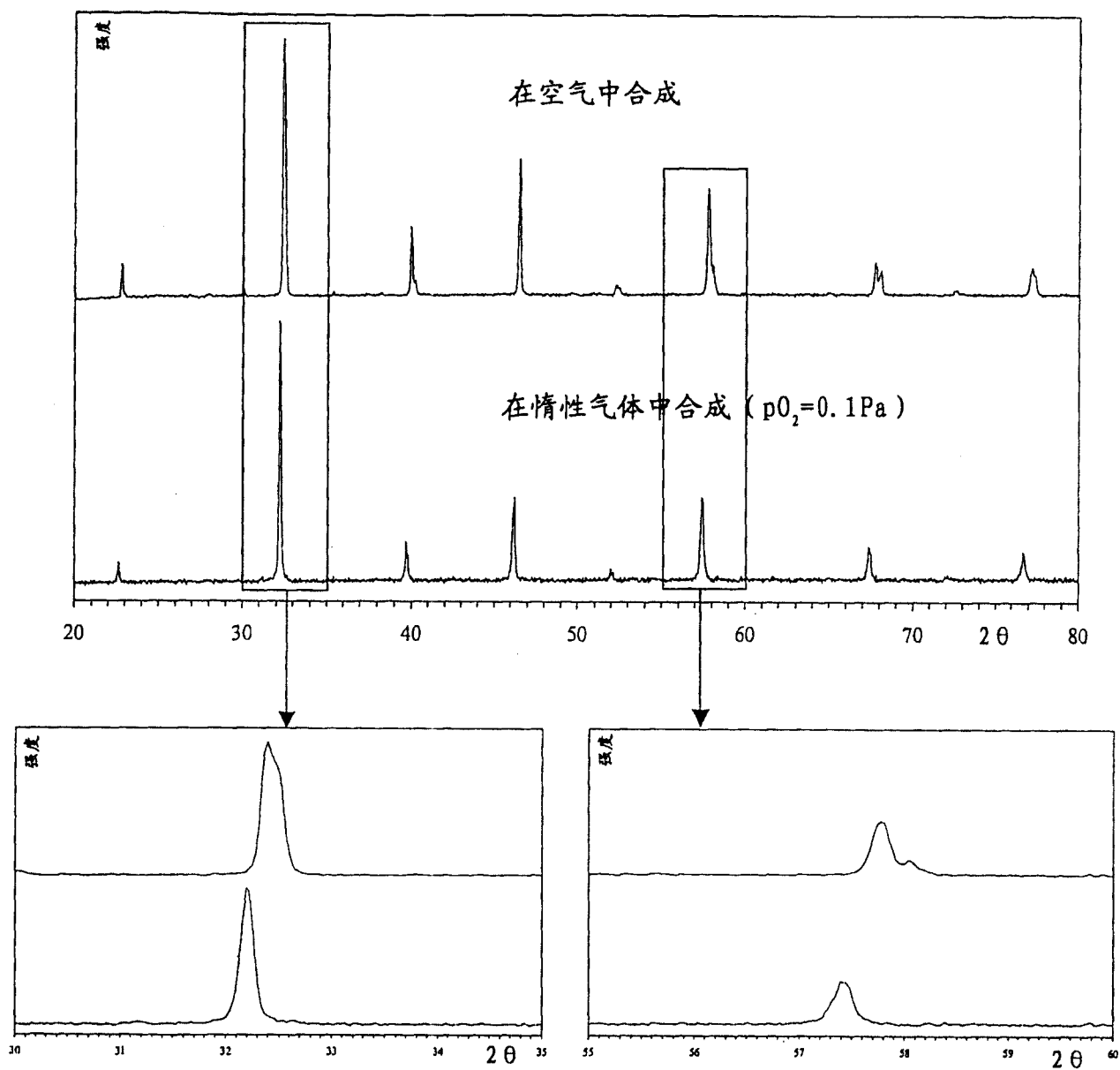
图 1

空气,  $O_2$ , 高  $pO_2$



$CH_4$ , 天然气, 低  $pO_2$

图 2



上：在空气（上部）和氩（下部）中合成的粉末上的 X 射线衍射图

下左：主要峰的放大图

下右：次要峰的放大图

图 3

|   | 合成 | 氛围 | $ABO_3$ 相 | $ABO_{3-\delta}$ 相 | 次要相 |
|---|----|----|-----------|--------------------|-----|
| 1 | 煅烧 | 氧化 | +++       | +                  | +++ |
|   | 烧结 | 氧化 |           |                    |     |
| 2 | 煅烧 | 氧化 | /         | +++                | +   |
|   | 烧结 | 还原 |           |                    |     |
| 3 | 煅烧 | 还原 | +++       | +                  | ++  |
|   | 烧结 | 氧化 |           |                    |     |
| 4 | 煅烧 | 还原 | /         | +++                | /   |
|   | 烧结 | 还原 |           |                    |     |

图 4

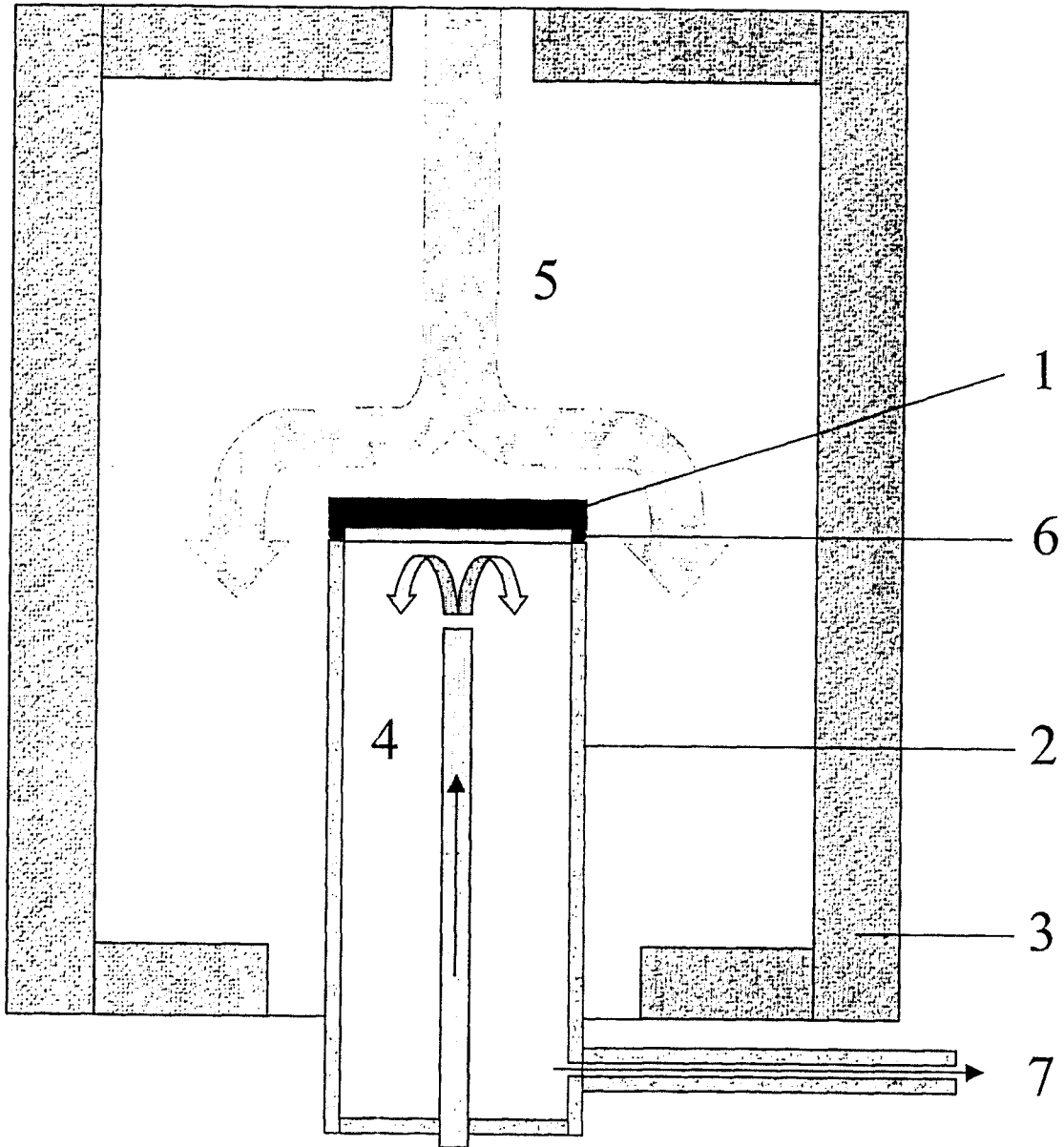


图 5

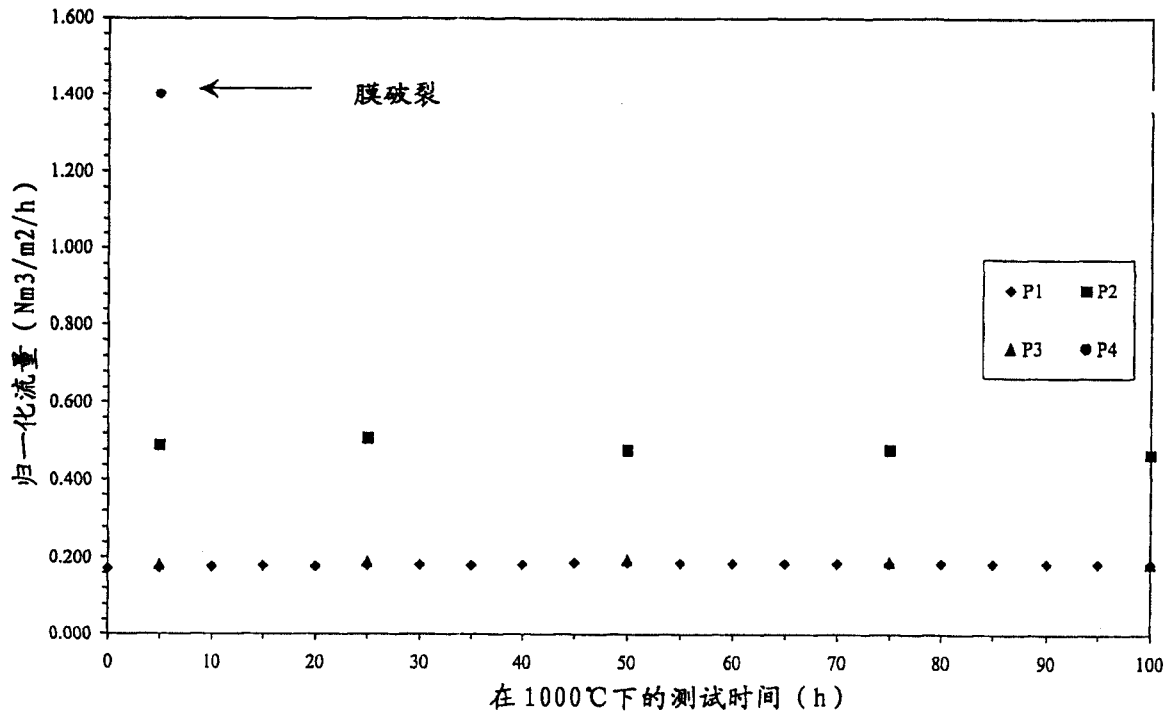
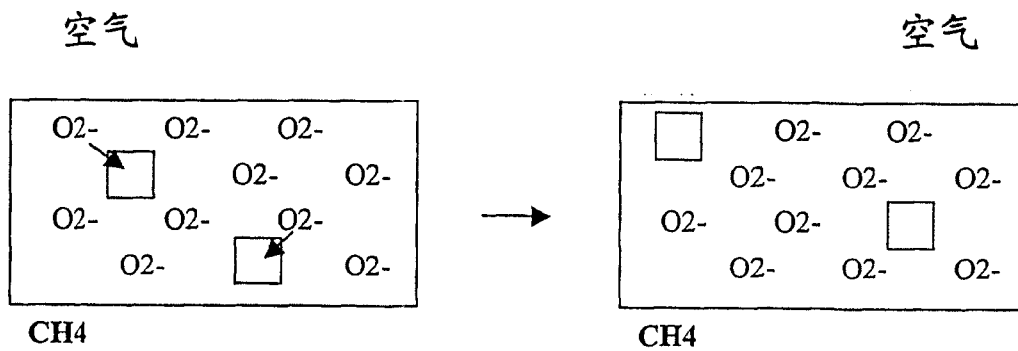
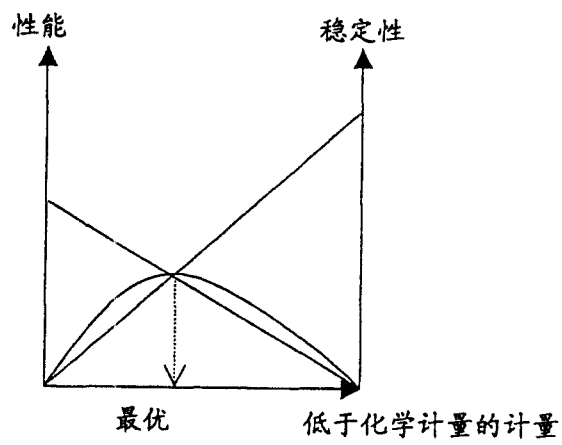


图 6



显示催化膜反应器中氧扩散的示意图。仅显示  $O^{2-}$  阴离子。

图 7



显示寻找性能 / 稳定性妥协的原理的示意图