

文章编号: 1000-324X(2007)01-0097-04

## Cu、Ti 掺杂的 SrFeO<sub>3-δ</sub> 基混合导体透氧材料的制备与性能研究

张 恒<sup>1</sup>, 董新法<sup>1</sup>, 林维明<sup>1,2</sup>

(1. 华南理工大学化工与能源学院, 广州 510640; 2. 广州大学, 广州 510091)

**摘要:** 利用柠檬酸络合法制备了 SrFe(Cu,Ti)O<sub>3-δ</sub> 系列混合导体透氧材料. 采用 TG-DSC、XRD 和透氧测试等手段分别考察了材料的晶体结构、稳定性及透氧能力. 结果表明, Cu 和 Ti 的掺杂量对材料的晶相组成和透氧量有重要影响, 掺杂 Cu 能够使晶体内部产生大量的氧空位, 从而使材料具有高透氧量; 掺杂 Ti 能够提高材料的结构稳定性. SrFe<sub>0.6</sub>Cu<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> 同时具备较高的透氧量和稳定性, 在 900°C 时的透氧量达到 0.7 mL·min<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup> (STP).

**关键词:** 透氧; 钙钛矿; 混合导体; 柠檬酸

**中图分类号:** TQ174 **文献标识码:** A

### Preparation and Properties of SrFeO<sub>3-δ</sub> Based Mixed Conducting Membrane Material Doped with Cu and Ti

ZHANG Heng<sup>1</sup>, DONG Xin-Fa<sup>1</sup>, LIN Wei-Ming<sup>1,2</sup>

(1. School of Chemical and Energy Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. Guangzhou University, Guangzhou 510091, China)

**Abstract:** A series of SrFe(Cu,Ti)O<sub>3-δ</sub> membrane materials were synthesized by a citric acid complex method. The crystal structures and phase stabilities of the materials were studied by TG-DSC and XRD. It is found that Cu and Ti doping content has great effects on the phase component and the oxygen permeability of the materials. The addition of Cu can increase the oxygen vacancy concentration and the addition of Ti can enhance the structure stability. SrFe<sub>0.6</sub>Cu<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> has pure perovskite structure and exhibits high stability and high oxygen permeation flux which is 0.7 mL·min<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup> (STP) under air/He gradient at 900°C.

**Key words** oxygen permeation; perovskite; mixed conductor; citric acid

## 1 引言

Teraoka 等<sup>[1]</sup> 最早发现了 La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> 系列钙钛矿型混合导体透氧膜材料, 这是一类同时具有氧离子导电性能与电子导电性能的陶瓷膜材料. 当此类膜材料的两侧存在氧浓度梯度时, 晶体中的氧离子由高氧压区向低氧压区传导, 同时电子朝相反的方向传导. 由于其透氧机理是通过晶格实现氧的传导, 理论上对氧具有 100% 的选择渗透性. 把混合导体透氧膜与甲烷的部分氧化过程相耦合, 可以直接用空气作为氧源为甲烷部分氧化动态提供所需的氧, 从而大大简化操作过程, 减少操作费用, 显示了广阔的应用前景<sup>[2,3]</sup>. 近十几年来, 这

一领域的研究非常活跃, 大量新材料不断被开发出来, 其中 Sr-Fe-Co-O 系列材料<sup>[4~6]</sup> 显示了较高的透氧能力, 得到了最为广泛的关注. 但是含 Co 材料通常具有较大的热膨胀系数, 膜与相关元件的密封困难, 而且这些材料在高温低氧条件下容易发生相转变, 从而导致材料透氧量的下降. 为此, 许多研究致力于对这类材料的优化改性, 以获得既具有高透氧量又具备高稳定性的新材料, 如 Tan L 等<sup>[7]</sup> 考察了多种离子掺杂对 SrCo<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> 结构和性能的影响, Lia S<sup>[8]</sup> 等和 Yang L 等<sup>[9]</sup> 分别用 YSZ 和 ZrO<sub>2</sub> 对 SrCo<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.6</sub>O<sub>3-δ</sub> 进行掺杂改性, 提高了材料的热化学稳定性, 樊传刚等<sup>[10]</sup> 的研究发现, 对 La<sub>0.2</sub>Ba<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub> 材料掺杂 Zr 能够起到抑

收稿日期: 2006-02-20, 收到修改稿日期: 2006-04-11

基金项目: 广东省自然科学基金 (030514); 广东省科技计划项目 (2004B33401006)

作者简介: 张 恒 (1979-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 董新法. E-mail: cexfdong@scut.edu.cn

制晶粒生长以及稳定结构的作用. 另一种途径是寻找其他元素来替代 Co, 这方面的研究也很活跃, 开发出了一些新的透氧材料体系, 如含 Bi 系列材料  $\text{Sr}_{10-n/2}\text{Bi}_n\text{Fe}_{20}\text{O}_m$  ( $n=4, 6, 8, 10$ )<sup>[11]</sup>, La-Ga-O 基系列材料<sup>[12,13]</sup>,  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ <sup>[14]</sup> 和  $\text{Y}(\text{La})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ <sup>[15]</sup> 等. 根据 Teraoka 等<sup>[16]</sup> 的研究, 在钙钛矿结构中掺杂 Cu 元素也可以引入大量的氧空位, 提高材料的透氧能力. 另外, 以 Cu 元素替代 Co 元素可以大大降低原料成本, 更容易推向实际应用. 本工作开发了一系列 Cu、Ti 掺杂的混合导体透氧材料, 考察了 Cu 和 Ti 的掺杂量对材料晶体结构和透氧性能的影响.

## 2 实验部分

### 2.1 粉体的合成与表征

按  $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4:\text{HNO}_3=1:2$  (摩尔比), 将钛酸四丁酯加到  $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的硝酸溶液中并不断搅拌, 静置后分为上下两层, 上层为丁酯, 下层为  $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$  溶液, 用分液漏斗分离出  $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$  备用. 按照材料的化学计量比, 准确量取  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$  溶液, 混合后搅拌均匀, 按照总金属离子: 柠檬酸: 乙二醇 = 1:2:3 的比例加入柠檬酸和乙二醇, 用氨水调节溶液的 pH 值为 5.5. 在  $80^\circ\text{C}$  下水浴加热并不断搅拌, 溶液颜色逐渐加深并始终保持透明, 随着水分的不断蒸发, 最后形成十分粘稠的胶状物质, 停止加热于室温下冷却后变为凝胶, 然后在  $80^\circ\text{C}$  下真空干燥 12h 得到前驱体. 将前驱体在  $900^\circ\text{C}$  下煅烧 5h 形成粉体.

XRD 表征采用 XPERP-PRO 衍射仪,  $\text{CuK}\alpha$  射线, 扫描范围  $2\theta=20^\circ\sim 80^\circ$ , 扫描步长  $0.01^\circ$ . TG-DSC 分析在 NETZSCH STA 449C 型热分析仪上进行测定, 在氮气气氛下, 以  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的速率升温至  $1000^\circ\text{C}$ .

### 2.2 膜片的制备

将制得的粉体研磨, 取  $<200$  目的粉体, 添加聚乙烯醇造粒后采用不锈钢模具成型, 在  $200\text{MPa}$  下压成  $\phi 20\text{mm}\times 2\text{mm}$  左右的圆片. 将圆片在  $1200^\circ\text{C}$  下烧结 5h, 升降温速率为  $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , 最后得  $\phi(17\sim 18)\text{mm}\times 1.5\text{mm}$  的致密膜片.

### 2.3 透氧性能测试

采用稳态法测试样品在  $750\sim 950^\circ\text{C}$  内的透氧量. 膜片与石英管之间通过金圈密封. 膜片的一端通干燥空气, 流速  $200\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , 另一端通高纯氮气, 流速  $35\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . 尾气经六通阀进入 HP4890D 气相色谱仪进行氧含量分析, 在进入色谱检测以前通入很小流量的  $\text{CH}_4$  作为内标定量, TCD 检测,

色谱柱为 5A 分子筛, 进行可能的氮氧分离. 漏过的氧气根据氮气漏过的量利用公式 (1) 计算并予以扣除.

$$F_{\text{O}_2}^{\text{leak}} = F_{\text{N}_2}^{\text{leak}} \times \sqrt{\frac{28}{32}} \times \frac{0.21}{0.79} \quad (1)$$

## 3 结果和讨论

### 3.1 $\text{SrFe}(\text{Cu},\text{Ti})\text{O}_{3-\delta}$ 系列材料的晶体结构

图 1 中的 (a) 为样品  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  的 XRD 谱图, 可见其主晶相为立方钙钛矿型结构, 但是有明显的杂相存在, 是 Sr 和 Fe 与氧形成的层状结构. 在  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  中, Sr 的价态为 +2, 此时 Fe 的价态应为 +4,  $\text{Fe}^{4+}$  离子的价电子构型为  $3d^4(t_{2g}^3 e_g^1)$ , 很不稳定, 容易发生电子传递, 形成  $3d$  电子达半充满的  $\text{Fe}^{3+}$ , 为维持晶体的电中性, 晶体中会产生大量的氧空位. 从结构上来讲, 材料能否形成理想的钙钛矿构型与其容限因子  $f$  有很大关系, 式 (2) 为容限因子的计算公式, 当  $f=1$  时晶体为理想的立方钙钛矿结构.  $f$  值偏离理想值 1 越远, 晶体越容易发生畸变. 假设  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  中 Fe 全是 +4 价, 则  $f=0.92$ ; 若全是 +3 价, 则  $f=0.89$ . 可见从结构上来讲,  $\text{Fe}^{3+}$  的存在对保持钙钛矿构型是不利的, 容易导致晶体中产生杂相.

$$f = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2)$$

式中  $f$  为容限因子,  $r_A$ 、 $r_B$ 、 $r_O$  分别表示钙钛矿结构中 A、B 位离子和  $\text{O}^{2-}$  离子的离子半径.

对比图 1 中的 (b)、(c)、(d) 和 (e) 四个谱图, 可以看出 Cu 含量的变化对  $\text{SrFe}_{0.9-x}\text{Cu}_x\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  系列材料晶体结构的影响. 当 Cu 的掺杂量  $x=0.3$  时样品形成了纯相的钙钛矿结构, 而  $x=0$ 、0.2 和

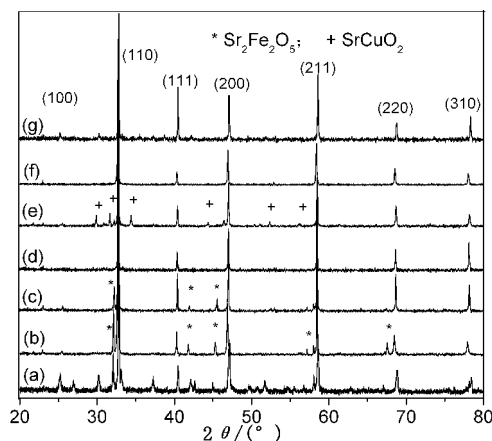


图 1  $\text{SrFe}(\text{Cu},\text{Ti})\text{O}_{3-\delta}$  系列样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of  $\text{SrFe}(\text{Cu},\text{Ti})\text{O}_{3-\delta}$  samples

(a)  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ ; (b)  $\text{SrFe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ; (c)  $\text{SrFe}_{0.7}\text{Cu}_{0.2}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ; (d)  $\text{SrFe}_{0.6}\text{Cu}_{0.3}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ; (e)  $\text{SrFe}_{0.5}\text{Cu}_{0.4}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ; (f)  $\text{SrFe}_{0.5}\text{Cu}_{0.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ; (g)  $\text{SrFe}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$

0.4 的样品中都存在着杂相. 其中,  $x=0$  和 0.2 时产生的杂相为 Sr<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 而  $x=0.4$  时产生的杂相为 SrCuO<sub>2</sub>. 材料晶体结构的变化可以通过上述的容限因子理论来解释, 对于 SrFe<sub>0.9-x</sub>Cu<sub>x</sub>Ti<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> 系列材料, A 位只有 Sr 元素且是不变价的, 则  $f$  值随 B 位元素离子半径的增大而减小. 由于 Fe<sup>4+</sup> 和 Ti<sup>4+</sup> 的离子半径比较大, 它们出现在 B 位使晶体的  $f < 1$ , 而部分 Fe 元素还会转变为正三价, Fe 价态降低时其离子半径增大,  $f$  值更加偏离 1, 导致晶体的钙钛矿构型容易发生畸变, 产生杂相. 用 Cu 进行掺杂时, Cu 元素进入钙钛矿结构的 B 位晶格, 可以被氧化到正三价, 离子半径大大减小, 以至小于 Fe<sup>4+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup> 的离子半径, 这样会使晶体的容限因子增大而趋近于 1, 材料的结构稳定性提高. 当 Cu 的掺杂量增加到 0.3 时, 形成了纯相的钙钛矿结构. 由于 Cu 元素最高为正三价, 它的掺杂必然导致晶体缺氧以维持电中性, 材料氧空位的数量会随 Cu 含量的增加而增加. 三价铜离子不是一种稳定的形式, 它的含量过高也会使材料的稳定性降低, 所以当 Cu 的掺杂量增加到 0.4 时又有杂相产生, 此时过量的 Cu 元素降为正二价, 以 SrCuO<sub>2</sub> 晶相析出.

对比图 1 中的 (d)、(f) 和 (g) 三个谱图可以看出 Ti 含量的变化对 SrFe<sub>0.7-y</sub>Cu<sub>0.3</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> 系列材料晶体结构的影响. 不含 Ti 的样品虽然基本上形成了单一的钙钛矿结构, 但是其结晶度低, 随着 Ti 掺杂量的增大, 材料的结晶度提高, 结构更加稳定. 这是因为 Ti<sup>4+</sup> 和 Fe<sup>4+</sup> 的离子半径很接近, 而 Ti<sup>4+</sup> 的稳定性要远远优于 Fe<sup>4+</sup>. 所以用 Ti 元素来取代 B 位的 Fe 元素有利于材料形成稳定的钙钛矿构型. 这也可以从 a 和 b 两个谱图的比较中看出, 把 SrFeO<sub>3-δ</sub> 中 10% 的 Fe 元素用 Ti 取代后, 晶体中的层状相明显减少, 结晶度大大提高. 但是从维持晶体电中性方面考虑, Ti 的掺杂会减少材料的缺氧量, 这对于材料的透氧能力是不利的.

### 3.2 材料的氧脱附性能及稳定性

钙钛矿结构的 SrFeO<sub>3-δ</sub> 具有所谓的氧呼吸现象. 当温度升高时它能释放出部分氧, 而当温度降低时它又能把氧吸收回去. 而且在多次吸放氧循环过程中其基本晶格结构并不被破坏. 有研究发现, SrFeO<sub>3-δ</sub> 的吸氧或放氧量可达其质量的 2%, 吸氧或放氧过程可在 300°C 左右开始进行<sup>[17,18]</sup>. 图 2 显示了 SrFe<sub>0.7</sub>Cu<sub>0.3</sub>O<sub>3-δ</sub> 和 SrFe<sub>0.6</sub>Cu<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> 两个样品的热分析结果. 可以看出, 两个样品在 300°C 前都有一段较快的失重过程, 对应于表面吸附氧的脱除, 二者在此阶段的脱氧失重分别为 0.83% 和 0.36%. 两个样品都经过短暂的稳定后

进入第二个脱氧失重台阶, 但是有着不同的起始温度. SrFe<sub>0.7</sub>Cu<sub>0.3</sub>O<sub>3-δ</sub> 从 330°C 即开始进一步的氧脱附, 在温度升高至 1000°C 的过程中一直持续不断, 这一过程的脱氧失重为 3.79%; 而 SrFe<sub>0.6</sub>Cu<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> 第二阶段的氧脱附过程起始于 400°C 附近, 至 1000°C 脱氧失重 3.20%. 在 400~900°C 温度区间内, SrFe<sub>0.6</sub>Cu<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> 的氧脱附速率基本上是不变的, 900°C 以后开始变小; 而 SrFe<sub>0.7</sub>Cu<sub>0.3</sub>O<sub>3-δ</sub> 在 650°C 后氧脱附速率发生了改变, 以更快的速率脱氧, 至 880°C 开始变小. 由 DSC 曲线可以看出, 在整个温度区间内, 伴随着样品的失重, 是一个缓慢吸热的过程. 值得注意的是, 样品 SrFe<sub>0.7</sub>Cu<sub>0.3</sub>O<sub>3-δ</sub> 在 580°C 附近出现了一个放热峰, 而 SrFe<sub>0.6</sub>Cu<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> 的 DSC 曲线在 580°C 附近是平滑的, 没有出现放热峰. 对热分析后的这两个样品进行 XRD 分析, 结果显示 SrFe<sub>0.6</sub>Cu<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> 仍然保持完整的钙钛矿结构, 而 SrFe<sub>0.7</sub>Cu<sub>0.3</sub>O<sub>3-δ</sub> 的谱图中则出现了 Sr<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 SrCuO<sub>2</sub> 杂相, 据此推断, 可能是由于热处理过程中杂相的产生而导致样品 SrFe<sub>0.7</sub>Cu<sub>0.3</sub>O<sub>3-δ</sub> 的 DSC 曲线上在 580°C 处出现了一个放热峰. 可见, SrFe<sub>0.7</sub>Cu<sub>0.3</sub>O<sub>3-δ</sub> 缺乏足够的稳定性, 而 Ti 元素的添加可以克服这种缺陷, 稳定晶体的构型, 并使材料具有均匀的氧脱附速率.

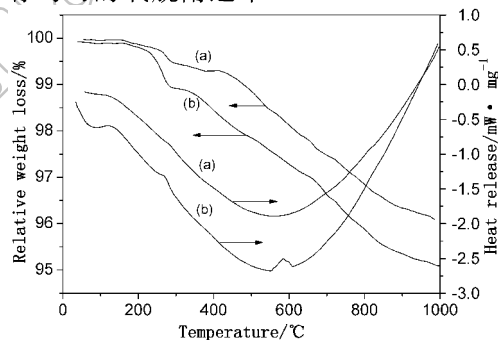


图 2 样品的热分析曲线

Fig. 2 TG-DSC curves of samples

(a) SrFe<sub>0.6</sub>Cu<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub>; (b) SrFe<sub>0.7</sub>Cu<sub>0.3</sub>O<sub>3-δ</sub>

### 3.3 SrFe(Cu,Ti)O<sub>3-δ</sub> 系列材料的透氧性能

混合导体透氧膜材料的透氧能力与其结构、氧的吸脱附性能和材料的氧空位浓度及其定向迁移速率等因素有着重要的关系. SrFeO<sub>3-δ</sub> 材料本身就可以形成大量的氧空位, 部分 Fe 离子被 Cu 离子取代后, 因为 Cu 离子的平均价态要低于 Fe 离子的平均价态, 晶体氧空位的数量还会增加, 有利于提高材料的透氧能力. 对 SrFe<sub>0.9-x</sub>Cu<sub>x</sub>Ti<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> 系列材料进行透氧性能考察, 发现  $x=0$  的膜片经烧结后表面显现许多小的裂纹, 无法进行透氧测试;  $x=0.2$ 、0.3 和 0.4 的膜片经过烧结均形成了机械强

度较好的膜片, 表面均匀平整. 图 3 显示了材料的氧渗透性能随温度的变化情况. 根据 (b)、(c)、(d) 三条线可以看出,  $\text{SrFe}_{0.9-x}\text{Cu}_x\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  的透氧能力随 Cu 元素掺杂量的增加先增大后减小, 结合 XRD 的测试结果, 可以发现材料的透氧能力与结构完整性有直接关系. 在混合导体透氧膜中, 氧离子的传递通过晶体结构中动态形成的氧缺陷而进行. 纯相的钙钛矿结构中, 晶体内部氧缺陷的形成和分布是均匀的, 每一部分都具有相同的氧离子电导率; 而当晶体中存在  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  和  $\text{SrCuO}_2$  这样的杂相时, 由于这些相中不存在氧缺陷, 氧离子电导率很小, 它们的存在会对材料整体的氧离子传递起到阻碍作用, 导致材料的透氧量变小. 根据图 3 中的 (a)、(b)、(e) 三条线, 可以看出 Ti 掺杂量对  $\text{SrFe}_{0.7-y}\text{Cu}_{0.3}\text{Ti}_y\text{O}_{3-\delta}$  的透氧能力的影响, 其透氧量随 Ti 含量的增大而明显减小. 如前面所述, Ti 离子在正四价时可以稳定存在, 因此在 B 位添加 Ti 元素会减少晶体内部的氧空位, 从图 2 也可以看出掺杂 Ti 后的材料氧吸附量减小了.

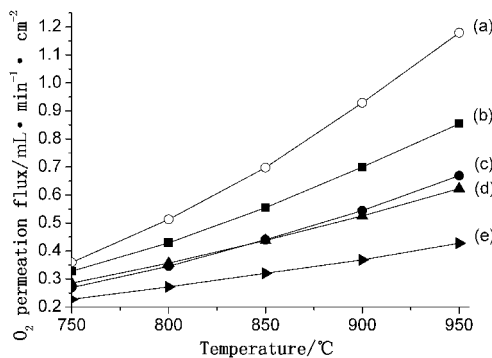


图 3  $\text{SrFe}(\text{Cu},\text{Ti})\text{O}_{3-\delta}$  系列膜片透氧量随温度的变化曲线

Fig. 3  $\text{O}_2$  permeation flux of  $\text{SrFe}(\text{Cu},\text{Ti})\text{O}_{3-\delta}$  membranes versus temperature

- (a)  $\text{SrFe}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ ; (b)  $\text{SrFe}_{0.6}\text{Cu}_{0.3}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ;  
 (c)  $\text{SrFe}_{0.7}\text{Cu}_{0.2}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ; (d)  $\text{SrFe}_{0.5}\text{Cu}_{0.4}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ;  
 (e)  $\text{SrFe}_{0.5}\text{Cu}_{0.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

一个好的混合导体透氧膜材料不仅要有高的透氧量, 而且需要高的稳定性. 实验结果表明, 组成为  $\text{SrFe}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  的膜片在透氧测试过程中容易开裂, 降到室温后, 膜片的机械强度很差, 很小的压力即可使其粉化, 不能重复使用. 掺杂 Ti 后的材料  $\text{SrFe}_{0.6}\text{Cu}_{0.3}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  的透氧稳定性得到了很大的提高, 进行透氧测试后膜片仍保持完好, 从  $900^\circ\text{C}$  以高于  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的速率降温, 膜片不会断裂, 重新测试透氧性能仍然保持相近的透氧量. 因此, 材料  $\text{SrFe}_{0.6}\text{Cu}_{0.3}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  同时具有较高的透氧量和

稳定性, 有望在高温氧分离过程中得到应用.

## 4 结论

以 Cu 和 Ti 部分取代  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  中的 Fe, 对材料的晶体结构和透氧能力有重要影响, 掺杂 Cu 能够增加晶体内部的氧空位, 从而提高材料的透氧能力. 材料  $\text{SrFe}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  具有较高的透氧量, 但是其稳定性很差, 对其掺杂 Ti 可以提高稳定性, 但是透氧量会随 Ti 含量的增加而降低.  $\text{SrFe}_{0.9-x}\text{Cu}_x\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  的晶体结构受  $x$  值的影响,  $x=0.3$  时, 形成单一钙钛矿结构;  $x<0.3$  时, 产生  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  杂相;  $x=0.4$  时, 产生  $\text{SrCuO}_2$  杂相. 纯相的钙钛矿结构对材料的透氧性能有利, 杂相的存在对材料的氧离子传递起阻碍作用, 导致材料的透氧量降低.

## 参考文献

- [1] Teraoka Y, Zhang H, Yamazoe N. *Chemistry Letters*, 1985, **9**: 1367-1370.
- [2] Dyer P N, Richards R E, Russek S L, et al. *Solid State Ionics*, 2000, **134**: 21-33.
- [3] Bouwmeester Henny J M. *Catalysis Today*, 2003, **82**: 141-150.
- [4] Shao Z, Xiong G, Dong H, et al. *Separation and Purification Technology*, 2000, **25**: 97-116.
- [5] Balachandran U, Ma B, Maiya P S, et al. *Solid State Ionics*, 1998, **108**: 363-370.
- [6] Deng Z, Liu W, Peng D, et al. *Materials Research Bulletin*, 2004, **99**: 963-969.
- [7] Tan L, Yang L, Gu X, et al. *Journal of Membrane Science*, 2004, **230**: 21-27.
- [8] Lia S, Jin W, Xu N, et al. *Journal of Membrane Science*, 2001, **186**: 195-204.
- [9] Yang L, Gu X, Tan L, et al. *Separation and Purification Technology*, 2003, **32**: 301-306.
- [10] 樊传刚, 刘卫, 江国顺 (FAN Chuan-Gang, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, **19** (1): 121-126.
- [11] Li S, Yang W, Fang L, et al. *Journal of Solid State Chemistry*, 1997, **130**: 316-318.
- [12] Shaula A L, Yaremchenko A A, Kharton V V, et al. *Journal of Membrane Science*, 2003, **221**: 69-77.
- [13] Tatsumi I, Yuko Tsuruta, Toshitsune T, et al. *Solid State Ionics*, 2002, **152-153**: 709-714.
- [14] 张华, 金江, 余桂郁 (ZHANG Hua, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2001, **16** (3): 440-446.
- [15] 宋红章, 杨德林, 胡婕 (SONG Hong-Zhang, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2006, **21** (1): 199-203.
- [16] Teraoka Y, Nobunaga T, Okamoto K. *Solid State Ionics*, 1991, **48**: 207-212.
- [17] 于涛, 吴越, 吕光烈, 等. 中国科学 B 辑, 1988, **18** (4): 351-358.
- [18] 刘清青, 王振峰, 彭奎庆, 等. 郑州大学学报 (自然科学版), 2000, **32** (2): 44-46.