

# B 位镨掺杂 $\text{BaPr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ 透氧膜的制备及性能研究

梁碧麟, 余 倩, 贾思琦, 李 芳\*, 李其明\*

(辽宁石油化工大学 石油化工学院, 抚顺 113001)

**摘要:** 通过联合络合法合成了 B 位镨掺杂  $\text{BaPr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$  系列钙钛矿透氧膜材料, 有效优化了  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  母体材料的晶相结构, 该系列材料展示了良好的氧渗透性能. 研究表明, 通过 B 位镨掺杂可促使  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  母体材料由六方晶型结构转变为立方钙钛矿结构, 且  $\text{BaPr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$  材料晶胞体积随着镨含量的增加而增大. 系统对比了  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  材料和  $\text{BaPr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$  系列钙钛矿透氧膜材料在晶相结构、微观形貌、氧渗透通量和速率控制步骤等方面的差异. 研究发现六方相  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  母体膜片在中低温区间氧渗透性能极低, 随着温度升高至  $950^\circ\text{C}$ , 其透氧量迅速增加至约  $0.4\text{ mL}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ , 而  $\text{BaPr}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{O}_{3-\delta}$  膜片的中低温透氧性能明显改善,  $850^\circ\text{C}$  时其透氧量为  $0.42\text{ mL}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ ,  $950^\circ\text{C}$  时透氧量高达  $0.60\text{ mL}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ .  $\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$  系列材料的透氧量随 Pr 掺杂量的增加呈现先增加后减少的趋势, 在掺杂量为  $x=0.1$  时达到最大值. 通过 Wagner 方程系统分析了  $\text{BaPr}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{O}_{3-\delta}$  膜片 (厚度为  $1.0\text{ mm}$ ) 的氧渗透动力学过程, 发现其为体相扩散控制. 该研究提供了一种基于镨微量掺杂调变  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  的晶相结构和氧渗透性能的有效方法.

**关键词:** 透氧膜; 镨掺杂; 钙钛矿; 透氧量; 晶相结构

**中图分类号:** TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8925(2025)01-0101-07

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.01.011

基于混合导体透氧膜的氧分离技术较传统深冷蒸馏、变压吸附等方法具有流程简单、能耗低和投资小的优势, 同时混合导体透氧膜理论上具有 100% 的氧气选择性, 因此其在纯氧分离、低碳烃选择性氧化和固体氧化物电解水制氢催化剂等领域极具应用前景<sup>[1-6]</sup>. 当前混合导体透氧膜根据材料组成可分为双相透氧膜和单相透氧膜材料. 单相透氧膜主要以立方钙钛矿氧化物为主, 该类型材料具有较高的

氧渗透性<sup>[7-8]</sup>, 但其机械强度和稳定性不足<sup>[9-10]</sup>. 双相透氧膜机械和化学稳定性颇高, 但存在透氧量不足的劣势<sup>[11-15]</sup>.

单相透氧膜材料主要以  $\text{ABO}_3$  型立方钙钛矿材料为主, 其氧渗透速率与晶胞中金属-氧离子的键能和晶胞中临界半径  $r_{\text{critical}}$  (其对应于  $\text{O}^{2-}$  迁移必须通过的由 2 个 A 位阳离子和 1 个 B 位阳离子构成的空腔半径) 有关<sup>[16]</sup>. 其中具有代表性的立方钙钛

收稿日期: 2024-09-08; 修改稿收到日期: 2024-10-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(21201096, 21703091); 辽宁省教育厅资助项目(LJKMZ20220724, JYTMS20231442); 辽宁科技厅计划指导项目(2019-ZD-0058)

第一作者简介: 梁碧麟(2000-), 女, 广东湛江人, 硕士生, 主要从事新型无机膜材料的研究. \* 通讯作者, 李 芳, E-mail: lflamp@163.com; 李其明, E-mail: lqm\_dicp@163.com

引用本文: 梁碧麟, 余 倩, 贾思琦, 等. B 位镨掺杂  $\text{BaPr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$  透氧膜的制备及性能研究[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(1): 101-107.

Citation: Liang B L, Yu Q, Jia S Q, et al. Preparation and properties of B-site praseodymium doped mixed conductor oxygen permeable membranes[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(1): 101-107.

材料有 SCFO $[\text{Sr}(\text{Co}, \text{Fe})\text{O}_{3-\delta}]$ 和 BSCF $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta})$ 等,它们都表现出较高的氧渗透速率,但实践表明含钴钙钛矿透氧膜稳定性存在明显不足,这是由于其含有的钴元素极易被还原从而导致钙钛矿晶相结构的解体<sup>[17]</sup>.研究发现,可使用一些还原性较低的高价金属离子如  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$  等取代钴离子以提高含钴钙钛矿透氧膜的结构稳定性与化学稳定性<sup>[18-19]</sup>.  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  材料不含钴元素,同时具有较大的晶胞临界半径  $r_{\text{critical}}$ ,可作为一种高稳定透氧膜基质加以利用<sup>[20-22]</sup>,然而  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  材料中的 A 位  $\text{Ba}^{2+}$  与 B 位  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$  离子半径差距较大,导致其在低温下呈现六方相结构.相较各向同性的立方钙钛矿材料而言,六方相晶胞中氧离子输运各向异性显著抑制了该材料的氧渗透性能<sup>[23-25]</sup>.因此,通过合适策略将六方相  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  材料调变为立方钙钛矿材料将非常有利于提高该类型材料的氧渗透性能.

本工作采用联合络合法合成了一系列 Pr 掺杂的  $\text{BaPr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$  材料,首次系统研究了 Pr 掺杂量对六方相  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  母体材料晶相结构、微观形貌演化过程的影响,进一步通过氧渗透实验测试了  $\text{BaPr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$  系列材料的透氧量、氧渗透活化能和透氧速率控制步骤等.

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

氧化镨( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , 分析纯,天津市光复精细化工研究所),硝酸钡 $[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2]$ ,分析纯,沈阳市东兴试剂厂],硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ ,分析纯,天津市大茂化学试剂厂],乙二醇四乙酸( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ , 分析纯,天津光复精细化工研究所),柠檬酸( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 分析纯,天津市大茂化学试剂厂),氨水( $\text{NH}_4\text{OH}$ , 分析纯,天津市大茂化学试剂厂),硝酸( $\text{HNO}_3$ , 优级纯,沈阳市新化试剂厂),实验室自制去离子水.

### 1.2 透氧膜粉体和膜片的制备

采用 EDTA 酸-柠檬酸联合络合法制备  $\text{BaPr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$  系列氧化物粉体,具体步骤如下:首先称取适量  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  并用稀硝酸溶解,随后加入化学计量比的  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,搅拌至完全溶解,然后加入适量 EDTA 酸和柠檬酸,其中 EDTA 酸/金属离子总量/柠檬酸摩尔比维持在

1 : 1 : 1.5. 最后缓慢加入氨水,调节溶液 pH 至约为 8,继续搅拌,然后将混合溶液放入玻璃杯,置入 140 °C 油浴锅中,持续搅拌直至溶液转变为黏稠或凝胶状态.最后将混合溶液转移到蒸发皿中,用电炉对混合溶液加热,持续蒸发水分直至发生自燃,待火焰不明显后得到粉体材料.最后再将该粉体材料放到马弗炉中 950 °C 焙烧 5 h,即得  $\text{BaPr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$  系列氧化物粉体.

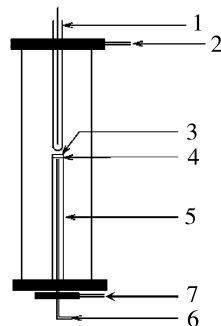
$\text{BaPr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$  系列膜片均采用压片法制备.称取定量粉体置于内径为 18 mm 的不锈钢模具中,在 2~4 MPa 的压力下压制成所需要的圆形透氧膜片,厚度为 1.0 mm.将新鲜压制的膜片置于马弗炉中 1350 °C 烧结 300 min,最后获得  $\text{BaPr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$  系列致密膜片.

### 1.3 材料表征

XRD 表征采用 D/max- $\gamma$ B 型 RigakuX 射线衍射仪(XRD, 日本理学公司),其中采用 Cu 靶( $\lambda = 0.154\,056\text{ nm}$ )照射,电压为 40 kV,电流为 200 mA,扫描范围为  $10^\circ \sim 70^\circ$ ,步长为  $0.01^\circ$ . SEM 扫描采用日本电子公司 ModelJSM-5610LV 型电子显微镜对支撑型膜片的表面形貌进行观察.

### 1.4 氧气渗透测试

$\text{BaPr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$  膜片的氧渗透性能在自制实验装置上测试,如图 1 所示.具体步骤为:首先将透氧膜片用银圈高温封接在石英管顶端,膜片两侧分别吹扫空气和高纯氦气,气体流速用质量流量控制器进行控制,原料侧空气流速控制为 100 mL/min;渗透侧通高纯氦气(99.99%),流速控制为 40 mL/min.通过氦气吹扫得到的渗透氧气导入气相色谱(GC-3400,北京分析仪器厂)进行氧含量分析.



1. 热电偶;2. 进气管(空气);3. 膜片;4. 银圈;  
5. 氧化铝管;6. 进气管(氦气);7. 出气管

图 1 膜片透氧性能测试装置图

Fig. 1 The schematic diagram for oxygen permeation

透氧量按式(1)计算:

$$J_{O_2} = (C_{O_2} - \frac{0.21}{0.79} \times C_{N_2}) \times \frac{F}{S} \tag{1}$$

式中:  $C_{O_2}$  为氧气的百分比浓度(氮气吹扫气);  $C_{N_2}$  为氮气的百分比浓度(氮气吹扫气);  $F$  为吹扫气流速, mL/min;  $S$  为膜片有效面积,  $cm^2$ . 透氧操作为常压测试, 透氧温度范围为 650~950  $^{\circ}C$ , 透氧量( $J_{O_2}$ ) 是基于反应器流出的常温氧气流计算, 其中原料气中氧氮比例按照 21 : 79 (体积比) 计算.

2 结果与讨论

2.1 BaPr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3-δ</sub> 系列粉体的晶相结构

图 2 (a) 给出了 BaPr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3-δ</sub> 系列粉体的 XRD 谱图( $x=0, 0.025, 0.05, 0.1, 0.2$ ), 从图 2 (a) 中可以看出 BaFeO<sub>3-δ</sub> 为典型的六方相结构. 2.5% 的镨离子被引入到 BaFeO<sub>3-δ</sub> 的 B 位可以制备出 BaPr<sub>0.025</sub>Fe<sub>0.975</sub>O<sub>3-δ</sub> 立方钙钛矿透氧膜粉体, 这是因为 Fe<sup>3+</sup> / Fe<sup>4+</sup> 的半径较小, 当离子半径较大的

Pr<sup>3+</sup> 引入后, 可以显著增加 B 位离子的平均半径. 从图 2(a) 中可以看出, 2.5% 的镨离子掺杂足以诱导 BaFeO<sub>3-δ</sub> 母体材料由六方相转化为立方钙钛矿相. 进一步增加镨离子掺杂量, 可以看出 BaPr<sub>0.05</sub>Fe<sub>0.95</sub>O<sub>3-δ</sub>、BaPr<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.9</sub>O<sub>3-δ</sub>、BaPr<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub> 材料都保持了立方钙钛矿结构. 从图 2 (b) 局部放大 XRD 图可以看出, 随着镨离子含量的增加, 所有 XRD 对应衍射峰都趋向于低角度偏移, 根据 XRD 衍射理论, 说明材料的晶胞体积在逐步增加. 从图 2 (b) 中可以看出,  $x=0.1$  到  $x=0.2$  之间, 晶胞参数增加趋势最为明显.

表 1 给出了不同镨掺杂量的 BaPr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3-δ</sub> 系列晶胞参数和容限因子计算结果, 从表 1 中可以看出, 随着镨掺杂量增加, 晶胞体积都在逐步增加, 容限因子逐步降低并趋近于 1, 这是因为镨离子半径远大于铁离子半径, 镨离子微量掺杂可以显著增加 B 位离子的平均半径, 从而获得更加稳定的立方型钙钛矿结构.

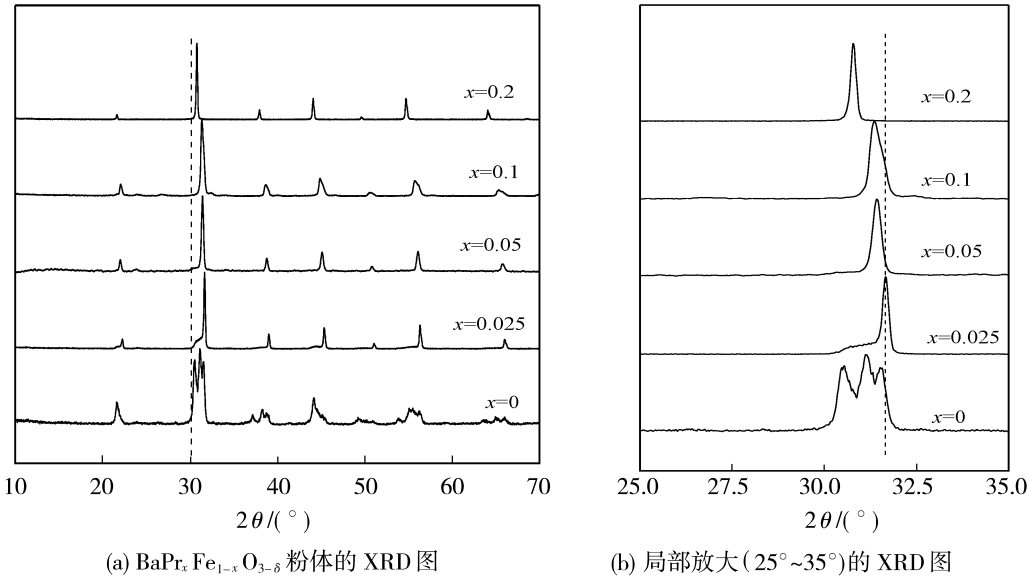


图 2 BaPr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3-δ</sub> 系列粉体 XRD 图  
Fig. 2 XRD patterns of BaPr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3-δ</sub> powders

表 1 BaPr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3-δ</sub> 的晶胞参数和容限因子

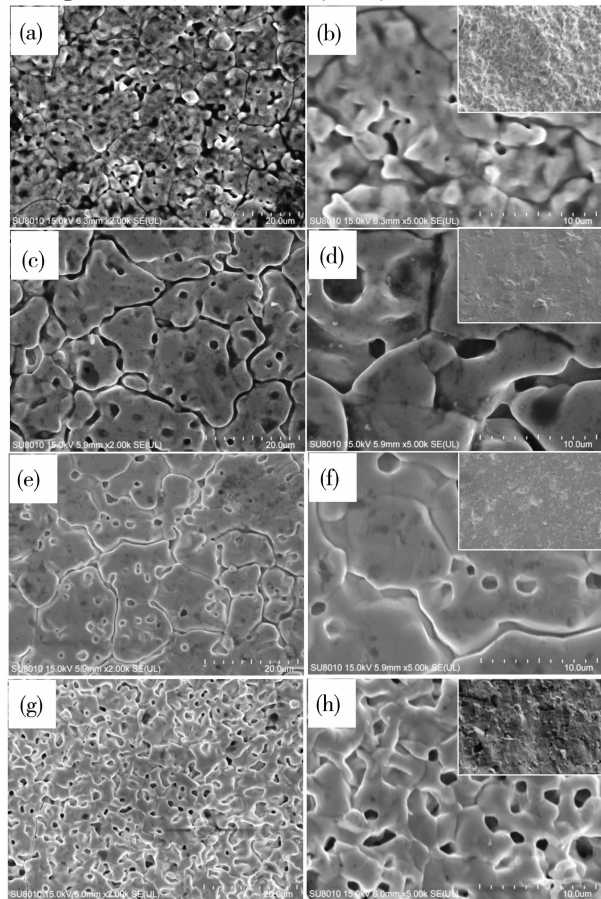
Table 1 Lattice parameters and tolerance factor of BaPr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3-δ</sub> ( $x=0.025\sim0.2$ )

样品	相结构	晶胞参数/ $\text{\AA}$	晶胞体积/ $\text{\AA}^3$	容限因子
BaPr <sub>0.025</sub> Fe <sub>0.975</sub> O <sub>3-δ</sub>	立方型	4.001	64.161	1.036 4
BaPr <sub>0.05</sub> Fe <sub>0.95</sub> O <sub>3-δ</sub>	立方型	4.058	66.842	1.032 1
BaPr <sub>0.10</sub> Fe <sub>0.90</sub> O <sub>3-δ</sub>	立方型	4.061	66.930	1.023 5
BaPr <sub>0.20</sub> Fe <sub>0.80</sub> O <sub>3-δ</sub>	立方型	4.106	69.204	1.006 8

注: 晶胞参数通过 XRD 数据用 Rietveld 方法计算; 1  $\text{\AA}$  = 0.1 nm.

## 2.2 BaPr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3-δ</sub>透氧膜的微观形貌

图 3 为焙烧后的 BaPr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3-δ</sub> 系列透氧膜片表面形貌图. 从图 3 中可以看出, Pr 掺杂量不同的各膜片展现了完全不同的微观形貌. 图 3(a)、3(b)显示 BaPr<sub>0.025</sub>Fe<sub>0.975</sub>O<sub>3-δ</sub> 膜片由较小的晶粒构成, 晶粒尺寸为 5~10 μm, 表面只有少量的气孔存在, 膜片较为致密. 随着 Pr 掺杂量的增加, 膜片表面微观形貌出现了较大变化, 如图 3(c)、3(d)所示, BaPr<sub>0.05</sub>Fe<sub>0.95</sub>O<sub>3-δ</sub> 膜片表面粒径呈现增加趋势(10~15 μm), 晶界也趋于更加明显. 进一步增加 Pr 掺杂量, 如图 3(e)、3(f)所示, BaPr<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.9</sub>O<sub>3-δ</sub> 晶粒尺寸变化不大, 但是表面气孔趋于增加, 说明 Pr 的引入可能会降低膜材料的致密度, 但是通过横断面插图可以看出即使膜片表面气孔增加, 但是体相并没有通孔存在, 说明整个膜片仍然处于较为致密状态. 图 3(g)、3(h)给出了 BaPr<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub> 的表面形貌,



(a), (b) BaPr<sub>0.025</sub>Fe<sub>0.975</sub>O<sub>3-δ</sub>; (c), (d) BaPr<sub>0.05</sub>Fe<sub>0.95</sub>O<sub>3-δ</sub>; (e), (f) BaPr<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.9</sub>O<sub>3-δ</sub>; (g), (h) BaPr<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub>

图 3 BaPr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3-δ</sub> 透氧膜的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of BaPr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3-δ</sub> oxygen permeable membranes

从图中可以看出材料表面气孔明显增加, 说明膜片致密度明显下降, 因此镨掺杂量较大的膜片必须提高焙烧温度, 从而获得高致密度的可用膜片.

## 2.3 BaPr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3-δ</sub> 膜的氧渗透性能

图 4(a) 给出了不同温度下 (650~950 °C) BaPr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3-δ</sub> 系列膜片 (厚度均为 1.0 mm) 的透氧量测试结果. 图 4(a) 显示在 650~950 °C 之间所有 BaPr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3-δ</sub> 透氧膜的透氧量都随着操作温度的升高而升高, 但是不同类型膜片透氧行为明显不同. 例如, BaFeO<sub>3-δ</sub> 透氧膜片在低于 850 °C 中低温区间透氧量极低, 大约在 0.1 mL/(cm<sup>2</sup>·min) 以下, 当温度高于 850 °C 后其透氧量呈现迅速增加的趋势, 其在 950 °C 的透氧量大约为 0.4 mL/(cm<sup>2</sup>·min). 相对于 BaFeO<sub>3-δ</sub> 透氧膜, 掺杂微量镨离子 (如  $x=0.025$ ) 的 BaPr<sub>0.025</sub>Fe<sub>0.975</sub>O<sub>3-δ</sub> 膜片低温区间氧渗透性能明显改善, 大约为 BaFeO<sub>3-δ</sub> 透氧量的 3 倍以上, 其在 950 °C 的透氧量大约为 0.55 mL/(cm<sup>2</sup>·min), 也显著高于 BaFeO<sub>3-δ</sub> 透氧膜的透氧量. 随着镨离子掺杂量进一步增加, BaPr<sub>0.05</sub>Fe<sub>0.95</sub>O<sub>3-δ</sub> 和 BaPr<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.9</sub>O<sub>3-δ</sub> 膜片的透氧量会进一步增加, 950 °C 时 BaPr<sub>0.05</sub>Fe<sub>0.95</sub>O<sub>3-δ</sub> 和 BaPr<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.9</sub>O<sub>3-δ</sub> 膜片最高透氧量分别为 0.6 和 0.64 mL/(cm<sup>2</sup>·min). 然而, BaPr<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub> 透氧膜片透氧量却出现了较大幅度下降, 其在高温区的透氧量甚至低于 BaPr<sub>0.05</sub>Fe<sub>0.95</sub>O<sub>3-δ</sub> 膜片的透氧量, 因此过度增加镨离子含量会导致透氧膜片的透氧量再次降低. 在实验中也发现过度掺杂镨离子后, 膜片机械强度会逐步降低, 当镨离子掺杂量  $x$  大于 0.05 时, 膜片在测试中破碎几率明显增加, 因此过高镨离子掺杂无论从透氧量角度还是机械强度角度而言都不利于制备出高性能膜片.

如图 4(b) 所示, 不同 BaPr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3-δ</sub> 材料的 Arrhenius 曲线也完全不同. BaFeO<sub>3-δ</sub> 在高温区和低温区展现了两段不同的 Arrhenius 曲线, 其在低温区的透氧活化能 (148.47 kJ/mol) 明显高于高温区透氧活化能 (68.36 kJ/mol), 说明 BaFeO<sub>3-δ</sub> 材料在升温过程中应该存在相变行为, 其在高温区的相结构更有利于透氧. 引入微量镨离子后, BaPr<sub>0.025</sub>Fe<sub>0.975</sub>O<sub>3-δ</sub> 材料的活化能显著降低, 大约为 61.68 kJ/mol, 并且材料高低温的相变行为被明显抑制, 展现了接近单一 Arrhenius 曲线. 进一步掺杂镨离子, 材料透氧活化能会进一步降低, BaPr<sub>0.05</sub>Fe<sub>0.95</sub>

O<sub>3-δ</sub> 和 BaPr<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.9</sub>O<sub>3-δ</sub> 的透氧活化能分别为 57.06 和 50.60 kJ/mol, 进一步增加锆离子 BaPr<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub> 的透氧活化能又开始增加, 大约为 54.00 kJ/mol, 这说明过量掺杂锆离子会降低透氧膜材料的氧渗透性能, 这可能与锆离子的变价能力较弱有关。

混合气体透氧膜中的氧气渗透推动力源于膜层两侧的氧分压梯度, 当增加氦气流速时可以快速移除渗透过来的氧气分子从而显著降低渗透侧的氧气分压, 提高透氧膜片两侧的氧渗透梯度。根据表面电流交换模型 (SECM), 如果膜片透氧量与  $(p_1/p_0)^{0.5} - (p_2/p_0)^{0.5}$  呈线性关系, 则该透氧过程可归属于表

面交换控制。根据 Wagner 方程, 如果透氧量与膜层两侧氧分压梯度  $\ln(p_1/p_2)$  成正比, 则基于该膜片的氧气渗透受体相扩散控制。本实验选择了机械强度稳定和透氧量较高的 BaPr<sub>0.05</sub>Fe<sub>0.95</sub>O<sub>3-δ</sub> 膜片 (厚 1.0 mm) 作为样本进行了膜片氧渗透速率控制步骤的考察。如图 5(a) 所示, 基于 BaPr<sub>0.05</sub>Fe<sub>0.95</sub>O<sub>3-δ</sub> 膜片的透氧过程只与  $\ln(p_1/p_2)$  呈现了线性关系, 而与  $(p_1/p_0)^{0.5} - (p_2/p_0)^{0.5}$  偏离了线性关系 [见图 5(b)], 说明基于 1.0 mm 厚 BaPr<sub>0.05</sub>Fe<sub>0.95</sub>O<sub>3-δ</sub> 膜片的氧渗透过程可以归属于体相扩散控制, 同时也说明该类型膜片还可以通过降低厚度进一步提高其透氧量。

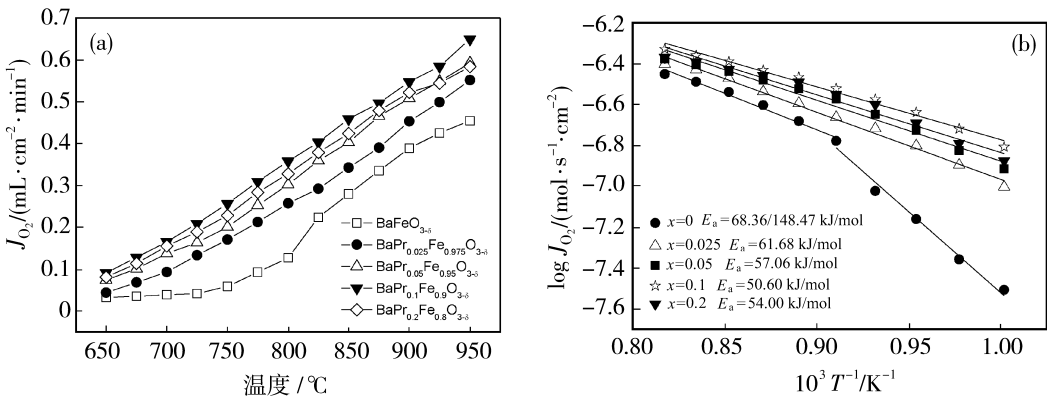
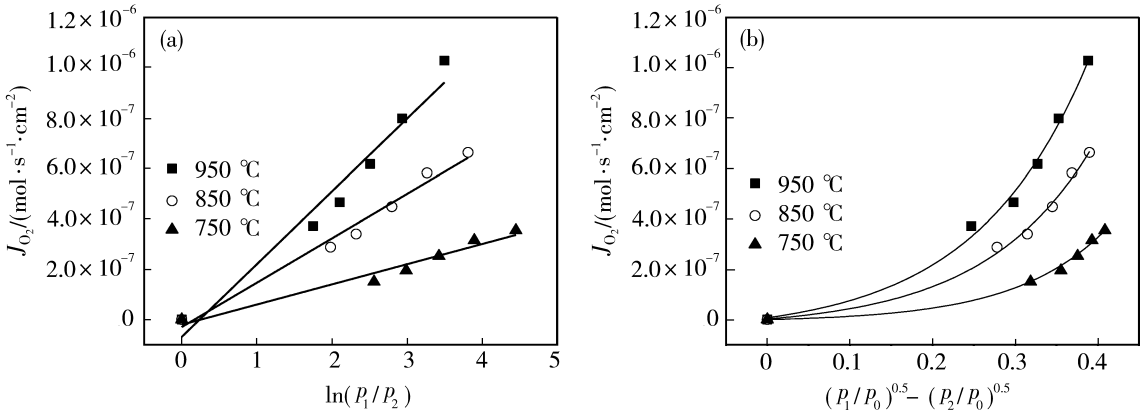


图 4 BaPr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3-δ</sub> 透氧膜的渗透通量(a)和 Arrhenius 曲线(b)

Fig. 4 Oxygen permeation flux (a) and Arrhenius plots (b) of BaPr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3-δ</sub> oxygen permeable membranes



(a) 不同温度下 BaPr<sub>0.05</sub>Fe<sub>0.95</sub>O<sub>3-δ</sub> 透氧量与  $\ln(p_1/p_2)$  的关系;  
(b) 不同温度下 BaPr<sub>0.05</sub>Fe<sub>0.95</sub>O<sub>3-δ</sub> 透氧量与  $(p_1/p_0)^{0.5} - (p_2/p_0)^{0.5}$  的关系

图 5 BaPr<sub>0.05</sub>Fe<sub>0.95</sub>O<sub>3-δ</sub> 膜片的氧渗透控制步骤考察

Fig. 5 Investigation of rate-determining steps of BaPr<sub>0.05</sub>Fe<sub>0.95</sub>O<sub>3-δ</sub> membrane

3 结论

通过联合络合法制备了 B 位锆掺杂的 BaPr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3-δ</sub> 系列钙钛矿透氧膜材料, 并对该系

列材料的晶相结构和微观形貌进行了表征与分析。研究表明, 通过 B 位 Pr 掺杂 ( $x \geq 0.025$ ) 可以诱导 BaFeO<sub>3-δ</sub> 转化为立方钙钛矿结构, 并且随着 Pr 离子掺杂量的增加 BaPr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3-δ</sub> 材料的晶胞体积

会逐步增加, Pr 掺杂后  $\text{BaPr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$  材料表面多孔化程度有所增加, 说明 Pr 掺杂可能降低了膜的致密化程度。氧渗透测试表明, 随着 Pr 含量的增加,  $\text{BaPr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$  系列的透氧量逐步增加, 950 °C 厚度为 1 mm 的  $\text{BaPr}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{O}_{3-\delta}$  透氧膜片透氧量高达  $0.60 \text{ mL}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ , 其透氧量特别是中低温区透氧量明显高于同厚度的  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  膜片, 需要说明的是过度掺杂 Pr (如  $x=0.2$ ) 膜片透氧量会呈现降低趋势。通过 Arrhenius 曲线可以看出, 研究范围内  $\text{BaPr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$  材料都展现了单一活化能曲线和较低活化能值。通过表面交换电流模型可以知道  $\text{BaPr}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{O}_{3-\delta}$  材料透氧过程为体相扩散控制, 表明通过降低膜层厚度还可以进一步提高膜片透氧量。

## 参考文献:

- [1] Hei Y, Wu S, Lu Z, *et al.* Dual-phase  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ - $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Al}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$  oxygen permeation hollow fiber membrane for oxy- $\text{CO}_2$  reforming of methane[J]. *Catal Sci Technol*, 2024, 14(8): 2275—2285.
- [2] Yasutake T, Zhang H M, Shoichi F, *et al.* Oxygen permeation through perovskite-type oxides[J]. *Chem Lett*, 1985, 11(11): 1743—1746.
- [3] Guo S, Liu Z, Zhu J, *et al.* Highly oxygen-permeable and  $\text{CO}_2$ -stable  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ - $\text{SrCo}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  dual-phase membrane for oxygen separation [J]. *Fuel Process Technol*, 2016, 154: 19—26.
- [4] Tan J, Zhang Z, Gu Z, *et al.* Turning A-site deficient concentration of  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite membrane for oxygen separation[J]. *Sep Purif Technol*, 2024, 345: 127373.
- [5] Peng S J, Lei S, Wen S S, *et al.* A promising Ruddlesden-Popper oxide cathode for both proton-conducting and oxygen ionic-conducting solid oxide fuel cells[J]. *React Chem Eng*, 2022, 7: 2410—2419.
- [6] Steele B C. Ceramic ion conducting membranes[J]. *Curr Opin Solid St M*, 1996, 1(5): 684—691.
- [7] Shao Z P, Yang W S, Cong Y, *et al.* Investigation of the permeation behavior and stability of a  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  oxygen membrane[J]. *J Membr Sci*, 2000, 172(1/2): 177—188.
- [8] Liang F Y, Jiang H Q, Luo H X, *et al.* Phase stability and permeation behavior of a dead-end  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  tube membrane in high-purity oxygen production[J]. *Chem Mater*, 2011, 23(21): 4765—4772.
- [9] Wang H S, Lundin S T B, Takanabe K, *et al.* Synthesis of size-controlled boehmite sols: Application in high-performance hydrogen-selective ceramic membranes[J]. *J Mater Chem A*, 2022, 10: 12869.
- [10] Arapova M, Chizhik S, Bragina O, *et al.* Consistent interpretation of isotope and chemical oxygen exchange relaxation kinetics in  $\text{SrFe}_{0.85}\text{Mo}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$  ferrite [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2024, 26: 10589.
- [11] Luo H X, Konstantin E, Jiang H Q, *et al.*  $\text{CO}_2$ -stable and cobalt-free dual-phase membrane for oxygen separation[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 50(3): 759—763.
- [12] Liu T, Wang Y, Yuan R H, *et al.* Enhancing the oxygen permeation rate of  $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{1.92}$ - $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  dual-phase hollow fiber membrane by coating with  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  nanoparticles[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5(19): 9454—9460.
- [13] Joo J H, Yun K S, Lee Y, *et al.* Dramatically enhanced oxygen fluxes in fluorite-rich dual-phase membrane by surface modification[J]. *Chem Mater*, 2014, 26(15): 4387—4394.
- [14] Zhu X F, Li Q M, He Y F, *et al.* Oxygen permeation and partial oxidation of methane in dual-phase membrane reactors[J]. *J Membr Sci*, 2010, 360(1/2): 454—460.
- [15] Liang F Y, Luo H X, Kaveh P, *et al.* A novel  $\text{CO}_2$ -stable dual phase membrane with high oxygen permeability[J]. *Chem Commun*, 2014, 50(19): 2451—2454.
- [16] Wei Y Y, Yang W S, Caro J, *et al.* Dense ceramic oxygen permeable membranes and catalytic membrane reactors[J]. *Chem Eng J*, 2013, 220(6): 185—203.
- [17] 柳长福, 郭玉华. 镀锡板表面铬酸盐钝化膜的研究[J]. *钢铁研究*, 2000, 28(3): 38—42.
- [18] 康永林. 轧制工程学[M]//北京: 冶金工业出版社, 2004.
- [19] Tao Z T, Yan L T, Qiao J L, *et al.* A review of advanced proton-conducting materials for hydrogen separation[J]. *Prog Mater Sci*, 2015, 74: 1—50.
- [20] 卢 瑶.  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  基钙钛矿型透氧膜材料结构及性能研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2017.
- [21] Lu Y, Zhao H, Cheng X, *et al.* Investigation of indoped  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  perovskite-type oxygen permeable membranes[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(11): 6202—6214.
- [22] Mori S. Preparation of various phases of  $\text{BaFeO}_{3-x}$  [J]. *J Am Ceram Soc*, 1965, 48(3): 165—165.
- [23] Li K, Zhao H, Lu Y, *et al.* High  $\text{CO}_2$  tolerance oxy-

gen permeation membranes BaFe<sub>0.95-x</sub>Ca<sub>0.05</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> [J]. J Membr Sci, 2018, 550: 302—312.

[24] Liu Z, Li K, Zhao H, *et al.* High-performance oxygen permeation membranes: Cobalt-free Ba<sub>0.975</sub>La<sub>0.025</sub>Fe<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> ceramics[J]. J Materiomics, 2019, 5(2): 264—272.

[25] 李培培. 钙钛矿型混合导体透氧膜材料的制备和性能研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2015.

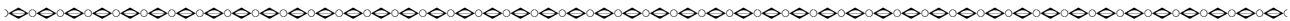
Preparation and properties of B-site praseodymium doped mixed conductor oxygen permeable membranes

LIANG Bilin, YU Qian, JIA Siqu, LI Fang, LI Qiming

(School of petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, China)

**Abstract:** A series of BaPr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3-δ</sub> perovskite oxygen-permeable membranes with Pr doping into B-site were synthesized using a combined complexation method, which effectively optimizes the crystal structure of BaFeO<sub>3-δ</sub> parent material and demonstrates the enhanced oxygen permeability. Experimental results indicate that BaFeO<sub>3-δ</sub> parent material can transition from a hexagonal crystal structure to a cubic perovskite structure with minimal praseodymium doping, and the crystal cell volume of BaPr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3-δ</sub> series increases progressively with higher Pr doping content. The crystal structure, surface morphologies, oxygen permeability, and the rate-determining step of BaPr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3-δ</sub> were systematically compared. It can be observed that the oxygen flux of BaFeO<sub>3-δ</sub> membrane is very low at medium-low temperature, and its oxygen flux could increase rapidly to about 0.4 mL/(cm<sup>2</sup> · min) only at 950 °C. In contrast, the medium-low oxygen permeation flux of BaPr<sub>0.05</sub>Fe<sub>0.95</sub>O<sub>3-δ</sub> can be significantly improved. For instance, its oxygen permeation flux is 0.42 mL/(cm<sup>2</sup> · min) at 850 °C, and reach as high as 0.60 mL/(cm<sup>2</sup> · min) at 950 °C. The oxygen permeability of BaPr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3-δ</sub> series exhibits a trend of increasing first and then decreasing with increasing Pr content, reaching its maximum value at x=0.1. The oxygen permeation kinetics of BaPr<sub>0.05</sub>Fe<sub>0.95</sub>O<sub>3-δ</sub> membrane (thickness of 1.0 mm) was systematically analyzed by Wagner equation, and it was found that it is controlled by bulk phase diffusion. This study provides an effective method for tuning the crystal structure and oxygen permeation performance of BaFeO<sub>3-δ</sub> by doping Pr ions.

**Key words:** oxygen permeable membrane; praseodymium doping; perovskite; oxygen permeability; crystal phase structure



广告目次

中科瑞阳膜技术(北京)有限公司	(封面)	利得膜(北京)新材料技术有限公司	前插 5
沃顿科技股份有限公司	(封二)	上海湛信科技发展有限公司	前插 6
北京碧水源膜科技有限公司	(封三)	大连卡瑞博纳科技有限公司	前插 7
常州冀德环保科技有限公司	(封四)	海水资源高效利用化工技术教育部工程研究中心	前插 8
海南立昇净水科技实业有限公司	前插 1	蓝星工程有限公司	前插 9
绵阳市聚合新材料有限公司	前插 2	天邦膜技术国家工程研究中心有限公司	前插 10
自然资源部天津海水淡化与综合利用研究所	前插 3		
山东招金膜天股份有限公司	前插 4		