

应用技术

YBa₂Cu₃O_{7-x} 的空分纯化机理与应用

高之爽¹, 郭郑元¹, 莫炯¹, 陈振邦¹, 杨德林¹, 胡行¹,
谢耀东², 王忠建², 裴红珍², 李志成², 曾建晟²

(1. 郑州大学, 河南 郑州 450052; 2. 开封空分集团有限公司, 河南 开封 475002)

摘要: 剖析了高温超导材料 YBa₂Cu₃O_{7-x} (简称 YBCO) 在高温下的氧化还原反应过程和随之发生的吸氧、放氧过程以及它们对空气分离和气体纯化的贡献。还给出了中试实验结果。YBCO 作为高温超导材料其新的应用在空气分离工业中具有重要意义。

关键词: YBa₂Cu₃O_{7-x}; YBCO; 吸附剂; 除氧剂; 空气分离; 气体纯化

中图分类号: O 647.33

文献标识码: A

文章编号: 1007-7804 (2006) 03-0031-05

The Mechanism of YBa₂Cu₃O_{7-x} For Air Separation And Gas Purification And Its Application

GAO Zhi-shuang¹, GUO Zheng-yuan¹, MO Jiong¹, CHEN Zhen-bang, YANG De-lin¹, HU Xing¹,
XIE Yao-dong², WANG Zhong-jian², PEI Hong-zhen², LI Zhi-cheng², ZENG Jian-sheng²

(1. Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China;

2. Kaifeng Air Separation Group Company Ltd, Kaifeng 475002, China)

Abstract: The oxidation - reduction process of the YBa₂Cu₃O_{7-x} at high temperature and the accompanying adsorption or desorption of oxygen have been discussed. They will contribute to air separation and gas purification. The medium-test experimental result has been given as well. The new utilization of the high temperature superconductive material in air separation industry is of very important meaning.

Key Words: YBa₂Cu₃O_{7-x}; YBCO; adsorbent; deoxidant; air separation; gas purification

1 引言

YBa₂Cu₃O_{7-x} 结构氧是构成高、低温超导材料的重要依据。氧分布、氧运动和氧含量对超导电性的影响至今还是研究高温超导机理的一个重要课题,也是深入研究 YBCO 空分机理的基础。本文只对后者做具体讨论:剖析高温正常态下 YBCO 的氧化还原过程以及它的氧化催化作用和重要实验的结果对于空气分离和气体纯化的贡献。

2 YBCO 的氧化还原反应

2.1 YBCO 的结构与氧特性

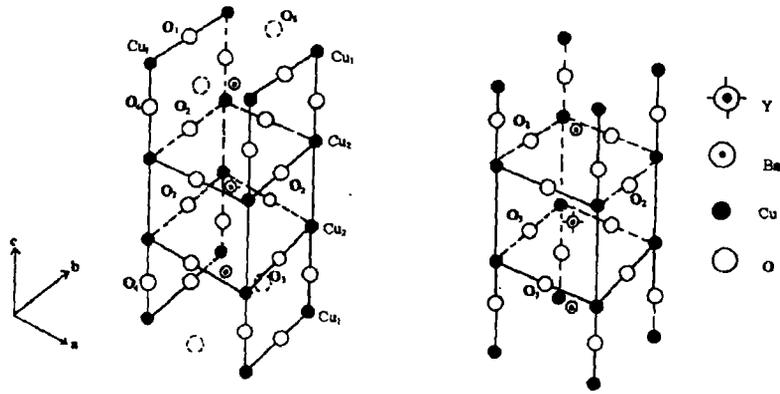
了解结构是认识特性的基础。YBa₂Cu₃O_{7-x} 在高温下对氧的吸附特性对应于它的结构相变。它的

每一个晶胞的氧化态和还原态结构正好对应于它在不同温度下的正交相和四方相结构^[1-3],如图 1。平均大约 650 以下是正交相,具有金属性;而在 650 以上是四方相,具有半导体性。

我们已经知道了 Y, Ba, Cu, O 各原子在晶胞中的分布位置,其中 Cu₁-O₁ 键最弱, Cu₂-O₃ 键次之。热分析实验证明,在 400 ~ 950 的升降温过程中,失重和增重是 YBCO 中氧的得失造成的^[2-3]。热分析计算还表明 O₁ 的活化能只有约 1 eV^[4],所以基面上的 O₁ 在较高的温度下很容易逸出,降温时也很容易被吸入。其中 Cu₂-O₂ 和 Cu₂-O₄ 都具有对称分布的稳定结构,这些氧是不容易直接进出晶胞的,它们对保持 YBCO 结构稳定性是重要的。这种结构特征和易运动的氧从 YBCO 室温下真空态的

收稿日期: 2006-04-10

中子衍射结果就能得到证明^[5]。



①正交相 $a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ②四方相 $a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

图 1 YBCO 的两种相结构

2.2 氧的吸附和解吸

由于温度的升高，正交相结构中上下基面上 O_i 动能增大，超出 Cu_i-O_i 链的束缚，并把两个电子转移给 Cu_i 而自己则合并成氧分子逸出晶胞；同时也有一部分 O_i 跳到 a 轴 O_s 的位置，并由此逸出晶胞，因而使 b 轴排斥势减少而缩短，a 轴的排斥势增加而伸长，直到大约 650 ， $a = b$ ，变成四方相。 O_i 的逸出使 Cu_i-O_i 链遭到破坏，氧空位增加，造成电子传输的势垒障碍，同时由于氧离子减少和自由电子被 Cu_i 束缚都使可迁移的载流子数减少，故 YBCO 导电性减弱，所以由原来的金属性变成了半导体性。当温度从高温降到低温时，环境氧又被吸入晶体内，在晶场作用下，从分子氧变成原子氧，主要占据 O_i 的位置，从 Cu_i 得到两个电子，恢复 Cu_i-O_i 链，使相变沿逆向进行。应该指出上述过程是大量晶胞统计的平均结果。在升降温吸放氧的过程中， Cu_i-O_i 之间发生了电子转移，所以 Cu_i 有价态改变，即氧化数发生了变化，这正是因温度变化而发生可逆氧化还原反应的结果^[6]。标示氧化数变化的反应方程如图 2。

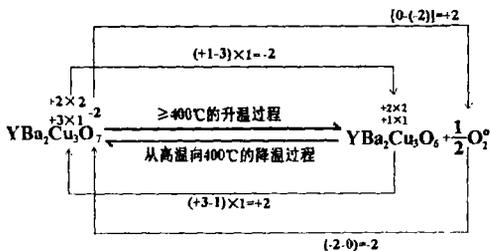


图 2 YBCO 的氧化还原反应方程式

YBCO 是复合氧化物，在中子衍射时，从氧在格位上占有率的变化就可以看出其中钇 (Y) 是 +3

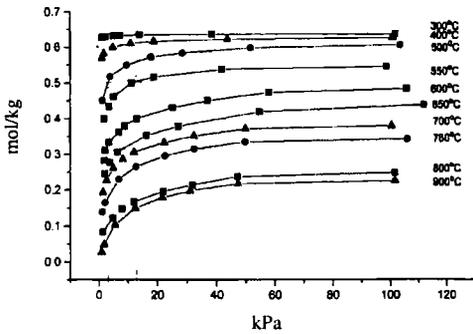
价，钡 (Ba) 是 +2 价^[5]。多数离子型氧化物熔点很高，如 Y_2O_3 的熔点高达 2000 以上，BaO 的熔点是 1800 。因此，在 1000 的高温下它们的氧化物是稳定的，它们的价态也稳定^[6]。而氧 (O) 呈 -2 价，铜 (Cu) 是可变价的过渡元素。独立存在的物质都是呈电中性，价态饱和，故上述反应式左边 Cu 必然存在两个 +2 价和一个 +3 价的状态，而右边的铜必然是两个 +2 价和一个 +1 价。许多实验都证实 Cu^{3+}/Cu^{2+} 和 Cu^{1+}/Cu^{2+} 的共存^[8-10]。这样必然造成在正反应过程中， Cu^{3+} 得到两个电子，氧化数降低成为 Cu^{1+} 、放出链氧 O_i 而被还原，即 YBCO 在升高温度时脱氧被还原。在逆反应过程中吸入的 O_i 原子从 Cu^{1+} 得到两个电子，而 Cu^{1+} 氧化数升高变为 Cu^{3+} ，即 YBCO 降低温度时吸取环境氧被氧化。因此，当含氧空气通过在降温状态 (或较低温度) 的 YBCO 时氧被吸附，故氮气被纯化，氧氮被分离。这正是 YBCO 在高温下的氧化还原反应分离空气和纯化气体的基础。同样，在上述正反应过程中部分 O^{2-} 从 -2 价升高到 0 价，实际上是在升温过程中 O^{2-} 交给 Cu^{3+} 两个电子 ($2e^-$) 变成 O_2 而逸出 YBCO 体外；而在逆过程中 YBCO 周围的气氛氧 O_2 从 Cu^{1+} 得到两个电子变成 O^{2-} ，因而氧的氧化数在正逆反应过程中相应升高或降低。

氧的氧化数变化也清楚地说明了 YBCO 在氧化还原反应过程中空分除氧的机理。这个过程也正是 YBCO 对氧的化学吸附和解吸过程。

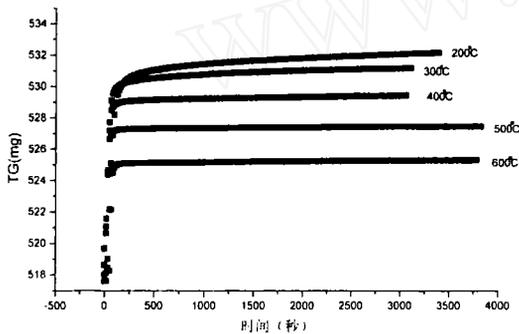
2.3 YBCO 吸附氧的等饱和和曲线

YBCO 吸附氧的静态和动态等饱和和曲线分别用等容法和 TGA 法测得，如图 3 所示。它清楚地表明，在一般规律方面，如随温度升高吸附量减

少, 降低温度吸附量增加等, YBCO 与其它吸附剂没有差别。而且其氧吸附等温线是与朗格谬尔曲线相一致的^[11], 它的主要吸附量是在低于 20 kPa 以下完成的, 即在真空态下迅速完成的; 在 400 以上反应速度很快, 而且氧的吸附量已达到 0.6 mol/kg (即 14 L/kg) 以上; 在 300 以下吸附反应速度已经慢了。这些特性都是设计应用的重要依据。



(1) 静态曲线



(2) 动态曲线

图 3 YBCO 吸附氧的等饱和和曲线

3 YBCO 的氧化催化作用

实验证明 YBCO 也是一种氧化催化剂。在图 3 中, 将含 2% H_2 的空气通过 150 的空玻璃管时, 其中的 O_2 不能直接跟 H_2 反应生成 H_2O , 因为出口没有测出露点变化, 而且氮纯度也未增加。但当管中有 YBCO 存在时, 仍在同样的温度 (150) 下, 测量结果表明, 出口同时有水 (H_2O) 和高纯氮气 (N_2)。

可见 150 下的 H_2 只能与 YBCO 中的氧 (O_1) 结合生成水, 而空气中的氧 (O_2) 只能被 YBCO 吸附进入晶格构成 Cu_1-O_1 链。在此过程中 YBCO 只是作为触媒, 让空气 (或普氮和其它气体) 中的氧跟氢反应生成水, 它本身并未发生变化, 所以 YBCO 是催化剂, 而氢被 YBCO 中放出的氧氧化成

水, 所以 YBCO 又是氧化催化剂。由于 YBCO 的催化作用, H_2 和 O_2 生成 H_2O 的活化能大大降低, 所以 H_2 与 O_2 才能在 150 以下生成 H_2O 。在此过程中, 流动空气中的氧减少, 氮的纯度就提高了, 所以空气被分离。由于不断生成水 (H_2O), 不仅氧不断减少, 氢也不断减少, 如能在出口端除去水, 就起到了除氧、除氢和除水纯化气体的作用。这种情况跟钯触媒除氧的作用类似, 然而 YBCO 的价格却低得多。这是一种新的应用潜力。

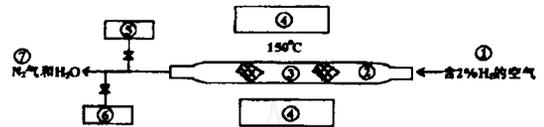


图 4 YBCO 催化除 H_2 除 O_2 实验简图

含 2% H_2 的空气; 玻璃管; YBCO 吸附柱; 炉体; 露点仪; 测 N_2 仪; 氮气 (N_2) 和水 (H_2O)。

实验还表明, 随着温度的升高催化氧化作用非常强, 从表 1、YBCO 催化实验照片 (图略) 和图 5 可见, 经氢还原的 YBCO 样品在 250 时颜色已变红, X 光的特征峰已很弱, 并在 400 全部消失, 甚至于当 H_2 含量 $> 2\%$ 时, 在 280 时 YBCO 结构就被破坏了。可靠的使用温度只能选在 130 以下。

表 1 YBCO 加氢处理后样品颜色和生成水量随温度变化情况

H_2 还原温度 /	样品颜色	生成 H_2O 的情况
100	黑未变	无水
115	黑未变	微量
130	浅黑	大量
150	浅黑	大量
170	浅黑、深绿	更大量
200	深绿	特大量
250	浅红	特大量
300	深红	特大量
280	紫铜色	特大量

应该特别指出, 在 200 以下, 当有 H_2 、 CO 、 CH_4 等碳氢化合物存在时, 因温度太低, 是靠氧化催化作用除氧的。这种作用也同时将 H_2 、 CO 、 CH_4 等氧化成 CO_2 和 H_2O 。在高温下 YBCO 主要是靠氧化还原反应来除氧、分离空气和纯化含氧气体, 当有微量 (多了会破坏结构) H_2 、 CO 、 CH_4 等碳氢化合物存在时, 氧化还原和催化作用都有, 这些杂质也被氧化生成 CO_2 和 H_2O , 先被 YBCO 吸附,

然后又被吹扫和抽真空脱除了，所以纯化效果非常好，能达到超高纯度。这两种反应同时存在的反应是特殊的氧化还原反应，又叫 YBCO 歧化反应^[12]。对于除氧纯化气体而言，这正是 YBCO 的优势。

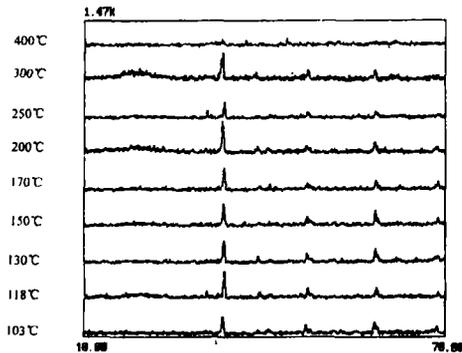


图 5 经 H₂ 还原后的 YBCO 结构随温度变化情况

4 YBCO 的氮纯化实验和结果

4.1 10 m³/h (表示 5 m³/h) 氮纯化装置与原理图
 装有 YBCO 的两个吸附柱各长 150 cm、直径 10 cm。在 400 ~ 300 及 300 恒温时，用 99.5% 的普氮作气源，每个吸附柱每小时能生产 10 m³、纯度 > 99.9999% 的超高纯氮 (O₂ < 1 × 10⁻⁶)，并能维持 3 个多小时。如气源是 99.9% ~ 99.99% 的氮，单柱一次就能运行 8 ~ 10 h。图 6 是 10 m³/h YBCO 氮纯化装置原理图。其主机照片略。

4.2 YBCO 氮纯化结果

实验测定结果见表 2。

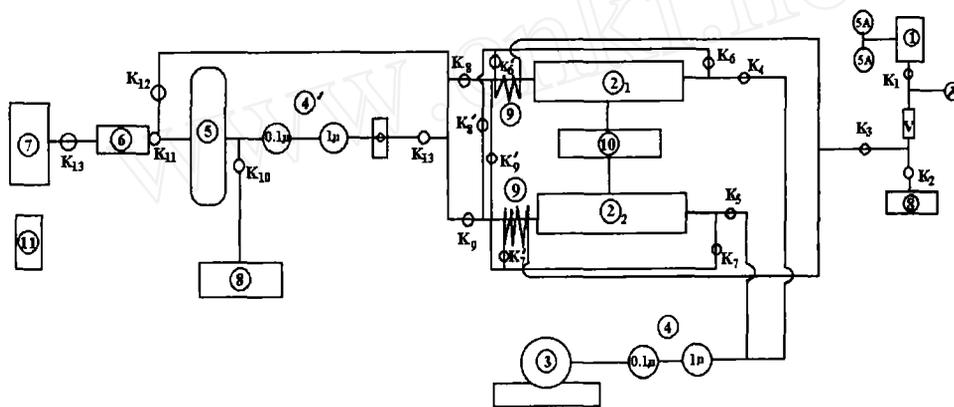


图 6 YBCO 氮纯化装置原理图

PAS 一套；两个反应器；真空泵；精密过滤器；大罐；膜压机；
 充气机一套；分析仪器一套；热交换器；控温系统；11 洗瓶器。

表 2 经 YBCO 纯化的氮气杂质分析

杂质名称	含量 10 ⁻⁶	测量仪器
原料氮气:		
O ₂	5000	DFY- 型氮纯度自动分析仪
CO ₂	0	QGS-08B CO ₂ 红外分析仪
H ₂ O	2.58(-70)	Lp 型光电露点仪
产品氮气:		
O ₂	<0.5	DFY- 型氮纯度自动分析仪
CO	0	GC-14C 型气相色谱仪
CO ₂	0	GC-14C 型气相色谱仪
H ₂	0	HFY- 型微量氢分析仪
CH ₄	0	GC-14C 型气相色谱仪
H ₂ O	<0.5(-81)	Lp 型光电露点仪
SO ₂	<0.5	KM9106 型便携式烟气分析仪
NO	0	KM9106 型便携式烟气分析仪
NO ₂	0	KM9106 型便携式烟气分析仪
尘埃 / μm	<0.01	MF0060 型精密过滤器

注：灵敏度为 0.5 × 10⁻⁶；分辨率为 0.25 × 10⁻⁶；灵敏度为 0.1；灵敏度为 0.5 × 10⁻⁶；灵敏度为 1 × 10⁻⁶。

5 YBCO 纯化技术的优越性

至今，YBCO 纯化技术在国内外还未见有报导^[13]，它的优势在于：

1. 采用内加热和绝热技术，并在 400 下恒温或降温运行，还设有回热器，能耗很低；
2. 由于在较高温度下反吹和真空再生，使气源中微量 H₂、CO、CH₄ 等碳氢化合物都被燃烧成 CO₂ 和 H₂O，并被吹除和抽真空脱除，所以纯度极高，很适合于电子、冶金和化工等行业作原料气和保护气；
3. 可以不用加氢脱氧再生，设备简单，操作方便，易实现自动化；而钨触媒要加 H₂；用脱氧剂 3093，因成品气中含 CO、CO₂ 和 H₂O，必须在下游增加处理设备，而且最终的气体纯度也比较低。

4. YBCO密封干燥保存寿命很长, 可达 10 年以上。脱氧剂 3093 需要经常添加新料, 运行成本高; 而钨触媒过 3、4 年也要更换。

5. YBCO 也有加 H_2 使用的潜力, 而且也有新的特点。

6. YBCO 价格虽比脱氧剂 3093 略高, 而优势却更多。

7. 本课题已获两项国家发明专利。

YBCO 纯化技术的普及应用必将提高氮气的质量, 在许多使用氮气的领域不必再从国外进口配套相应的高纯和超高纯供气设备。

参考文献:

- [1] JORGENSEN J D et al. Structural and superconducting properties of orthorhombic and tetragonal $YBa_2Cu_3O_{7-x}$: The effect of oxygen stoichiometry and ordering on superconductivity [J]. Phys Rev B, 1987, 36: 5731.
- [2] 高之爽, 等. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 高温导电性的研究 [J]. 物理学报, 1990, 39(8): 1320.
- [3] 高之爽, 等. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 高温电阻率与氧含量的关系 [J]. 低温与超导, 1988, (4): 44.
- [4] ZHU Z, et al. Oxygen desorption activation energy of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ obtained by thermogravimetry with different heating rates [J], Physica C, 2002, 383: 169.
- [5] Gao Z, et al. The modulation principle of vacuum on the superconductivity of YBCO [J]. Physica C, 1992, 203: 45-50.
- [6] 曹舒章. 无机化学 (上) [M]. 北京: 高等教育出版社, 1986: 457.
- [7] 庞锡涛. 无机化学 (下) [M]. 北京: 高等教育出版社, 1996: 261.
- [8] MICHEL C, REVEAU B. Mixed Valence State of Some Quadribasic Oxidate [J]. Rev Chin Miner, 1984, 21: 407.
- [9] HAKA Hideo, et al. Research of The $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ valence State by XPS [J]. J JAP, 1987, 26.
- [10] 唐厚舜. Y-B-C-O 超导体中氧和三价铜的测定 [J]. 高温超导体, 1988, (3): 210-213.
- [11] 高之爽, 等. YBCO 分子特性及其空分应用研究鉴定材料 [R], 1997.
- [12] 傅献彩, 陈瑞华. 物理化学 (下) [M]. 北京: 人民教育出版社, 1980: 322-330.
- [13] 甘子钊, 赵忠贤, 霍裕平, 等. YBCO 分子特性及其空分应用研究鉴定意见 [R], 1997.

作者简介:

高之爽 (1937-), 男, 郑州大学教授, 主要从事超导材料研究及其应用。

无机燃烧法制氢新工艺

美国普陀大学 (Purdue University) 化学工程学院的研究人员开发成功一种制造燃料电池级氢气的燃烧法工艺。因为原料能制成颗粒状, 故此工艺有可能用来制作便携式电子器件用的自动充电电池。

为了能同时达到高的氢气产率和燃烧效率, 新工艺中使用的原料是水和硼氢化钠与铝粉的混合物。水既作为硼氢化钠与铝两者的氧化剂, 又是氢源。硼氢化钠也是氢源, 加入铝粉则是为了提高燃烧温度而不必使用催化剂。实验是在一个不锈钢容器中进行的, 用近 2 g 含铝质量分数为 50% ~ 70% 的混合物为原料, 转化率为 6% ~ 7%, 氢气产率足以达到燃料电池的要求。

此工艺中使用的铝是分散良好的、钝化的铝, 其颗粒直径只有约 100 nm, 以达到高比表面积使之反应完全。用聚丙烯酰胺作胶凝剂, 目的是在温度达到引燃铝之前防止

水分蒸发。研究人员相信他们能够将反应生成的热安全地消散掉, 反应副产物偏硼酸钠和氧化铝是环境友好的, 从而使此工艺能实际应用于便携式电器中。

田 波

乙烯供应短缺将持续到 2009 年

日本中长期 (2006 ~ 2010 年) 统计数据表明, 全球乙烯供需平衡关系为: 2005 年供应短缺 1.94 Mt, 2006 年供应短缺 2.31 Mt, 2007 年供应短缺 450 kt, 2008 年供应短缺 1.97 Mt, 2009 年供应短缺 1.16 Mt, 由于全球范围的集中定期检修停产, 乙烯供应短缺在 2006 年将是最明显的。预计 2010 年和 2011 年情况将逆转, 乙烯供应可能过剩 4 Mt

田 波