

[补充信息]

PMMA/PVA 双支撑膜辅助铜刻蚀法：一种改进的石墨烯转移技术

吕 强, 杨春利✉, 陈 红, 马欣宇, 陈 喜, 张 强, 杜 晶

西安建筑科技大学 材料科学与工程学院功能材料研究所, 西安 710055

[Supplementary Information]

Hydrogen Permeability of Ni-BaCe_{0.7}Y_{0.3-x}Ta_xO_{3-δ} (x=0.05, 0.1) Cermet Hydrogen Separation Membranes

LYU Qiang, YANG Chunli✉, CHEN Hong, Ma Xinyu, CHEN Xi, ZHANG Qiang, DU Jing

Functional Materials Laboratory, College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an, Shaanxi, 710055, China

实验试剂与仪器

本实验中用到的过 Ba(NO₃)₂, Ce(NO₃)₂, Ta₂O₅, Y₂O₃, HNO₃ 和柠檬酸纯度均为分析纯, 从国药集团化学试剂有限公司购买。实验样品采用天津科器高新技术公司的 769YP-15A 粉末压片机单轴加压制得, 所用模具购自天津科器高新技术公司, 模具尺寸为 15 mm。

透氢测试装置为自搭建设备, 结构简图如图 S1 所示:

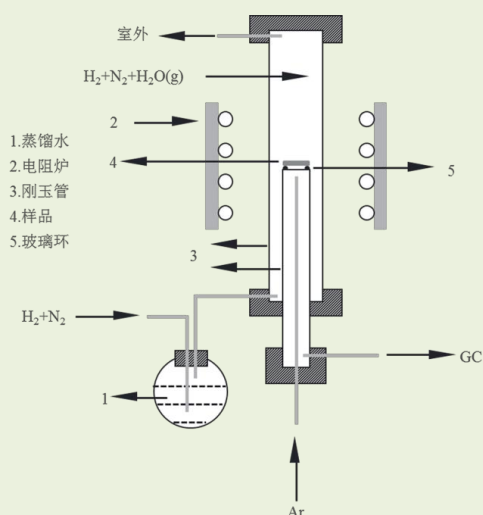


图 S1 自搭建透氢测试设备结构简图

Fig.S1 Self-built hydrogen permeability test equipment structure diagram

实验步骤

BaCe_{0.7}Y_{0.25}Ta_{0.05}O_{3-δ}和 BaCe_{0.7}Y_{0.2}Ta_{0.1}O_{3-δ}质子导体粉体制备步骤:

(1) 将 Ce(NO₃)₃·6H₂O 及 Y₂O₃ 同时放入烧杯中, 再加入适量浓硝酸以及去离子水, 使可溶于稀硝酸的原料溶解;

(2) 将烧杯置于 80℃ 水浴加热搅拌, 直至溶液成为透明, 此时再加入难溶于稀硝酸的 Ba(NO₃)₂, Ta₂O₅(溶液澄清后再加入)和柠檬酸(其物质的量为金属离子摩尔量的 1.5 倍), 然后加入氨水调节溶液 pH 值为 8, 继续加热搅拌至形成凝胶状;

(3) 将凝胶倒入蒸发皿中加热, 数分钟后, 溶液开始产生明火, 迅速燃烧, 得到灰色粉体;

(4) 将得到的粉体在 1100℃ 预煅烧 6 h, 便可得到所需质子导体粉体;

Ni-BaCe_{0.7}Y_{0.2}Ta_{0.1}O_{3-δ}和 Ni-BaCe_{0.7}Y_{0.25}Ta_{0.05}O_{3-δ}金属陶瓷氢分离膜制备步骤:

(1) 将制备的质子导体粉体与 Ni 粉通过研钵研磨的方式进行混合(体积比为陶瓷粉:Ni 粉=60:40);

(2) 采用单轴加压的方式将混合粉体压制成直径为 15 mm, 厚度约 1.5 mm 的圆形薄片, 加压速率为 0.2 MPa/s, 保压 1 min, 压力为 10 MPa;

(3) 将样品上下表面铺盖各自对应的质子导体粉末, 在还原性气氛中(5%H₂+95%Ar 的混合气氛)1320℃, 烧结 5 h, 最终得到实验所需的 Ni-BaCe_{0.7}Y_{0.2}Ta_{0.1}O_{3-δ}和 Ni-BaCe_{0.7}Y_{0.25}Ta_{0.05}O_{3-δ}金属陶瓷氢分离膜。

电导率测试步骤:

(1) 将烧结后质子导体样品(压制方法同烧结金属陶瓷氢分离膜, 烧结温度 1500℃)使用 240、600、1200 目的砂纸将其表面打磨光亮, 上下表面平行, 并测量每个样品的厚度, 随后将其分别放入盛有酒精的烧杯中经超声清洗仪清洗 15 min。

(2) 将银浆(PC-Ag-8110, Sino-platinum Metal CO. Ltd)均匀涂覆在样品的上下表面, 并在 700℃ 下处理 30min 以排除有机物, 得到多孔的银电极, 银丝作为导线用导电胶粘结在电极上, 并将其在 200℃ 烘箱中烘干 2 个小时。

(3) 将烘干后的样品放入测试系统中(如图 2.3), 使用电化学工作站(CHI660E, Chenhua, Shanghai)测量样品交流阻抗谱, 测算样品在 500 到 800℃ 下的电导率, 测试频率为 1 MHz 到 0.1 Hz, 偏电压为 10 mV, 测试气氛分别为 20%H₂+80%Ar 湿润气氛下(~3%H₂O)和 20%H₂+80%Ar 干燥气氛下, 气体流量为 30 mL·min⁻¹。

透氢测试步骤:

(1) 将样品表面按序用 240、600 目金相砂纸打磨光亮, 并保证上下表面平行, 再经超声清洗处理;

(2) 使用 502 胶水先将密封用的玻璃环粘接在氧化铝管的一端, 再将待测样品固定在玻璃环上;

(3) 以 3℃/min 的速率升温, 在 1000℃ 下保温 50 分钟进行封接, 然后以 2℃/min 的速率降温到 950℃ 进行氢渗透测量; 后以 1℃/min 的速率降温分别降温至 900、850、800、750℃ 再进行氢渗透测量。

(4) 样品的上表面分别通入湿润(~3%H₂O) 20%H₂+80%N₂ 的混合气体, 流速为 100 mL/min。

下表面吹扫气为高纯 Ar，流速为 20 mL/min。使用稳压阀、稳流阀控制气体流量，采用皂沫流量计测量气体的流速。通过气相色谱（Shimadzu GC-14C）分析 H₂ 含量。