

## Review on Oxygen Permeability Membrane of Mixed Conductor

Shiyi GUO

Shanghai Electric Power Plant Environmental Protection Engineering Co., Ltd., Shanghai, 201600

### Abstract

Mixed conductor oxygen permeable membrane is a kind of inorganic dense ceramic membrane, which has the properties of oxygen ion and electron mixing conduction at the same time. Because of its high selectivity to separate oxygen from air or other oxygen-containing atmosphere, it has attracted more and more attention. In this paper, the types and application fields of mixed conductor oxygen permeable membrane are introduced, and the development of technology in the future is prospected.

### Key Words

Inorganic Film, Mixed Conductor, Oxygen Separation, Membrane Separation

DOI:10.18686/xdhg.v1i2.401

## 混合导体透氧膜综述

郭士义

上海电气电站环保工程有限公司, 上海, 201600

### 摘要

混合导体透氧膜是一种同时具有氧离子和电子混合传导性能的无机致密陶瓷膜, 由于其可以从空气或其他含氧气氛中高选择性地分离氧气而备受关注。本文介绍混合导体透氧膜的类型、应用领域, 并对未来技术发展进行了展望。

### 关键词

无机膜; 混合导体; 氧分离; 膜分离

### 1. 研究背景

随着人类社会发展和科技进步, 专家预测 20 年后的全球能源需求将达到当今能源消耗量的两倍以上。为满足如此巨大的能源需求, 原油、天然气和煤这三类传统化石燃料将继续作为主要的能源供应形式, 另外一些可再生能源和新能源的开发和使用也将部分缓解世界能源的需求压力, 例如光催化分解水制氢气等。化学工业及石油化工业在世界能源结构、全球生态环境及世界经济方面都扮演着重要角色。因此, 利用一些化工过程中的新技术、新过程的改进来控制能源的消耗总量, 并且同时降低污染物的排放量, 这对于世界能源和环境的可持续发展都是极为有利的。将化学反应过程与产物的分离过程进行耦合、化学反应过程的强化与控制、新型化学反应高效催化剂的开发等都将促进这一进程。

膜反应器的出现将反应过程强化推向了一个新的高度, 这一概念最早由科学家 Michaels 于 1968 年提出

[1]。相比与传统的反应器而言, 膜反应器将分离过程和反应过程进行了耦合, 不仅简化了操作, 降低了成本, 甚至可以促进反应过程。在膜反应器中进行的化学反应, 其反应物或产物可以选择性地添加或移除, 于是化学热力学的平衡限制将被打破并且使得化学平衡向某一预期方向移动, 以提高目的产物收率或反应物转化率。因此, 不仅是能源可以通过膜反应的转化反应得到高效率的使用, 某些化学反应过程的经济成本也能够在膜反应器的应用中得到有效的控制。在化学工业和石化领域大规模使用合适的膜反应器, 不仅可以在一定程度上控制能源消耗总量, 而且还可以大大提高目标产物的选择性、降低副产物的选择性[2]。

### 2. 混合导体透氧膜简介

混合导体透氧膜是一种同时具有氧离子和电子混合传导性能的无机致密陶瓷透氧膜, 由于其可以从空气

或其他含氧气氛中高选择性地分离氧气而备受关注。混合导体透氧膜不仅可以用于富氧空气和高纯氧气的分离制备,它更被应用于一些清洁、高效、经济的化学品生产过程<sup>[3]</sup>。不同于多孔分离膜,这种致密的混合导体透氧膜在分离氧气的过程中,氧气是以氧离子的形式通过混合导体材料晶格结构中的氧空穴进行传递。换句话说,这种致密的陶瓷透氧膜对于氧气的分离选择性是无穷大的。自1985年Teraoka教授团队开发并研究了钙钛矿型La(A)Co(B)O<sub>3-δ</sub>系列透氧材料以来,混合导体透氧膜越来越受到人们的关注<sup>[4]</sup>。有经济核算表明,若将混合导体透氧膜代替空分法制备氧气,其费用将降低约50%;若将其用于甲烷转化生产合成气的过程,相比传统的合成气生产成本,其费用也将下降30-50%<sup>[5]</sup>;若将其用于化石燃料纯氧燃烧,进行CO<sub>2</sub>的高浓度收集捕获,相比常规方法,其后续的分选成本也有望下降30-50%<sup>[6]</sup>。关于混合导体透氧膜的众多应用领域将在后面部分进行详细介绍。

工业化应用对混合导体透氧膜材料提出了一些具体要求,

1) 材料必须具有相当显著的透氧量,Steele教授提出只有当该混合导体膜的透氧量达到1 ml/min·cm<sup>2</sup> (STP) 以上时,该材料才具有经济应用前景;

2) 材料必须在不同的操作条件下具有相当好的稳定性,特别是在一些苛刻的还原性气氛中,如CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>等,这些材料所制备的透氧膜应当在高温下不同气氛的操作环境中,长时间地持续表现出稳定且较高的透氧量;

3) 为满足透氧膜至膜反应器的组建安装,该材料所制备的混合导体透氧膜应该具备足够的机械强度;

4) 材料的成本应该尽可能地降低以提高其应用的经济效益。

经过近几十年的发展,为满足混合导体透氧膜材料的应用要求,很多研究人员在混合导体透氧膜材料的开发方面取得了长足的进展。由于这种材料同时具有高的氧离子导电性和高的电子导电性,所以针对氧离子和电子的传导路径,可以将其划分为双相混合导体透氧膜材料和单相混合导体透氧膜材料两类。

双相材料的一个最大优点就是可以根据应用要求,选择不同的材料分别作为氧离子传导相和电子传导相,并且两相材料的比例可以人为调控,通过设计其对氧离子和电子的不同传导性能,可以实现材料性能的可调控

性。但是另一方面,目前限制双相材料发展的重要原因仍然是其较低的透氧量和有待提高的两相匹配兼容性。因此,越来越多的学者开始热衷于单相混合导体透氧膜材料的开发和研究。

经过了多年的发展,为了迎合透氧膜在操作应用中所提出的要求<sup>[5]</sup>,混合导体透氧膜的几何形状也经历了不同阶段的发展,包括初期为了方便研究材料性能的片状膜、为了组建膜反应器解决密封问题的管式膜,还有目前非常有应用前景的中空纤维透氧膜。不同几何形状的透氧膜,具有不同的特点。

在研究人员对混合导体透氧膜材料进行初期的性能探索时,常常将混合导体材料制备成圆形平板式,即片状膜。因为这种片状膜可以很容易地通过静压法得到,制备过程简单易于操作,在目前的很多研究中仍然会使用片状的膜形态。但是目前片状膜的膜面积非常有限,一般不超过5 cm<sup>2</sup>,即片状膜的单位体积的有效膜面积有限,而且片状膜的高温密封较难,也很难扩大化集成成为高效率的膜反应器,因此片状膜的工业应用前景并不理想。于是国际上很多研究人员开始研制具有更高积体比的透氧膜形状。

为了解决工程上的难题,研究者开发出了厘米尺度上的管式混合导体透氧膜<sup>[1,2]</sup>,这种管式膜的出现很好地解决了片状透氧膜在高温下难以密封的问题<sup>[1]</sup>。不过另一方面,由于管式膜的膜壁较厚(通常大于1 mm),因此其透氧量较低,而且其面积体积比并没有得到很大的提高。

中空纤维混合导体透氧膜是一类膜外径小于1 mm,其壁厚大约在200 μm左右的中空纤维式的几何膜形状<sup>[6]</sup>。这种中空纤维透氧膜具有以下几个特点:(1) 由于其具有相当大的面积体积比,所以在透氧过程中显示了一定的优越性;(2) 因为这种膜的膜壁非常小,其透氧过程中的体相扩散阻力大大降低,对比于相同材料制备的其他几何形状的膜而言,中空纤维透氧膜可以表现出非常卓越的透氧量;(3) 高温密封性能很好,且容易集成工业化应用。

目前,大多数研究都集中在直型中空纤维混合导体透氧膜上,因为直型中空纤维膜的制备烧结过程较易控制,但直型中空纤维膜存在一个缺点,即在温度变化过程中,透氧膜的密封及膜材料的机械稳定性不能得到保障。换句话说,常温下我们将直型透氧膜的膜两端通过密封剂固定在反应器的两端,如图1-4a)所示,在升温

过程中, 中空纤维透氧膜发生热胀伸展, 由于其两端固定导致内部应力无法释放, 最终引起中空纤维膜的机械破损。因此, 为了避免在升降温过程中, 由于膜的伸缩引起的机械破损, 人们通常会在固定中空纤维膜的两端添加两个软连接体。例如, 如 Liu<sup>[1]</sup>、Tan<sup>[1]</sup>等用硅橡胶管连接直型中空纤维膜及玻璃管; Thursfield 和 Metcalfe<sup>[1]</sup>也通过一小段硅胶管进行连接, 以释放直型中空纤维膜由于形变产生的应力; Wang<sup>[1]</sup>采用硅橡胶环连接二者以避免温度变化引起的膜破损。虽然像硅橡胶管或硅橡胶环这种软接头有助于直型中空纤维膜在实验室测试中避免温度变化引起的伸缩破损, 但仍无法应用在工业化时的高温高压环境。所以, 将直型中空纤维膜应用于大规模工业化仍有一段距离。

### 3. 混合导体透氧膜的制备方法

混合导体透氧膜的制备过程包括以下几个步骤: 混合导体透氧膜材料的粉体合成; 由粉体制备成透氧膜的生胚, 即透氧膜的成型过程; 还有透氧膜生胚的最终烧结致密化过程<sup>[7]</sup>。

### 4. 粉体的合成

混合导体透氧膜材料的粉体合成过程即指从原料制备出具有氧离子和电子的混合传导氧化物的过程。在将混合导体透氧膜材料的粉体压制或纺丝成型前, 还需要使粉体具备一定的相结构, 避免原料直接烧结成膜, 因相变引起不必要的微观结构变化。混合导体透氧膜材料的粉体合成一般有以下几种常见的方法。

高温固相反应法是指将相应的金属氧化物或碳酸盐按一定的化学计量比, 通过手磨或球磨的方式进行充分混合得到中间粉体, 再经过高温焙烧使之成相, 便可得到最终粉体。这种方法的使用非常普遍, 因为其工艺简单, 操作成本也相对较低。但是通过高温固相反应法所制备的粉体容易发生团聚, 难以获得微观均一的相结构; 而且在研磨混合的过程中容易引入杂质。

溶胶凝胶法也是一种很常见的混合导体氧化物粉体的合成方法。通常是将对应金属的无机盐、金属醇盐或易水解的金属化合物, 按照一定的化学计量比混合配得溶液, 经过水解缩聚得到凝胶, 最终通过高温煅烧制备得到粉体。这种合成方法所制得的粉体均匀度高, 可以使多组分体系实现分子尺度的混合; 而且最后一步的焙烧温度比前一种高温固相反应法的焙烧温度更低, 在

相同温度条件下, 粉体更容易成相; 另外其化学计量比会更准确。但是使用溶胶凝胶法合成粉体所需要的反应时间将更长, 无机盐的水解程度较难控制, 在高温下热处理的过程中粉体也容易发生团聚。

溶液法是一种类似上述溶胶凝胶法的粉体合成方法, 一般将相应的金属盐或易水解的金属化合物按照一定的化学计量比溶解在水中, 加入一定比例的柠檬酸和 EDTA 作为络合剂, 并用氨水调节溶液 PH, 使之在溶液中互相络合形成稳定的络合物或螯合物, 然后加热蒸发溶胶中的水分, 使之慢慢变为凝胶, 最后经过高温焙烧得到最终的成相粉体。这种方法所制备的粉体具有较理想的化学均匀性, 也可以实现多组分体系在分子尺度的混合, 化学计量比也很准确。由于这种方法的很多操作步骤与溶胶凝胶法类似, 所以通常, 人们也俗称这种方法为溶胶凝胶法。

喷雾热解法是将相应的金属盐溶液进行雾化, 喷入高温气氛使得雾滴蒸发收缩, 前躯体于是热解转化成氧化物, 因过饱和析出的固相粒子并吸附在载体上, 形成了固体颗粒。这种方法工序少, 操作方便, 易于控制产品的组成及纯度, 可以制得成分均匀、具有纳米粒度的颗粒。

化学共沉淀法是将相应的金属盐溶液或易水解的金属化合物按照一定的化学计量比进行混合, 加入一些沉淀剂使之发生沉淀, 在经过热分解过程得到高纯超细微粉, 最后经高温焙烧得到最终成相粉体。

燃烧合成法是将前躯体引入高温火焰中, 利用火焰提供高温环境, 使材料形成完整晶型, 由于其在火焰中的停留时间极短, 可以避免晶粒的长大和颗粒间的团聚, 这是一种制备超细氧化物粉体的优良方法。

水热合成法是指在密封压力容器中, 以水作为溶媒, 在高温高压条件下制备材料的方法。通过高压釜中适合水热条件下的化学反应, 实现原子、分子级的微粒构筑和晶体生长<sup>[8]</sup>。

另外还有低温燃烧法、湿化学法、微波合成法、拓扑化学合成法等很多方法都可以用于混合导体透氧膜材料的粉体合成。一般较为常用的还是前面提到的高温固相反应法、溶胶凝胶法等。

### 5. 混合导体透氧膜的成型

如何将混合导体透氧膜材料的粉体制备成具有一定宏观几何形状且同时具有一定微观结构的透氧膜生

胚,即混合导体透氧膜的成型过程,这对于进一步研究透氧膜的性能和应用是非常关键的一步。

对于片状混合导体透氧膜而言,最简单的成型方法就是等静压法。通常人们会借助压片机,利用外部压力使得氧化物颗粒在模具内互相靠近并牢固连接,在压力释放之后,颗粒间可以继续保持紧密接触的状态,即可获得具有一定形状的片状透氧膜胚体。在这个过程中,只需要控制粉体的成型压力及保压时间,就可以得到不同密度、不同微观结构的膜生胚。这种方法过程简单、易于控制,但是仅局限于片状膜和少数管式膜的制备,应用范围不广。

对于管式混合导体透氧膜而言,一般采用塑性挤压法制备得到。通常,将粉料和添加剂按一定比例进行混合,然后将混合均匀的泥料放入挤制机内、利用螺旋或活塞推进产生的压力挤压制得各种形状的透氧膜坯体。这种塑性挤压法一般用于挤制管状膜或棒状膜的生胚。在这个过程中,添加剂的使用会导致生胚膜在后续的烧结致密化过程中产生较大的收缩形变。

对于中空纤维混合导体透氧膜而言,最常见的制备方法就是湿法纺丝法,也称为相转化纺丝法,即将成相粉体与相应的聚合物、粘结剂、分散剂和溶剂充分混合,得到具有一定粘度和流动性的聚合物-粉体料浆,即铸膜液,在一定的气压驱动下,推动铸膜液通过纺丝头进入凝胶液中,使之发生相转化,既可以得到中空纤维膜的生胚。采用这种方法制备得到的中空纤维膜生胚经过烧结致密后一般具有很薄的致密层,对于提高混合导体透氧膜的透氧量非常有利。

## 6.混合导体透氧膜的烧结致密化

混合导体透氧膜的生胚烧结致密化过程是使得透氧膜具备优良微观结构的一个关键步骤。在烧结致密化的过程中,随着温度的升高,生胚中的氧化物粉体颗粒逐渐融化,互相连接形成晶粒,随着保温时间的延长,晶粒慢慢增长,晶粒间的空隙逐渐减小,到达一定程度后,既形成了致密的混合导体透氧膜。在此过程中,烧结温度、升降温速率、保温时间和烧结气氛都有可能影响到混合导体透氧膜的致密程度及其微观结构,从而影响到其宏观应用性能,如孔隙率、透氧量及机械强度,因此如何选择合适的烧结条件显得至关重要。选择的烧结温度不能太低,否则难以形成致密的混合导体透氧膜,但也不能太高,若烧结温度过高材料容易融化。另

外,这个烧结过程中的保温时间不宜太短,否则晶粒得不到足够的生长,但也不能保温过长时间,长时间在高温的停留可能引起材料二次结晶,从而影响透氧膜的透氧量和机械强度。而且,在有机添加剂较多的透氧膜生胚烧结过程中,初期的升温速率不能过快,否则有机物快速挥发很容易导致膜的形态发生急剧变化,或是产生气孔、裂纹,可以适当地增加一段缓慢预烧期。Tan等<sup>[1]</sup>研究了透氧膜生胚的烧结温度和高温停留时间对其微观结构和透氧量、机械强度等宏观性能的影响,他们发现在一定范围内,烧结温度越高,保温时间越长,越利于颗粒的长大并形成致密的混合导体透氧膜,其电镜表征结果可以看出,经过越高温烧结的透氧膜所含晶粒颗粒越大,晶界越少,其机械强度也有所增大,但若烧结温度过高,其机械强度反而减小。

## 7.混合导体透氧膜的应用

混合导体透氧膜的应用可以分为两类:一类只是单纯地用于氧气分离过程,例如富氧空气及高纯氧的分离制备;第二类就是将其氧气分离过程与其它的反应进行耦合,作为高温混合导体透氧膜反应器,在一个膜过程中同时实现分离和反应的目的。对于混合导体透氧膜的第二类应用,如果从氧气的渗透方向及其在反应中扮演的角色差异,又可以将其分为氧供给功能和氧抽提功能两种不同的混合导体透氧膜反应器。

如前文所述,高温下当混合导体透氧膜两侧存在氧气分压梯度时,氧气渗透过程随即发生,因此利用空气作为最廉价的氧源,可以通过混合导体透氧膜实现富氧空气及纯氧的分离制备。

混合导体透氧膜更多的应用是作为一种膜反应器,将氧气的分离过程和一些涉氧的化学反应进行耦合。一方面,混合导体透氧膜可以作为氧气供给器为一些氧化反应提供连续的分布式氧气,特别是一些烃类的选择氧化过程,从而避免反应物的完全氧化,提高目的产物的选择性;另一方面,混合导体透氧膜也可以作为氧气抽提器,在一些化学反应中及时将产生的氧气原位移除,突破反应热力学平衡的限制,以达到提高反应物转化率的目的,可以用于一些氧化物的分解反应。

## 8.结束语

综上所述,混合导体透氧膜在很多领域显示出了良好的应用前景,但是在其实现工业化应用之前,必须进

一步提高其透氧性能、化学稳定性、结构稳定性及其在与化学反应耦合过程中的相互匹配度。

### 参考文献

- [1] Li S, Jin W, Huang P. Tubular lanthanum Cobaltite Perovskite type membrane for oxygen Permeation [J]. Journal of Membrane Science, 2000, 166: 51-61
- [2] Wang HH, Wang R, Liang DT, Yang WS. Experimental and modeling studies on Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> (BSCF) tubular membranes for air separation [J]. J Membr Sci., 2004, 243: 405-415
- [3] Wang HH, Cong Y, Yang WS. Oxygen permeation study in a tubular Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> oxygen permeation membrane [J]. J Membr Sci., 2002, 210: 259-271
- [4] Liu H, Pang ZB, Tan XY, Shao Z, Sunarso J, Ding R, Liu SM. Enhanced oxygen permeation through perovskite hollow fiber membranes by methane activation [J]. Ceram. Int., 2009, 35: 1435-1439
- [5] Tan XY, Pang ZB, Li K. Oxygen production using La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub> (LSCF) perovskite hollow fiber membrane modules [J]. J. Membr. Sci., 2008, 310: 550-556
- [6] Thursfield A, Metcalfe IS. Air separation using a catalytically modified mixed conducting ceramic hollow fiber membrane module [J]. J. Membr. Sci., 2007, 288: 175-187
- [7] Wang HH, Kolsch P, Schiestel T, Tablet C, Werth S, Caro J. Production of high-purity oxygen by perovskite hollow fiber membranes swept with steam [J]. J. Membr. Sci., 2006, 284: 5-8
- [8] Tan XY, Wang ZG, Li K. Effects of sintering on the properties of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub> perovskite hollow fiber membranes [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2010, 49(6): 2895-2901