CO₂稳定的双相混合导体透氧膜材料的研究进展

王舒^{1†}, 石磊^{1†}, 谢沚昂¹, 王好奇¹, 蓝琪¹, 何缘¹, 严冬¹, 张杏¹, 罗惠霞^{1,2*}

1. 中山大学材料科学与工程学院, 广州 510275;

2. 中山大学聚合物复合材料及功能材料教育部重点实验室, 广州 510275

† 同等贡献

* 联系人, E-mail: luohx7@mail.sysu.edu.cn

2018-12-02 收稿, 2019-01-15 修回, 2019-02-01 接受, 2019-04-09 网络版发表

国家自然科学基金(21701197)资助

摘要 混合导体透氧膜在高温条件下(特别是温度高于700℃)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。由于此类膜材料在中高温条件下不仅可以清洁、高效、经济地从空气或者其他含氧气氛中高选择性地分离氧气, 同时还具有一定的催化活性, 所以这类氧离子和电子混合传导膜在纯氧制备、燃料电池、甲烷部分氧化制合成气、富氧燃烧等方面有着巨大的应用潜力, 相关研究也成为材料及化工等领域研究学者关注的焦点。为了找到既具有高透氧性能又具有优异稳定性能的透氧膜材料, 研究人员做了大量的工作和努力。本文对近年来CO₂稳定的双相混合导体透氧膜材料的研究进展进行系统的综述, 简单介绍了双相混合导体透氧膜的透氧机理, 分析了双相透氧膜材料的制备方法、几何形状、烧结温度以及组成成分等对透氧性能及稳定性的影响, 介绍了双相混合导体透氧膜反应器在甲烷部分氧化制合成气、耦合反应、水分解及富氧燃烧中的应用。最后分析了目前存在的科学问题, 并对CO₂稳定的双相混合导体透氧膜材料未来的发展进行了展望。

关键词 双相混合导体透氧膜, 富氧燃烧, 气体分离, 抗二氧化碳, 膜反应器

人们对能源需求的日益增长, 伴随的是以煤、石油、天然气等化石类燃料燃烧所导致的大量CO₂排放。研究成果表明由于人们对能源需求的增加, CO₂的排放以年平均15%速度增加, 从20世纪90年代初的5.5×10⁹吨增加到了2005年末的约7×10⁹吨^[1]。鉴于新能源的开发和应用目前还存在着技术以及经济上的困难, 化石燃料燃烧所排放的CO₂温室气体还会不断增加, 在此背景下, CO₂的减排、固定、回收、利用及相关的资源再生问题已成为全球关注的热点^[2,3]。富氧燃烧是一种减少CO₂排放的重要方法, 富氧燃烧主要通过化石燃料在O₂/CO₂气氛下燃烧, 能够高效地实现CO₂的捕获和压缩, 减少NO_x气体的排放, 同时加快了燃烧速率, 保证了燃烧安全^[4,5]。

混合导体透氧膜是一种同时具有氧离子和电子导电性的无机致密陶瓷材料, 在不同的氧分压下, 氧以氧离子的形式从高氧分压端运输到低氧分压端, 理论上对氧的渗透选择性为100%。由于其中高温条件下不仅可以清洁、高效、经济地从空气或者其他含氧气氛中高选择性地分离氧气, 而且还具有一定的催化活性, 因此混合导体透氧膜在纯氧制备、燃料电池、甲烷部分氧化制合成气、富氧燃烧等方面有着广阔的应用前景。富氧燃烧技术与混合导体透氧膜分离空气制氧的耦合有望降低富氧燃烧的成本, 并简化其工艺。图1给出了混合导体透氧膜基于富氧燃烧CO₂捕获的示意图。文献[6]报道的采用混合导体透氧膜分离氧气, CO₂循环吹扫的方法较传统的冷冻

引用格式: 王舒, 石磊, 谢沚昂, 等. CO₂稳定的双相混合导体透氧膜材料的研究进展. 科学通报, 2019, 64: 1651–1670

Wang S, Shi L, Xie Z A, et al. Status of CO₂-stable dual-phase mixed conductor oxygen permeable membrane materials (in Chinese). Chin Sci Bull, 2019, 64: 1651–1670, doi: 10.1360/N972018-01197

图1 (网络版彩色)富氧燃烧原理图(a)和混合导体透氧膜基于富氧燃烧CO₂捕获的基本原理图(b)

Figure 1 (Color online) Schematic diagram of (a) oxy-fuel combustion and (b) CO₂ capture through mixed conduct oxygen permeation membrane in oxy-fuel combustion process

分离技术可以节约35%的生产成本,降低60%的能源消耗.具有较高的透氧量以及耐CO₂的稳定性是混合导体透氧膜应用在富氧燃烧中最基本的要求.根据混合导体透氧膜材料相的组成数目,可以把混合导体透氧膜材料分成单相混合导体透氧膜以及双相混合导体透氧膜.近些年科学家发现了许多具有高透氧量的单相钙钛矿结构(结构式为ABO₃)透氧膜材料,例如La_{0.6}CaCoO_{3-δ}, SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}, BaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}, SrFe_{0.8}Nb_{0.2}O_{3-δ}, SrFe_{0.8}Zr_{0.2}O_{3-δ}等^[7-11].虽然单相钙钛矿膜材料具有较高的透氧量,但由于其A位离子一般为碱土金属,易与CO₂发生反应生成碳酸盐,进一步导致此类单相透氧膜材料的透氧量急剧下降或者膜材料破裂,因而很难在CO₂气氛中稳定,从而限制了其工业化的实际应用^[12,13].Yi等人^[14]在研究BaCo_{1-x-y}Fe_xNb_yO_{3-δ}体系时,发现当以CO₂为吹扫气时在低氧分压端会形成几微米厚的碳酸盐,并且反应层(阳离子偏析层)的厚度约几十微米,这导致了透氧量的急剧下降,甚至为零.

针对单相钙钛矿混合导体透氧膜材料稳定性不足、机械性能差等问题,研究者提出了一种双相混合导体透氧膜材料.双相混合导体透氧膜材料通常由一个氧离子/电子混合导电相(往往呈现钙钛矿型结构,如图S1(a)所示)和一个电子导电相(往往呈现萤石型结构,如图S1(b)所示)组成.由于双相混合导体透氧膜材料的成分可以根据实际需求所改变,被认为是单相混合导体透氧膜的一种最完美的替换物^[16,17].近年来,人们对CO₂稳定的双相混合导体透氧膜材料的化学成分、微观形貌和宏观结构等方面做了大量的研究,取得了较大的进展,本文对此进行综述.

1 氧渗透机理

当双相混合导体透氧膜两端存在氧浓度差时,高氧分压端的氧气吸附在膜表面并且发生电荷交换形成晶格氧,随后氧离子通过离子相晶格中的氧空位由高氧分压端向低氧分压端迁移.同时,电子相中的电子由低氧分压端向高氧分压端迁移以形成电子回路,消除膜体两侧表面电荷聚集所引起的反向驱动力,维持了材料内部的电中性,促使透氧过程持续不断地进行下去.双相混合导体透氧膜的氧渗透过程包括以下步骤(如图2所示): (1) 氧分子从气相扩散并吸附到双相混合导体透氧膜的表面; (2) 气相氧分子在高氧分压侧发生表面交换,氧气分子变成晶格氧; (3) 晶格氧(氧的离子形式)在氧浓度梯度驱动下借助氧空位的传输从而实现在双相透氧膜内部发生扩散,此过程又称为体扩散; (4) 晶格氧在低压氧分压侧发生表面交换,晶格氧变成氧气分子; (5) 氧气

图2 (网络版彩色)双相混合导体透氧膜氧传输机理示意图

Figure 2 (Color online) Schematic diagram of oxygen transportation in dual-phase oxygen permeation membrane

分子解吸附, 气体在低氧分压侧扩散从而实现氧气的分离. 在此过程中电子沿着相反的方向运动, 维持了整个体系的电中性^[18]. 其中体扩散过程以及表面扩散过程是影响双相混合导体透氧膜材料透氧速率的关键步骤, 这两者何时成为控制透氧速率的主导过程, 主要由膜的厚度决定^[19].

1.1 体扩散过程

当双相混合导体透氧膜较厚时, 此时透氧速率主要受体扩散过程的影响, 该过程可以通过Wagner方程来计算^[18,20]:

$$J_{O_2} = \frac{RT}{16F^2L} \int_{\ln P_l}^{\ln P_h} \frac{\sigma_{ion}\sigma_e}{\sigma_{ion} + \sigma_e} d(\ln P_{O_2}), \quad (1)$$

其中, J_{O_2} 为双相混合导体透氧膜材料的氧渗透量, R 为气体常数, T 为温度, F 为法拉第常数, L 为双相混合导体透氧膜的膜厚, P_h 为高氧分压端压强, P_l 为低氧分压端压强, σ_{ion} 为离子相的离子电导率, σ_e 为电子相的电子电导率.

对于双相混合导体透氧膜材料, 电子电导率往往会比离子电导率高出1~3个数量级($\sigma_e \gg \sigma_{ion}$), 因此上式可以简化为^[21]

$$J_{O_2} = \frac{RT}{16F^2L} \sigma_{ion} \ln \frac{P_h}{P_l}. \quad (2)$$

而其中双相混合导体透氧膜材料的离子电导率又可以根据Nernst-Einstein方程给出^[22]:

$$\sigma_{ion} = \frac{4F^2 [V_o^{\bullet}] D_o}{RTV_m}, \quad (3)$$

其中, $[V_o^{\bullet}]$ 为氧空位的摩尔浓度, V_m 为双相混合导体透氧膜材料的摩尔体积, D_o 为氧离子的扩散系数.

通过式(2)和(3), 可以发现双相混合导体透氧膜材料与膜材料的膜厚、氧空位的浓度及氧分压存在一定的关系, 可以通过减少膜厚、提高氧分压的梯度及增加材料内部的氧空位等方法来提高材料的透氧量^[23~25].

1.2 表面交换过程

通过式(2)可以看出对于同一成分的混合导体透氧膜材料, 其透氧量在一定的温度以及氧分压浓度梯度下应与膜厚的倒数呈线性关系, 如图S2所示. 但是当膜体减薄到一定程度时, 透氧量不再随着膜厚的减少而线性增加, 此时, 体扩散的Wagner方程

也不再适用. 同时也应注意到, 在这两个过程中间有一段实际透氧量明显偏离体扩散条件下透氧量随 $1/L$ 变化趋势的过程, 此时体扩散和表面交换过程成为共同控制透氧速率的步骤. 对于表面交换过程, Jacobson课题组^[26~28]对透氧膜材料的表面动力学过程做了大量的工作, 并得出了受表面交换过程影响的透氧膜材料的关系式:

$$J_{O_2} = \frac{1}{2} \frac{C_{i1}C_{i2}}{C_{i1} + C_{i2}} k_{io} \left[\left(\frac{P_1}{P_0} \right)^n - \left(\frac{P_2}{P_0} \right)^n \right], \quad (4)$$

其中, C_{i1} , C_{i2} 分别为透氧膜两侧界面处的氧气浓度, k_{io} 是表面交换系数, n 是该反应的反应级数, 对于圆柱形的透氧膜 n 通常为0.5, P_0 是1 bar (1 bar=100 kPa) 的标准压力.

通常, 当混合导体膜的透氧率是受氧表面交换过程控速时, 可以采用在材料表面涂覆多孔催化层的方法来提高表面交换速率^[29,30]. 除了上述影响因素外, 实际过程中影响透氧量的因素还有晶粒尺寸; 材料中存在的缺陷例如晶界、杂相等; 双相混合导体透氧膜材料的宏观结构等^[31].

2 膜的制备及工艺

2.1 膜粉体的合成方法

透氧膜粉体的合成是制备透氧膜的关键步骤之一, 粉体制备方法对透氧膜材料的组分、晶粒尺寸有影响, 最终对材料的透氧量产生影响. 因而选择与目标材料相适应且经济的合成方法十分重要. 目前制备双相混合导体透氧膜材料粉体的方法主要分为以下几种: 传统的高温固相合成法、化学共沉淀法、络合树脂法、以及较为普遍的柠檬酸-EDTA络合法、柠檬酸盐法, 还有较少采用的酒石酸辅助法、Cellulose吸附法等. 以下选取几种常用的合成方法进行介绍.

2.1.1 高温固相法

高温固相法作为传统的合成方法具有制备工艺成熟简单、产量高等优点, 但同时也存在混合均匀度欠缺、粒度不够细、耗时长、保温时间高且长, 因而能耗巨大等缺点. 该方法的具体工艺步骤如下: 按照目标材料的化学式计算出所需各药品材料的质量, 将原料按照计算结果称量并充分混合均匀. 在一定的条件下(升温速率、气氛、保温时间等)进行高温氧

化或还原热处理便可得到目标粉末^[32-35]. 此方法获得的双相混合导体透氧膜材料一般晶粒大, 两相分散不均匀(图3(a), (c), (e)), 此时材料的透氧量较低^[36].

2.1.2 溶胶凝胶法

鉴于固相合成法的不足, 溶胶凝胶法因其能获得分子水平的均匀性而被广泛采用于合成各种的双相透氧膜材料. 一般认为固相法组分扩散是在微米范围内, 而溶胶凝胶法体系中组分的扩散在纳米范围内, 因而可以很容易均匀定量地对组分进行掺杂. 溶胶凝胶法同时也存在形成凝胶化过程所需时间过长、两相离子容易扩散、所需工艺繁琐等缺点. 目前两种常见的溶胶凝胶法是柠檬酸-EDTA络合法和柠檬酸法. 其制备工艺如下: 按照目标产物中各元素化学计量关系精确称取对应的硝酸盐并溶于去离子水中, 随后往溶液中加入相应定量的螯合剂(柠檬酸、EDTA等), 再加入氨水调节pH为5~6直至溶液澄清透明, 将上述溶液加热搅拌, 该过程水分不断蒸发形成透明的凝胶, 将凝胶烘干后得到干凝胶, 将干凝胶煅烧使其分解成为松散的固体粉末, 将上述粉末进行进一步煅烧便可得到所需的混合导体透氧膜氧化物粉体^[37-39]. 此方法获得的双相混合导体透氧膜材料一般晶粒细小, 两相分散均匀(图3(b), (d)), 透氧量较高^[36].

2.1.3 燃烧法

凝胶燃烧法因其能一锅一步制备得到所需的粉末前驱体而被用于部分透氧膜粉体的合成. 其制备工艺简单且所需时间短, 具体步骤如下: 将各种高纯度硝酸盐按照目标产物化学计量比混合溶于去离子水中, 并加入适量的柠檬酸和EDTA作为螯合剂, 其中柠檬酸和EDTA与金属阳离子摩尔比分别为2:1和1:1. 将上述溶液置于200~300℃的加热台上加热, 水分蒸发后形成浆状液体, 然后脱水分解并燃烧后得到疏松的多孔固体. 将其充分研磨混合后进行高温热处理便得到目标材料的粉末. 图4为使用燃烧法合成40wt.% $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_{4-\delta}$ -60wt.% $\text{Ce}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (40MCO-60CPO, wt.%为质量百分比)双相混合导体透氧膜材料的前驱体、粉体及烧结后膜材料的表面形貌示意图^[40]. 燃烧法合成出来的双相混合导体透氧膜材料粉体晶粒一般为纳米级, 两相分散均匀. 但是此方法属于微型爆炸法, 需要设备比较苛刻, 不适用大量粉体的制备^[40].

图3 固相混合法((a), (c))及溶胶凝胶法((b), (d))合成双相混合导体透氧膜 60CGO-40NFO材料的表面形貌图. (a), (b) 扫描电子显微镜(SEM); (c), (d) BSEM^[36]

Figure 3 Grain structure of the surface of the 60CGO-40NFO composite membrane prepared by different methods. Powder mixing in a mortar by hand ((a), (c)); direct one-pot method ((b), (d)). (a), (b) SEM; (c), (d) BSEM^[36]

图4 燃烧法合成 40MCO-60CPO粉体((a), (b)); 烧结后的 40MCO-60CPO双相混合导体透氧膜的表面形貌图((c)-(f)). (a)-(d) SEM; ((e), (f)) BSEM^[40]

Figure 4 SEM ((a)-(d)) images and BSEM ((e), (f)) analysis of the precursor ash after burning the precursor ((a), (b)) and the 40MCO-60CPO powder ((c)-(f))^[40]

2.2 膜的制备

制备得到目标材料的粉体之后, 还需要对粉体

进一步的机械成型和烧结方能得到最终的具有致密表面形貌的混合导体透氧膜。根据不同的机械成型方法可以制备得到不同形态的膜材料,目前最为常见的为片状膜,此外还有管状膜、中空纤维膜及非对称膜,如图5所示。

2.2.1 膜的几何形状

(i) 片状膜。片状膜是以往文献报道的最多的一类膜,因其制备过程简单、门槛低,且便于后续透氧性能的测试而被广泛地采用。其制备工艺如下:称取所需量的透氧膜粉体置于柱状不锈钢磨具中,再用油压机给予合适的压力将松散的粉末压成完整的圆片状,将所压得的生坯片置于高温炉中以合适的升温速率升高到某一合适的温度并保温一定的时间。冷却后得到所需的片状透氧膜。不同体系的透氧膜材料需要不同的成型压力及烧结温度,合适的压力和温度的选择需要研究者去尝试和摸索。此方法成本低、但是需要手动操作,不适用于大面积片状膜的制备^[45-48]。

(ii) 管状膜。为了应对不同的应用条件以及增加透氧膜形态的多样性,有研究者设计出了管状膜。与片状膜的直接加压成型不一样,管状膜成型往往采用塑性挤出成型。其制备步骤大致如下:在材料粉

体中混入适量的黏合剂如PVA和甲基纤维素等,塑性剂如丙三醇,溶剂如去离子水或乙醇,将上述混合物置于球磨机或罐膜机中充分混合制成泥料。泥料经过气泡脱除和练泥等工艺后变成塑性泥料,再用柱塞式陶瓷挤管机将泥料挤出成为管坯,将管状膜坯干燥定型后置于高温炉中按照合适的温度程序烧结便得到了致密的管状透氧膜。此方法获得的双相混合导体透氧膜材料的有效比表面积比片状膜更大,但是此方法所需的粉体也远远大于片状膜,因此成本增加许多^[41,42,49-51]。

(iii) 中空纤维膜。为了提高混合导体透氧膜的有效比表面积同时降低粉体的使用量,人们提出了中空纤维膜。中空纤维膜因其单位膜的填充密度大,透氧量高等优点而引起了大部分科研工作者的关注。与片状膜和管状膜的机械挤压成型相比,中空纤维透氧膜往往采用纺织技术以获得中空纤维状。但是中空纤维膜的制备过程相对复杂,所需的设备门槛也更高,其制备步骤大致如下:在粉体中加入有机溶剂(*N*-甲基吡咯烷酮)、分散剂(聚乙烯吡咯烷酮)、塑性剂(砒聚醚)的混合物以得到铸模液,为了保证膜的致密性,需要对铸模液进行脱泡处理。再将处理过的

图5 (网络版彩色)片状膜(a),管状膜(b),中空纤维膜(c)和非对称膜(d)图片^[41-44]

Figure 5 (Color online) Images of disk membrane (a) and tubular membrane (b); SEM of hollow fiber membrane (c) and asymmetric membrane (d)^[41-44]

铸模液置入纺丝设备中,在合适压力的作用下,铸模液通过喷丝头进入外凝固液中(去离子水)得到中空纤维膜状.待中空纤维膜稳定成型并干燥后,需置入管式高温炉中进行高温烧结,最终得到中空纤维透氧膜^[43,52~54].

(iv) 非对称膜. 现阶段,研究人员报道了通过设计非对称透氧膜来提升透氧量的同时也保证了膜的机械强度.非对称膜往往具有很薄的透氧膜层,根据Wagner方程,降低膜的厚度可以增加氧离子在材料体相中的扩散速率,从而具有较高的透氧量.另一方面,非对称膜往往具有多孔的支撑体,支撑体的存在提高了材料整体的机械性能,高温下长时间的运行也不会出现开裂破碎.考虑到膜材料和支撑体的化学相容性以及热膨胀系数等因素,支撑体大多选择与膜组分相似的材料.到目前为止,各地区研究人员提出了许多具有支撑体透氧膜的制备方法,如流延成型法(Tape-casting)、浸渍法、涂刷法、喷涂法等,使用这些方法可以制备超薄的双相混合导体膜,所得透氧膜具有较高的透氧量.例如,Joo等人^[55]利用Tape-casting合成了30 μm 厚的80vol.%Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2- δ} -20vol.%La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃(80CGO-20LSMO, vol.%为体积百分比),80CGO-20LSMO本身是一种离子导体-纯电子电导透氧膜材料.该材料透氧量较低,但利用Tape-casting制备的80CGO-20LSMO材料在表面涂覆一层LSCO层后850℃透氧量达到了2.2 mL/(min cm²).近些年来,科研人员采用流延成型法(Tape-casting)已成功制备了系列非对称的双相陶瓷混合导体透氧膜材料,例如:Y_{0.08}Zr_{0.1}O_{2- δ} -La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3- δ} (YSZ-LSMO), 75wt.%Ce_{0.85}Sm_{0.15}O_{3- δ} -25wt.%Sm_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.7}Al_{0.3}O_{3- δ} (75CSO-25SSFAO), 50wt.%Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2- δ} -50wt.%La_{0.7}Sr_{0.3}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3- δ} (50CGO-50LSFCO)^[56~58].2018年,García-Fayos等人^[59]利用丝网印刷工艺和浸渍工艺,在传统的材料60vol.%Ce_{0.8}Tb_{0.2}O_{2- δ} -40 vol.%NiFe₂O_{4- δ} (60CTO-40NFO)的片状膜两侧附着了镶嵌Pr₆O₁₁纳米颗粒的多孔支撑结构.该材料具有较高的透氧量,是没有处理的40CTO-60NFO片状膜的6~12倍.但这些方法很难确保膜的致密度以及膜表面化学组成的一致性.而电化学沉积法可以在多孔的基底上制得厚度薄且表面致密的透氧膜,Pal^[60]使用EVD技术在LaMnO₃多孔基底上成功制得了致密且薄的La(Mg)CrO₃膜.Watanbe等人^[61]在La_{0.6}Ca_{0.4}Co_{3- δ} (LCCO)多孔基底上涂覆了10 μm 厚的致密层,相对于对称的

LCCO膜片,LCCO非对称膜的透氧量得到很大的改善.此外,Jin等人^[62](浆料涂覆法),Ikeguchi等人^[63](干压成型法)分别制备了La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3- δ} (LSCFO),SrFeCo_{0.5}O_x(SFCO)非对称膜,结果表明上述两者具有良好的机械稳定性和透氧性能,其为透氧膜的设计提供了新的思路 and 参考.

2.2.2 烧结温度对膜的影响

众所周知,高温烧结的温度与膜材料的表面形貌以及致密程度紧密相关.不同的烧结温度会影响材料的晶粒尺寸.Kharton等人^[64]的研究发现SrCo(Fe,Cu)O_{3- δ} 单相钙钛矿透氧膜材料的透氧性能随着材料晶粒尺寸的减小而变差.他解析认为晶粒尺寸的减小使得晶界增多,对氧离子的扩散起到了阻碍作用.相似的结果也在Ca(Ti_{0.8}Fe_{0.2})O_{3- δ} 单相钙钛矿透氧膜体系中有报道^[65].然而在(La_{0.5}Sr_{0.5})FeO_{3- δ} 单相钙钛矿透氧膜体系中,随着晶粒尺寸的减小晶界增多,透氧量逐渐增大,是因为晶界含有较多的氧空气,通过制造大量的晶界,提供了大量的氧空位快速通道,同时在LaCoO_{3- δ} 体系中有相似报道^[66,67].晶粒尺寸对单相钙钛矿透氧膜透氧性能的影响目前还未统一,还有待进一步的研究.最近许多研究学者在晶粒尺寸对单相钙钛矿透氧膜透氧性能的影响方面也做出了大量的研究工作.Zhu等人^[68]在双相体系中发现60wt.%Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2- δ} -40wt.%La_{0.7}Ca_{0.3}Cr_{0.95}Zn_{0.05}O_{3- δ} (60CGO-40LCCZO)材料能在1200~1450℃范围内烧结致密,但是随着烧结温度从1200℃不断升到1450℃的过程中,两相晶粒的尺寸不断增大,透氧量却不断降低.1200℃烧结得到的60CGO-40LCCZO透氧膜,在975℃He气吹扫下透氧量为0.079 mL/(min cm²),而1450℃烧结得到的60CGO-40LCCZO透氧膜在相同条件下测得的透氧量只有0.025 mL/(min cm²).Kagomiya等人^[69]研究的75vol.%Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2- δ} -25vol.%CoFe₂O₄(75CGO-25CFO)体系出现了相类似的情况,得出了较小晶粒的透氧膜材料具有更好的透氧性能这一结论.此外,烧结温度也会影响两相的分布.Li等人^[70]研究了烧结温度对双相透氧膜75wt.%Ce_{0.85}Sm_{0.15}O_{3- δ} -25wt.%Sm_{0.6}Sr_{0.4}FeO_{3- δ} (75CSO-25SSFO)的影响,发现烧结温度的升高使得SSFO相逐渐从膜的表层扩散到膜体内部,并且CSO晶粒尺寸随着烧结温度的增加而变大(图6).他们认为这一现象是两相不同的吉布斯自由能导致的:由于CSO相的吉布斯自由能低于SSFO相的,因此,CSO相富集在膜的

图6 双相透氧膜在 1400~1525℃烧结后的微观表面形貌图

Figure 6 SEM micrographs of dual-phase membranes sintered at different temperatures from 1400 to 1525°C

表面有利于整个材料体系的吉布斯自由能降低。某一相在材料表面的富集降低了材料整体的均匀性,导致了电子导电性的降低,增加了氧扩散的激活能,使材料的透氧性能变差^[70]。

2.2.3 两相比对膜的影响

双相透氧膜材料由电子导电相(EC)及氧离子导电相(IC)两相组成,在材料制备过程中可以自由地选择两相的比例,但两相比比例的选择会影响整个材料的分散均匀性,进而影响材料内部电子和氧离子的传输路径,最终影响了双相透氧膜材料的透氧性能。

对于双相混合导体透氧膜,电子导电和离子导电通路各自必须是连续贯穿的, Kim和Lin^[71]在研究 $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.3}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_3(\text{BYS})\text{-Ag}$ 体系透氧膜时,发现60vol.% BYS-40vol.%Ag 的透氧量远远高于 70vol.%BYS-30vol.%Ag的透氧量。这归结于Ag的含量过少,体系内EC相不贯穿从而没有形成EC导电通路。但是,对于不同的成分,两相的最佳比例也不同。Li等人^[72]在研究 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}\text{-Sm}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}(\text{CSO-SCCO})$ 和 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}\text{-Sm}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}(\text{CSO-SCFO})$ 时发现,对于CSO-SCCO体系, $\text{Sm}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ 的质量比不能

低于33%, 否则相应的双相透氧膜的电子电导率不足以维持双相透氧膜进行氧渗透过程; 而对于CSO-SCFO体系, $\text{Sm}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ 的质量比只需要达到25%便可提供足够的透氧过程所需的电子电导率. Luo等人^[73]研究了 $(100-x)\%\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}(\text{CGO})-x\%\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{FO})(x=25, 40, 50, \text{质量百分比})$; 分别记作75CGO-25FO, 60CGO-40FO, 50CGO-50FO双相混合导体透氧膜, 发现随着FO相比例的增加, 材料达到稳定透氧速率所需要的时间也增加. 三者在同一环境下的透氧量也不同, 其中60CGO-40FO的透氧量最高, 50CGO-50FO的透氧量最低. 而双相透氧膜CGO-FO材料内部氧离子的扩散激活能与它们透氧量的排列顺序相反: $50\text{CGO}-50\text{FO} > 75\text{CGO}-25\text{FO} > 60\text{CGO}-40\text{FO}$.

3 CO_2 稳定的双相混合透氧膜材料的最新研究进展

双相混合导体透氧膜, 这一概念最早是由Mazanec等人^[74]于1992年提出. 此透氧膜材料由电子导体(EC)和氧离子导体(IC)组成. 具体来说可以分为3种: (1) IC相+EC相混合导体透氧膜材料; (2) IC相+混合导体导电(MIEC)相混合导体透氧膜材料; (3) MIEC+MIEC相混合导体透氧膜材料^[17].

3.1 IC+贵金属导体双相混合导体透氧膜材料

其中IC相可以是 Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 结构(YSZ)、 CeO_2 结构、 Bi_2O_3 结构, 也可以是钙钛矿结构. CeO_2 结构由于其优异的离子导电率、较低的工作温度(相较于YSZ)、较强的稳定性(相较于 Bi_2O_3)而受到人们广泛的关注^[75-77]. 但纯 CeO_2 很容易在还原性气氛下, 生成少量的极化子, 导致Ce由+4价转变为+3价, 使得纯 CeO_2 的离子电导率和电子电导率相当^[78]. 为了改善这一状况, 可以向萤石相里掺杂其他具有低价态或者固定价态的元素. 常见的是加入低价态镧系元素, 当材料掺杂其他镧系元素后会使得氧空位增多, 从而提高材料的离子导电率. Balaguer等人^[79]对掺杂镧系元素的 CeO_2 开展系统性的研究, Zhang等人^[15]对其进行了部分的补充. 实验发现掺杂 CeO_2 的电导率随着镧系元素的半径增加而增加^[80]. 在所有的这些掺杂剂中, Sm和Gd元素除了提供高稳定性外, 还具有较高的氧离子导电性, 例如 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}(\text{CSO})$, $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}(\text{CGO})$ 就是常用的IC相^[81,82]. 通过La元

素的掺杂减少氧离子迁移的阻力从而提高在还原性气氛下的氧离子迁移率^[81,83]. 其中Nd有较高的氧离子导电性, 但是它的稳定性不如Sm元素^[84,85]. Tb和Pr是两种特殊元素, 二者的价态不确定, 掺杂Tb和Pr元素既能提高p型电子电导率, 又能提高氧离子迁移率. Lu元素由于其自身离子半径 $\text{Lu}^{3+}(0.977 \text{ \AA})$ 与 $\text{Ce}^{4+}(0.97 \text{ \AA})$ 相近, 当掺杂到 CeO_2 中, Lu^{3+} 与氧空位的静电吸引会阻碍氧空位的迁移, 因而其离子电导率是所有镧系元素掺杂中最低的^[80].

贵金属(例如Pt, Au, Ag, Pd等)最早作为EC相引入到透氧膜材料中. 不管是EC相还是IC相, 各个单相必须连续贯通才能具有较优的透氧量. 因此利用传统制备方法(混合、压制、烧结)制备的各个相的体积分数必须大于一个阈值40%, 才能保障各个单相是连续贯穿的. Chen等人^[86]在研究YSZ-Pd体系透氧膜时, 发现当Pd的含量为30%(体积比)时复合膜不具备电子电导. 当Pd含量达到40%时复合膜产生了电子电导, 这是由于Pd的含量过少, 体系内EC相不贯穿导致的. 虽然科学家在贵金属EC相上做出了大量工作, 设计并合成了 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.74}\text{SrO}_{0.26}\text{-Ag}$, $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.3}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_3\text{-Ag}$, $\text{Bi}_{1.5}\text{Er}_{0.5}\text{O}_3\text{-Ag}$, $\text{Bi}_{1.6}\text{Y}_{0.4}\text{O}_3\text{-Ag}$ 等材料^[87-89]. 但由于贵金属价格昂贵, 金属材料陶瓷材料热膨胀系数不匹配容易开裂, 贵金属的阻塞效应(贵金属不具备离子导电性, 或离子导电性较差, 导致贵金属阻碍了氧离子的运动). 例如 $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.3}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_3\text{-Ag}$ 体系透氧膜, 该透氧膜材料在850℃ He气吹扫条件下透氧量仅有0.022 mL/(min cm^2), 远远小于工业应用的最低透氧量1 mL/(min cm^2)^[87], 限制了其进一步的应用.

3.2 IC+EC双相混合导体透氧膜材料

为了降低成本, 研究者随后发展了一种以具有较高电子电导率(离子电导率较低)电子传导氧化物(如, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}(\text{Cr})\text{O}_{3-\delta}$, $\text{MnCo}_2\text{O}_{4-\delta}$, $\text{FeCo}_2\text{O}_{4-\delta}$, $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-\delta}$, $\text{MnFe}_2\text{O}_{4-\delta}$, $\text{CuCo}_2\text{O}_{4-\delta}$, $\text{NiFe}_2\text{O}_{4-\delta}$)取代贵金属作为EI相的双相混合导体透氧膜材料^[36,40,73,85,90-96]. 例如, Luo等人^[90]分别使用一锅法、研磨混合、球磨混合制备了60% $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ -40% $\text{NiFe}_2\text{O}_{4-\delta}$ (60CGO-40NFO, 质量比), 研究发现使用一锅法制备的透氧膜具有较小的晶粒, 两相分布均匀, 透氧量较高. 通过原位X射线衍射(XRD)表征了材料在高温还原性气氛下的稳定性, 整个升温和降温阶段该材料在50vol.% N_2 -50vol.% CO_2 气氛中能够

稳定存在. Luo等人^[40]在原来的基础上,使用改进的燃烧法成功制备了60wt.%Ce_{0.9}Pr_{0.1}O_{2-δ}-40wt.%Mn_{1.5}Co_{1.5}O_{4-δ}(60CPO-40MCO)双相混合导体透氧膜材料,研究发现0.3 mm 60CPO-40MCO材料在CO₂环境下能够保持0.2 mL/(min cm²)的透氧量且能稳定工作不低于100 h. 随后, Balaguer等人^[85]也报道利用一锅法成功合成了60wt.%Ce_{0.8}Tb_{0.2}O_{2-δ}-40wt.%NiFe₂O_{4-δ}(60CTO-40NFO)双相混合导体透氧膜材料,并且利用XRD, X射线光电子能谱(XPS)、拉曼光谱证明了该体系能够在CO₂稳定存在,两相之间无明显反应. 相似的体系, 50wt.%Ce_{0.8}Tb_{0.2}O_{2-δ}-50wt.%NiFe₂O_{4-δ}(50CTO-50NFO)也展示了较高的透氧量: 在CO₂/空气的氧分压梯度下, 0.59 mm该体系的透氧膜的透氧量为0.13 mL/(min cm²)^[97]. 这一类双相混合导体透氧膜材料成本较低,但是此类材料存在阻塞效应,双相之间的互扩散或者两相反应等现象. Kharton等人^[98]研究了48vol.%Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ}-52vol.%La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-δ}(48CGO-52LSMO),在进行稳定性测试时,发现材料透氧量逐渐的降低,这是两相之间发生了互扩散且在CGO晶界处形成了一层含有La和Sr的弱离子导电层. 但是,这种互扩散也可能提高材料的透氧量, Lin 等人^[99]也发现在Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ}-CoFe₂O₄(CGO-CFO)体系中通过互扩散会形成一种含有Gd, Fe, Ce, Co, O元素的物相(GFCCO), GFCCO含有更多

的氧空位促进了氧离子的迁移,此外GFCCO能够缓解CGO和CoFe₂O₄的空间电荷效应,从而提高了材料的透氧量. 同样地, Fang 等人^[100]也发现在Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ}-SrFeO_{3-δ}(CGO-SFO)体系中,利用双相互扩散的CGO不仅是一种离子导电相,也是一种控制相变的稳定剂,能够稳定SrFeO_{3-δ}立方相结构,提高材料的透氧量. 表S1总结了最近报道的EC相+IC相混合导体透氧膜材料.

3.3 IC+MIEC双相混合导体透氧膜材料

虽然,上述提到的IC+EC类双相混合导体透氧膜材料与含有贵金属的双相混合导体透氧膜材料相比,成本大大降低,但是此类材料的整体透氧量不高. 为了进一步改进双相混合导体透氧膜材料的透氧性能,研究者将同时具有氧离子和电子传导性能的混合导体氧化物(Ln_x(Ba,Sr,Ca)_{1-x}Fe_yCo_{1-y}O_{3-δ},其中Ln可以是La, Sm, Pr, Nd, Gd等元素)替换仅具有电子导电性的氧化物^[70,101~105]. 在这种双相混合导体透氧膜材料中,电子可以同时在两相中通过,电子传导阻力大大降低. 因此,一般来说IC-MIEC类双相混合导体透氧膜通常都会比IC-EC类双相混合导体透氧膜的透氧量高,如图7(b)所示,相较于IC-EC类双相混合透氧膜,三相(气相、电子、氧离子)反应点仅存在EC相/IC相界面, MIEC相既是离子传导相也是电

图7 (网络版彩色)双相透氧膜中离子和电子路径以及三相反应点示意图. (a) 离子导体-电子导体透氧膜; (b) 离子导体-混合导体透氧膜; (c) 混合导体-混合导体透氧膜

Figure 7 (Color online) Concept of dual-phase membranes. (a) IC-EC oxygen permeable membrane; (b) IC-MIEC oxygen permeable membrane; (c) MIEC-MIEC oxygen permeable membrane

子传导相, 扩大了双相混合导体透氧膜表面的三相反应点, 提高了材料表面的交换速率, 另外材料内部的阻塞效应的削弱也使得体扩散明显地提高^[106]. 杨维慎课题组^[70,107,108]开发了60wt.%Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}-40wt.%Gd_{0.2}Sr_{0.8}FeO_{3-δ}(60CGO-40GSFO), 75wt.%Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}-25wt.%Sm_{0.2}Sr_{0.8}FeO_{3-δ}(75CSO-25SSFO), 75wt.%Ce_{0.85}Sm_{0.15}O_{1.95}-25wt.%Sm_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.7}Al_{0.3}O_{3-δ}(75CSO-25SSFAO)等系列IC-MIEC类双相混合导体透氧膜材料. 另外, 陈初升课题组^[91,96,109,110]也成功设计并制备了多种IC-MIEC类双相混合导体透氧膜材料, 包括Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ}-La_{0.8}Sr_{0.2}Cr/MnO_{3-δ}, Y_{0.16}Zr_{0.84}O_{0.9}-La_{0.8}Sr_{0.2}Cr/MnO_{3-δ}等材料. 此外, 王海辉课题组^[23,35,111]最近成功制备出60wt.%Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ}-40wt.%Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-δ}(60CGO-40BSFCO)IC+MIEC类双相混合导体透氧膜材料, 并研究发现0.6 mm的60CGO-40BSFCO透氧膜在975℃空气/He的气氛下透氧量高达2.1 mL/(min cm²), 其透氧量明显高于48CGO-52LSMO(EC-IC类透氧膜). 但是, 此类材料在空气/CO₂气氛下, 虽然能够稳定存在至少250 h, 但是透氧量下降为0.67 mL/(min cm²)^[112]. 为了进一步寻找具有更高CO₂稳定性的双相混合导体透氧膜材料, 研究者做出了大量的研究, 越来越多IC+MIEC双相混合导体透氧膜新材料也被相继发现. Luo等人^[113]通过甘氨酸硝酸盐一锅自燃法合成了60wt.%Ce_{0.9}Pr_{0.1}O_{2-δ}-40wt.%Pr_{0.6}Sr_{0.4}FeO_{2-δ}(60CPO-40PSFO). 原位XRD数据表明该材料能够在还原性气氛下具有很好的稳定性, 在室温到1000℃实验条件中, 没有观察到60CPO-40PSFO存在晶型的转变及杂相的生成. 该材料在950℃及空气/CO₂的氧梯度气氛下的透氧量为0.22 mL/(min cm²), 经过长期的稳定性测试后, 该值缓慢降低到0.18 mL/(min cm²). 随后Liang等人^[114]在60CPO-40PSFO材料的钙钛矿材料的B位掺杂了Co元素, 成功合成了60wt.%Ce_{0.9}Pr_{0.1}O_{2-δ}-4wt.%Pr_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.5}Co_{0.5}O_{3-δ}(60CPO-40PSFCO). 但是与60CPO-40PSFO不同的是, 该材料原位XRD数据表明其存在两次相变, 在600℃发生了由正交晶系到菱方晶系的转变, 在800℃发生材料从菱方晶系到立方晶系的转变, 因此该材料最佳的工作温度是800℃以上, 0.6 mm 60CPO-40PSFCO在950℃空气/CO₂气氛下的透氧量为0.70 mL/(min cm²), 并能够稳定存在超过400 h. Zhu等人^[115]研究了75wt.%Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}-25wt.%SmMn_{0.5}Co_{0.5}O₃(75CSO-25SMCO)以及75wt.%

Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}-25wt.%Sm_{0.8}Ca_{0.2}Mn_{0.5}Co_{0.5}O₃(75CSO-25SCMCO)材料, 发现Ca的掺入可以提高材料的稳定性, 但掺入Ca以后的材料吸附CO₂能力变强, 导致材料在CO₂气氛下透氧量明显下降. Cu是一个常见的钙钛矿相的掺杂剂, 除了可以起到助熔剂的效果还可以明显增加材料的透氧量, 例如在60CSO-40SSFO的体系中B位掺入20% Cu所制备的60wt.%Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ}-40wt.%Sm_{0.5}Sr_{0.5}Cu_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}(5528)和60wt.%Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ}-40wt.%Sm_{0.3}Sr_{0.7}Cu_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}(3728). 两种材料在100℃透氧量分别为1.12 mL/(min cm²)(5528)以及1.15 mL/(min cm²)(3728)^[44]. 另外Al也是常见的掺杂元素, Luo等人^[116]合成了60wt.%Ce_{0.9}Nd_{0.1}O_{2-δ}-40wt.%Nd_{0.6}Sr_{0.4}FeO_{3-δ}(60CNO-40NSFO), 该材料展示了较好的稳定性与透氧性能, 附着了多孔La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃层的60CNO-40NSFO材料在1000℃空气/CO₂气氛下透氧量为0.48 mL/(min cm²). Partovi等人^[117]在此基础上, 在B位上掺入20%的Al得到了60wt.%Ce_{0.9}Nd_{0.1}O_{2-δ}-40wt.%Nd_{0.6}Sr_{0.4}Al_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}(60CNO-40NSFAO). Al的加入不仅仅提高了材料的透氧量, 还增加了材料的稳定性. 较60CNO-40NSFAO材料在1000℃空气/CO₂气氛下透氧量提高到0.52 mL/(min cm²), 并稳定存在超过100 h. 表S2总结了最近文献报道的MIEC相+IC相透氧膜材料.

3.4 MIEC+MIEC双相混合导体透氧膜材料

虽然, IC+MIEC双相混合导体透氧膜材料的透氧量, CO₂稳定性及机械稳定性等大大地被提高了, 但是其综合性能还是未能满足实际工业应用的要求. 在保持IC+MIEC双相混合导体透氧膜材料的CO₂稳定性的前提下, 为了进一步提高双相混合导体透氧膜材料的透氧量, 研究者又提出了将同时具备氧离子和电子混合传导性能的混合导体氧化物替换只具有氧离子传导性的离子传导氧化物和只具有电子导电性的电子传导氧化物. 换句话说, 这种MIEC-MIEC双相混合导体透氧膜材料的两相均为混合导体氧化物. 在这种新型MIEC+MIEC的双相混合导体透氧膜材料中, 氧离子和电子都可以同时在两相中通过, 氧离子和电子传导阻力都大大降低. Fang等人^[118]率先在75wt.%Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-δ}-25wt.%La_{0.6}Ca_{0.4}FeO_{3-δ}(75CGO-25LCFO)中的萤石相中掺杂了5%的铜, 从而获得75wt.%Ce_{0.85}Gd_{0.1}Cu_{0.05}O_{2-δ}-25wt.%La_{0.6}Ca_{0.4}FeO_{3-δ}(75CGCO-25LCFO)MIEC+MIEC双相

混合导体透氧膜材料, 研究发现其对0.5 mm厚度的75CGCO-25LCFO透氧膜材料具有较高的透氧量, 在950℃空气/CO₂气氛下具有稳定的0.70 mL/(min cm²)的透氧量. 他们解析其透氧膜材料的透氧量大大提高的原因是: 铜的加入一方面起到了烧结助熔剂的效果, 降低了烧结温度, 同时也提高了萤石相的离子电导率及电子电导率. 如图7所示, 制备的MIEC-MIEC类双相混合导体透氧膜材料与之前的MIEC-EC, EC-IC双相混合导体透氧膜材料相比, 为表面电子交换反应提供了更多的三相反应点, 同时材料的体扩散的阻塞效应也被进一步抑制, 这为设计开发更多的CO₂稳定的双相混合导体透氧膜材料提供了启发.

4 CO₂稳定的双相透氧膜的应用

CO₂稳定的双相混合导体透氧膜除了应用于富氧燃烧当中, 还能构建成膜反应器应用于甲烷部分氧化(POM). POM和水分解产氢耦合, POM和合成氨原料气耦合等工作环境.

4.1 富氧燃烧

CO₂稳定的双相透氧膜主要应用之一是基于CO₂捕获的富氧燃烧. 我们在引言里面已经简单地介绍了双相透氧膜应用于富氧燃烧的原理. 为了推进混合导体透氧膜材料在富氧燃烧中的工业应用的进程, 研究者投入了大量的精力去开发CO₂稳定的双相混合导体透氧膜材料. 基于CO₂捕获的富氧燃烧的应用, 德国汉诺威大学Caro课题组^[40,73,91]率先提出利用不含碱土金属的氧化物(NFO, FO, MCO等)作为电子导电相及具有高性能离子导电性的氧化物(CGO, CPO, CNO等)作为离子传导相来制备CO₂稳定的双相混合导体透氧膜材料的新思路. 他们成功设计制备出系列不含碱土金属的双相混合导体透氧膜材料, 如CGO-NFO, CPO-MCO及CPO-FO体系. 由于这些双相混合导体透氧膜材料不含有易与CO₂反应产生碳酸盐的碱土金属元素, 其抗二氧化碳能力得到大大的增强. 随着该思路被提出, 各种不含碱土金属的CO₂稳定的双相混合导体透氧膜材料也相继被报道. 如图S3所示, Zhu等人^[115]设计并成功制备了75CSO-25SMCO以及掺Ca的75CSO-25SCMCO双相膜, 发现少量Ca的掺杂使得该材料的表面交换系数在CO₂气氛下略微降低, 但对材料的耐CO₂的稳定性没有影响. 75CSO-25SCMCO双相膜在850℃纯CO₂气

氛下的实验条件下, 保持0.2 mL/(min cm²)的透氧量且稳定运行超过200 h, 透氧量无明显的下降. 此外, Liu课题组^[50,119]制备的萤石相-尖晶石结构的50wt.%Ce_{0.8}Pr_{0.1}Gd_{0.1}O_{2-δ}-50wt.%CoFe₂O₄(50CPGO-50CFO)中空纤维膜, 在CO₂的气氛下950℃具有0.36 mL/(min cm²)的透氧量也能稳定工作200 h. 2015年, Cheng等人^[120]选用廉价的Al和Ga掺杂的ZnO作为电子导电相, 合成了50wt.%Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}-50wt.%Al_{0.02}Ga_{0.02}Zn_{0.96}O_{1.02}(50CGO-50AGZO)双相混合导体透氧膜材料. 研究发现, 该材料在925℃含有SO₂的气氛下退火2 h前后没有第二相的生成, 结构一直很稳定. 他们进一步研究其在CO₂气氛下的稳定性, 发现在940℃空气/CO₂气氛下, 50CGO-50AGZO双相混合导体透氧膜材料能维持0.27 mL/(min cm²)透氧量稳定运行350 h, 这表明此材料具有很高的抗CO₂及SO₂的稳定性能. 但是整体来说, 这些不含碱土金属的双相混合导体透氧膜材料的透氧量相对偏低, 由于其不含碱土金属的氧化物均为纯的电子传导相及离子传导相. 随后, Caro课题组^[113,114,116]在原来的基础上, 提出以少含碱土金属的混合导体氧化物替代纯电子导电相来提高双相混合导体的透氧量, 如60CPO-40PSFO, 60CPO-40PSFCO, 60CNO-40NSFO. 这类双相混合导体透氧膜材料的透氧性能有所提高, 在CO₂气氛下均能稳定运行50 h以上. 随后, 其他研究小组也发现少含碱土金属的双相混合导体透氧膜材料也能在纯的CO₂气氛下稳定运行. Wang课题组^[23]制备的60wt.%Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ}-40wt.%Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.2}Co_{0.8}O_{3-δ}(60CGO-40BSFCO)能够在925℃纯CO₂气氛下稳定工作100 h, 透氧量稳定保持0.67 mL/(min cm²). Cheng等人^[121]制备了60wt.%Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ}-40wt.%Ba_{0.9}La_{0.05}Fe_{1-x}Zr_xO_{3-δ}(60CSO-40BLFZO)透氧膜材料, 在钙钛矿的B位掺入了Zr, 提高了钙钛矿的碱性, 从而提高了材料的耐CO₂性能. 他们发现掺杂15%Zr的60CSO-40BLFZO双相混合导体透氧膜材料, 在纯CO₂气氛及92℃操作温度条件下, 与He气氛下的透氧量相比仅下降了19%, 且能在CO₂环境925℃条件下稳定运行超过80 h. 随后, Fang等人^[118]提出的MIEC-MIEC类双相混合导体透氧膜, 较之前的MIEC-IC类提供了更多的三相反应点, 以及更多的电子通道, 所制备的75CGCO-25LCFO膜材料在纯CO₂的气氛中900℃实验条件下的透氧量达到0.47 mL/(min cm²)且稳定运行超过50 h. 双相混合导体透氧膜材料在富氧燃烧

中实际应用中, 不仅仅考虑到 CO_2 酸性气氛下的稳定性, 也需要考虑 H_2S , H_2 等腐蚀性气氛下的稳定性. 因此, 研究者对双相混合导体透氧膜材料在 SO_2 , H_2S , H_2 等气氛下, 也展开了系列深入的研究. Wu等人^[122]研究发现80wt.% $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ -20wt.% $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (80CGO-20SCFNO)双相混合导体透氧膜材料在 CO_2 氛围下表现出较好的稳定性, 但是在 SO_2 条件下, 膜材料分解成 SrCoO_3 及 SrSO_4 等杂质. Marina等人^[123]报道50wt.% $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ -50wt.% $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (50CSO-50YCCO)双相混合导体透氧膜材料能够在1.5% H_2 +48.5% N_2 +50% CO_2 的气氛下, 维持3.08 mL/(min cm^2)透氧量稳定运行350 h. 最近, Carcia-Fayos等人^[124]也深入研究50vol.% $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ -50vol.% $\text{LaCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ (50CGO-50LCNFO)双相混合导体透氧膜材料在 CO/SO_2 气氛下的稳定性, 研究表明此透氧膜材料与 SO_2 反应并分解成 NiFe_2O_4 , Fe_2O_3 等杂质. 总的来说, 到目前为止, 经过世界各国透氧膜领域研究者的努力, 已经开发了多种系列能抗 CO_2 的双相混合导体透氧膜材料, 但是同时能抗 SO_2 或者 H_2S 的双相混合导体透氧膜材料并不多. 更多的双相混合导体透氧膜材料在 CO_2 的气氛下的透氧量及稳定性性能可以参考表S1及S2.

4.2 甲烷部分氧化

甲烷是一种重要的工业原料, 传统上利用水气重整技术来制造 CO 和 H_2 , 以此为原材料制备化工常用的甲醇、甲醛等化工原料, 然而水气重整技术是一种强吸热反应, 对反应装置较严苛, 并且最后所制备的 $V_{\text{H}_2}:V_{\text{CO}}$ 比例大于3, 也不利于后续反应的进行. 研究人员利用混合导体透氧膜的氧离子选择性的特点, 构建膜反应器应用于甲烷部分氧化(POM). 该反应为放热反应, 另外最后所生成的比例 $V_{\text{H}_2}:V_{\text{CO}}$ 也接近2, 有利于后续反应的进行. 天然气中除了甲烷气体外, 还存在着大量的 CO_2 (最高成分可以达到8%), 因此应用于POM的透氧膜材料也需要具有较高的耐 CO_2 的性能. 到目前为止, 许多双相混合导体透氧膜材料已被报道成功构建膜反应器用于POM. Luo等人^[116]合成了耐 CO_2 的60CNO-40NSFO材料, 该材料在甲烷含量为60%气氛下, CH_4 的转化率为92.1%, CO 的选择性约为99.6%. Zhu等人^[108]认为在透氧量稳定性方面, 所有过渡族元素中Fe是最优的选择, 并且利用一步法制备出了75CSO-25SSFO双相材料. 75CSO-

25SSFO双相混合导体透氧膜材料在POM反应中表现出很高的稳定性: 在合成气中连续工作500 h后, 保持着较优的稳定性, CH_4 以及 CO 选择框始终保持在98%以上. Liu等人^[125]合成了 $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{1.92}$ - $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (YSZ-LSCFO)中空纤维膜, 该材料在950℃的 CH_4 转换率超过90%, 在此测试条件合成气的生成速率为14.7 mL/(min cm^2), 最终合成气的成分为 H_2 (53.5%)+ CO (35.7%). Takamura等人^[93]设计并成功制备了 $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ - $x\%\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ($x=0\sim35$, 体积百分比)双相膜材料, 发现 x 值对透氧量几乎没有影响. 当膜厚为0.0247 cm时, 材料的透氧量为6 $\mu\text{mol}/(\text{min cm}^2)$, 1000℃时 CH_4 转换率仅为50%. Zhu等人^[126]认为对于钙钛矿类混合导体透氧膜, 高的碱土金属含量会导致材料在 H_2O , CO_2 的气氛中以及高氧分压梯度下, 发生元素的偏析使得透氧膜机械破裂, 稳定性下降. 为了获得高透氧量, 钙钛矿膜也必须含有一定比例(30%~50%)的易被还原的金属离子, 他们设计出了一种含Al的双相混合导体透氧膜, 其中碱土金属含量仅为6.7%, 易被还原的金属离子比例为11.7%. 掺杂Al后的材料75CSO-25SSFAO不仅有较高的透氧量, 也仍保持着较优的结构稳定性, 经过1100 h后, CH_4 以及 CO 选择性始终保持在98%以上. 2018年, Park等人^[127]利用Tape Casting合成了70vol.% $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ -30vol.% $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ (70CGO-30LCFO), 该材料 CO 的选择性达到100%, 合成气以13.6 mL/(min cm^2)的生成速率在900℃运行超过100 h. Xue等人^[128]也构建了60wt.% $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ -40wt.% $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (60CGO-40BSCFO)双相透氧膜反应器用于POM. 研究发现, 60CGO-40BSCFO膜反应器在POM反应中, 操作温度为900℃时, 其透氧量高达14 mL/(min cm^2), CH_4 的转化率96%, CO 的选择性高达100%, 并能稳定运行230 h以上.

4.3 POM和水分解产氢耦合

氢能是公认的清洁能源, 作为零碳能源正在脱颖而出. 而选择合适的透氧膜材料, 将富氧侧的空气替换成水蒸气, 可以实现甲烷部分氧化与水分解产氢的耦合. 图8展示了部分用于POM和水分解产氢耦合的透氧膜, Fang等人^[129]制备了附着了Ni颗粒的75CSO-25SSFAO三明治结构透氧膜, 发现该材料能够实现甲烷部分氧化, 同时在900℃能够获得11.7 mL/(min cm^2)的透氢量. 随后, Liang等人^[130]也

图8 (网络版彩色)部分透氧膜在POM/水分解产氢耦合反应中的应用. (a), (b) 75CSO-25SSFAO^[129]; (c), (d) 60CSO-40SFMO^[130]

Figure 8 (Color online) Application of oxygen permeable membranes in coupling reaction of POM/water splitting for hydrogen generation. (a), (b) 75CSO-25SSFAO^[129]; (c), (d) 60CSO-40SFMO^[130]

构建60wt%Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ}-40wt%Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{5+δ} (60CSO-40SFMO)透氧膜反应器,发现随着温度从890℃升高到970℃,60CSO-40SFMO透氧膜材料的透氢量逐渐从0.7 mL/(min cm²)提高到1.5 mL/(min cm²),甲烷的转化率也从50%提高到95%,CO选择性始终保持95%以上.同时研究发现该材料也十分稳定,能够在空气/CH₄环境下稳定工作超过100 h,甲烷转化率和CO选择性始终保持恒定.

4.4 液体燃料合成气和合成氨原料反应耦合

Zhu课题组^[131]在合成氨原料方面做出了大量的工作,最近成功构建膜反应器应用于合成氨.一般燃料工业上合成氨需要6步,而液体燃料合成气至少需要3步,但是Zhu课题组^[131]利用新型催化膜反应器可以在膜的一侧通入水蒸气和空气,膜的另一侧通入天然气,从而实现一步合成氨.以Ce_{0.85}Sm_{0.15}O_{2-δ}-Ba_{0.98}Ce_{0.05}Fe_{0.95}O_{3-δ}复合材料为例,该材料可以获得18.8 mL/(min cm²)的氨合成速率和45.6 mL/(min cm²)的液体燃料合成气生成速率,图9是反应的性能图,可以看出该反应器具有较优的稳定性,能够稳定工

作超过200 h.

5 总结与展望

同时具有氧离子及电子传导性的双相混合导体透氧膜材料因其在纯氧制备、化石燃料的利用、固体燃

图9 (网络版彩色)甲烷的转化率、生速率、合成氨原料气(ASG)速率、液体燃料合成气(LFSG)速率随时间变化^[131]

Figure 9 (Color online) Stable operation of the membrane reactor for the production of ammonia synthesis gas (ASG) and liquid-fuel synthesis gas (LFSG)^[131]

料电池阴极开发、新能源器件开发及富氧燃烧等方面具有广阔的应用前景,从而引起人们大量的关注与研究.与高温燃烧炉相结合的富氧燃烧被认为是混合导体透氧膜最具有前途的潜在应用之一.但是在富氧燃烧实际环境中,双相混合导体透氧膜材料需要具备高的抗CO₂的化学稳定性、结构稳定性、机械稳定性及高的透氧性能才能满足实际应用要求.为此,世界各国的研究人员付出了巨大的努力,做了大量的探索.研究学者经过大量的研究表明不同的合成方法、膜材料几何形状、膜的烧结温度、两相的组成比例、两相

的组分等因素都对膜的稳定性及透氧性能有较大的影响.此外,研究表明对双相透氧膜中钙钛矿相中的A位或B位进行不同元素的掺杂能在一定程度上改善透氧膜材料的透氧性能或稳定性能.除了改变化学成分外,构建特殊结构膜,表面修饰等手段都可以改善透氧膜的透氧性能和结构稳定性.虽然自20世纪80年代以来,在众多科研工作者的努力下,CO₂稳定的双相混合导体透氧膜已取得了巨大的进步,但是如何制备出同时具有高的透氧量及稳定性的透氧膜仍然是研究人员今后的努力方向.

参考文献

- Liao X Y, Wang T, Cheng H, et al. Spatiotemporal distribution of CO₂ energy emission and CO₂ atmospheric concentration in China (in Chinese). *J Hunan Univ Sci Technol Nat Sci Ed*, 2014, (3): 103–107 [廖秀英, 王婷, 程辉, 等. 中国 CO₂ 能源排放量与 CO₂ 大气浓度时空分布研究. *湖南科技大学学报(自然科学版)*, 2014, (3): 103–107]
- Amoco B P. Statistical review of world energy. BP Amoco, 2000
- Solomon S, Qin D, Manning M, et al. Climate Change 2007—The Physical Science Basis: Working Group I Contribution to the Fourth Assessment Report of the IPCC. New York: Cambridge University Press, 2007
- Haszeldine R S. Carbon capture and storage: How green can black be? *Science*, 2009, 325: 1647–1652
- Stanger R, Wall T, Spörl R, et al. Oxyfuel combustion for CO₂ capture in power plants. *Int J Greenhouse Gas Control*, 2015, 40: 55–125
- Armstrong P A, Bennett D L, Vaneric F, et al. ITM oxygen: The new oxygen supply for the new igcc market. *Gasific Technol* 2005, 2005
- Efimov K, Klande T, Juditzki N, et al. Ca-containing CO₂-tolerant perovskite materials for oxygen separation. *J Mater Sci*, 2012, 389: 205–215
- Chen W, Chen C S, Bouwmeester H J M, et al. Oxygen-selective membranes integrated with oxy-fuel combustion. *J Mater Sci*, 2014, 463: 166–172
- Yi J, Schroeder M, Martin M. CO₂-tolerant and cobalt-free SrFe_{0.8}Nb_{0.2}O_{3-δ} perovskite membrane for oxygen separation. *Chem Mater*, 2013, 25: 815–817
- Zhang Z, Chen D, Dong F, et al. Efficient and CO₂-tolerant oxygen transport membranes prepared from high-valence B-site substituted cobalt-free SrFeO_{3-δ}. *J Mater Sci*, 2015, 495: 187–197
- Popov M P, Starkov I A, Bychkov S F, et al. Improvement of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} functional properties by partial substitution of cobalt with tungsten. *J Mater Sci*, 2014, 469: 88–94
- Pei S, Kleefisch M S, Kobylinski T P, et al. Failure mechanisms of ceramic membrane reactors in partial oxidation of methane to synthesis gas. *Catal Lett*, 1994, 30: 201–212
- Kruidhof H. Influence of order-disorder transitions on oxygen permeability through selected nonstoichiometric perovskite-type oxides. *Solid State Ion*, 1993, 63: 816–822
- Yi J, Schroeder M, Weirich T, et al. Behavior of Ba(Co, Fe, Nb)O_{3-δ} perovskite in CO₂-containing atmospheres: Degradation mechanism and materials design. *Chem Mater*, 2010, 22: 6246–6253
- Zhang C, Sunarso J, Liu S. Designing CO₂-resistant oxygen-selective mixed ionic-electronic conducting membranes: Guidelines, recent advances, and forward directions. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 2941–3005
- Klande T, Ravkina O, Feldhoff A. Effect of A-site lanthanum doping on the CO₂ tolerance of SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} oxygen-transporting membranes. *J Mater Sci*, 2013, 437: 122–130
- He Y, Shi L, Wu F, et al. A novel dual phase membrane 40 wt% Nd_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-δ}-60 wt% Ce_{0.9}Nd_{0.1}O_{2-δ}: Design, synthesis and properties. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 84–92
- Sunarso J, Baumann S, Serra J M, et al. Mixed ionic-electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation. *J Mater Sci*, 2008, 320: 13–41
- Geffroy P M, Blond E, Richet N, et al. Understanding and identifying the oxygen transport mechanisms through a mixed-conductor membrane. *Chem Eng Sci*, 2017, 162: 245–261

- 20 Wagner C. Equations for transport in solid oxides and sulfides of transition metals. *Prog Solid State Chem*, 1975, 10: 3–16
- 21 Xu D, Dong F, Chen Y, et al. Cobalt-free niobium-doped barium ferrite as potential materials of dense ceramic membranes for oxygen separation. *J Mater Sci*, 2014, 455: 75–82
- 22 Lu X. Application of the Nernst-Einstein equation to concrete. *Cem Concr Res*, 1997, 27: 293–302
- 23 Xue J, Zheng Q, Wei Y, et al. Dual phase composite oxide of $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}\text{-Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ with excellent oxygen permeation. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51: 4703–4709
- 24 Kharton V V, Tsipis E V, Yaremchenko A A, et al. Surface-limited oxygen transport and electrode properties of $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$. *Solid State Ionics*, 2004, 166: 327–337
- 25 Li S, Jin W, Huang P, et al. Comparison of oxygen permeability and stability of perovskite type $\text{La}_{0.2}\text{A}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (A=Sr, Ba, Ca) membranes. *Ind Eng Chem Res*, 1999, 38: 2963
- 26 Kim S, Yang Y L, Jacobson A J, et al. Diffusion and surface exchange coefficients in mixed ionic electronic conducting oxides from the pressure dependence of oxygen permeation. *Solid State Ion*, 1998, 106: 189–195
- 27 Kim S, Yang Y L, Jacobson A J, et al. Oxygen surface exchange in mixed ionic electronic conductor membranes. *Solid State Ion*, 1999, 121: 31–36
- 28 Kim S, Wang S, Chen X, et al. Oxygen surface exchange in mixed ionic electronic conductors: Application to $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. *J Electrochem Soc*, 2000, 147: 2398–2406
- 29 Joo J H, Yun K S, Lee Y, et al. Dramatically enhanced oxygen fluxes in fluorite-rich dual-phase membrane by surface modification. *Chem Mater*, 2014, 26: 4387–4394
- 30 Hayamizu Y, Kato M, Takamura H. Effects of surface modification on the oxygen permeation of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ membrane. *J Mater Sci*, 2014, 462: 147–152
- 31 Zhu X, Liu H, Cong Y, et al. Permeation model and experimental investigation of mixed conducting membranes. *AIChE J*, 2012, 58: 1744–1754
- 32 Babakhani E G, Towfighi J, Shirazi L, et al. Order-disorder transition and phase stability of $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ oxides. *J Mater Sci*, 2011, 376: 78–82
- 33 Li K, Zhao H, Lu Y, et al. High CO_2 tolerance oxygen permeation membranes $\text{BaFe}_{0.95-x}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$. *J Mater Sci*, 2018, 550: 302–312
- 34 Lu Y, Zhao H, Chang X, et al. Novel cobalt-free $\text{BaFe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$ perovskite membranes for oxygen separation. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 10454–10466
- 35 Shao Z, Yang W, You C, 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 Mater Sci*, 2000, 172: 177–188
- 36 Luo H, Efimov K, Jiang H, et al. CO_2 -stable and cobalt-free dual-phase membrane for oxygen separation. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 759–763
- 37 Chen T, Zhao H, Xie Z, et al. $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}\text{-PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ dual-phase membrane: Novel preparation and improved oxygen permeability. *J Power Sources*, 2013, 223: 289–292
- 38 Cheng H, Wang P, Zhao H, et al. Synthesis, CO_2 -tolerance and rate-determining step of Nb-doped $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}\text{-Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ceramic membranes. *Ceram Int*, 2017, 43: 6477–6486
- 39 Jiang B, Cheng H, Luo L, et al. Oxygen Permeation and Stability of $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}\text{-PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ dual-phase composite membranes. *J Mater Sci Technol*, 2014, 30: 1174–1180
- 40 Luo H, Jiang H, Klande T, et al. Rapid glycine-nitrate combustion synthesis of the CO_2 -stable dual phase membrane $40\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_{4-\delta}\text{-60Ce}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ for CO_2 capture via an oxy-fuel process. *J Mater Sci*, 2012, 423–424: 450–458
- 41 Zhang Y, Zeng F, Yu C, et al. Fabrication and characterization of dense $\text{BaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ tubular membrane by slip casting techniques. *Ceram Int*, 2015, 41: 1401–1411
- 42 Yin X, Hong L, Liu Z L. Oxygen permeation through the LSCO/ CeO_2 asymmetric tubular membrane reactor. *J Mater Sci*, 2006, 268: 2–12
- 43 Leo A, Motuzas J, Yacou C, et al. Copper oxide-perovskite mixed matrix membranes delivering very high oxygen fluxes. *J Mater Sci*, 2017, 526: 323–333
- 44 Serra J M, Garcia-Fayos J, Baumann S, et al. Oxygen permeation through tape-cast asymmetric all- $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ membranes. *J Mater Sci*, 2013, 447: 297–305
- 45 Babakhani E G, Towfighi J, Shirazi L, et al. Structure stability and oxygen permeability of perovskite-type oxides of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{R}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (R=Al, Mn, Fe, Ce, Cr, Ni, Co). *J Mater Sci Technol*, 2012, 28: 177–183
- 46 Arnold M, Wang H, Feldhoff A. Influence of CO_2 on the oxygen permeation performance and the microstructure of perovskite-type $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ membranes. *J Mater Sci*, 2007, 293: 44–52

- 47 Lu Y, Zhao H, Li K, et al. Effective calcium doping at the B-site of $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ perovskite: Towards low-cost and high-performance oxygen permeation membranes. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 7999–8009
- 48 Partovi K R, Scher C H, Steinbach F, et al. Enhanced oxygen permeability of novel Cu-containing CO_2 -tolerant dual-phase membranes. *J Mater Sci*, 2016, 503: 158–165
- 49 Wang H, Cong Y, Zhu X, et al. Oxidative dehydrogenation of propane in a dense tubular membrane reactor. *React Kinet Catal Lett*, 2003, 79: 351–356
- 50 Jin W, Gu X, Li S, et al. Experimental and simulation study on a catalyst packed tubular dense membrane reactor for partial oxidation of methane to syngas. *Chem Eng Sci*, 2000, 55: 2617–2625
- 51 Wang H, Wang R, Liang D T, et al. Experimental and modeling studies on $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ tubular membranes for air separation. *J Mater Sci*, 2004, 243: 405–415
- 52 Bi X, Meng X, Liu P, et al. A novel CO_2 -resistant ceramic dual-phase hollow fiber membrane for oxygen separation. *J Mater Sci*, 2017, 522: 91–99
- 53 Wang Z, Oemar U, Ang M L, et al. Oxidative steam reforming of biomass tar model compound via catalytic $\text{BaBi}_{0.05}\text{Co}_{0.8}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ hollow fiber membrane reactor. *J Mater Sci*, 2016, 510: 417–425
- 54 Wang H, Tablet C, Schiestel T, et al. Partial oxidation of methane to syngas in perovskite hollow fiber membrane reactor. *Catal Commun*, 2006, 7: 907–912
- 55 Joo J H, Yun K S, Kim J H, et al. Substantial oxygen flux in dual-phase membrane of ceria and pure electronic conductor by tailoring the surface. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 14699–14707
- 56 Huang H, Cheng S, Gao J, et al. Phase-inversion tape-casting preparation and significant performance enhancement of $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95-\delta}\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ dual-phase asymmetric membrane for oxygen separation. *Mater Lett*, 2014, 137: 245–248
- 57 Yun K S, Yoo C Y, Yoon S G, et al. Chemically and thermo-mechanically stable LSM-YSZ segmented oxygen permeable ceramic membrane. *J Mater Sci*, 2015, 486: 222–228
- 58 Cao Z, Zhu X, Li W, et al. Asymmetric dual-phase membranes prepared via tape-casting and co-lamination for oxygen permeation. *Mater Lett*, 2015, 147: 88–91
- 59 García-Fayos J, Ruhl R, Navarrete L, et al. Enhancing oxygen permeation through $\text{Fe}_2\text{NiO}_4\text{-Ce}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ composite membranes using porous layers activated with Pr_6O_{11} nanoparticles. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 1201–1209
- 60 Pal U B. Electrochemical vapor deposition of solid oxide films. *Solid State Ion*, 1992, 52: 227–233
- 61 Watanabe K, Yuasa M, Kida T, et al. Dense/porous asymmetric-structured oxygen permeable membranes based on $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ perovskite-type oxide. *Chem Mater*, 2008, 20: 6965–6973
- 62 Jin W, Li S, Huang P, et al. Preparation of an asymmetric perovskite-type membrane and its oxygen permeability. *J Mater Sci*, 2001, 185: 237–243
- 63 Ikeguchi M, Ishii K, Sekine Y, et al. Improving oxygen permeability in $\text{SrFeCo}_{0.5}\text{O}_x$ asymmetric membranes by modifying support-layer porous structure. *Mater Lett*, 2005, 59: 1356–1360
- 64 Kharton V, Tikhonovich V, Shuangbao L, et al. Ceramic microstructure and oxygen permeability of $\text{SrCo}(\text{Fe},\text{M})\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M}=\text{Cu}$ or Cr) perovskite membranes. *J Electrochem Soc*, 1998, 145: 1363–1373
- 65 Shaula A, Fuentes R, Figueiredo F, et al. Grain size effects on oxygen permeation in submicrometric $\text{CaTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ceramics obtained by mechanical activation. *J Eur Ceram Soc*, 2005, 25: 2613–2616
- 66 Diethelm S, Sfeir J, Buffat P. Correlation between oxygen transport properties and microstructure in $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$. *J Eur Ceram Soc*, 2005, 25: 2191–2196
- 67 Kharton V, Marques F. Mixed ionic-electronic conductors: Effects of ceramic microstructure on transport properties. *Curr Opin Solid State Mater Sci*, 2002, 6: 261–269
- 68 Zhu T, Yang Z, Han M. Evaluation of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}\text{-Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ dual-phase material and its potential application in oxygen transport membrane. *J Mater Sci Technol*, 2014, 30: 954–958
- 69 Kagomiya I, Iijima T, Takamura H. Oxygen permeability of nanocrystalline $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ mixed-conductive films. *J Mater Sci*, 2006, 286: 180–184
- 70 Li Q, Zhu X, He Y, et al. Effects of sintering temperature on properties of dual-phase oxygen permeable membranes. *J Mater Sci*, 2011, 367: 134–140
- 71 Kim J, Lin Y S. Synthesis and oxygen permeation properties of ceramic-metal dual-phase membranes. *J Mater Sci*, 2000, 167: 123–133
- 72 Li H, Zhu X, Liu Y, et al. Comparative investigation of dual-phase membranes containing cobalt and iron-based mixed conducting perovskite for oxygen permeation. *J Mater Sci*, 2014, 462: 170–177
- 73 Luo H, Jiang H, Efimov K, et al. CO_2 -tolerant oxygen-permeable $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-sCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ dual phase membranes. *Ind Eng Chem Res*,

- 2011, 50: 13508–13517
- 74 Mazanec T, Cable T, Frye Jr J. Electrocatalytic cells for chemical reaction. *Solid State Ionics*, 1992, 53: 111–118
 - 75 Shaula A L, Kharton V V, Marques F M B. Phase interaction and oxygen transport in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})_{0.98}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3}$ composites. *J Eur Ceram Soc*, 2004, 24: 2631–2639
 - 76 Aldebert P, Traverse J P. Structure and ionic mobility of zirconia at high temperature. *J Am Ceram Soc*, 2010, 68: 34–40
 - 77 Sammes N M, Tompsett G A, Naefe H, et al. ChemInform Abstract: Bismuth based oxide electrolytes—Structure and ionic conductivity. *J Eur Ceram Soc*, 1999, 19: 1801–1826
 - 78 Kuharuangrong S. Ionic conductivity of Sm, Gd, Dy and Er-doped ceria. *J Power Sources*, 2007, 171: 506–510
 - 79 Balaguer M, Sol S C, Serra J M. Structural-transport properties relationships on $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-\delta}$ system (Ln=Gd, La, Tb, Pr, Eu, Er, Yb, Nd) and effect of cobalt addition. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 7975–7982
 - 80 Omar S, Wachsmann E D, Jones J L, et al. Crystal structure-ionic conductivity relationships in doped ceria systems. *J Am Ceram Soc*, 2010, 92: 2674–2681
 - 81 Yahiro H, Eguchi K, Arai H. Electrical properties and reducibilities of ceria-rare earth oxide systems and their application to solid oxide fuel cell. *Solid State Ionics*, 1989, 36: 71–75
 - 82 Eguchi K, Setoguchi T, Inoue T, et al. Electrical properties of ceria-based oxides and their application to solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, 1992, 52: 165–172
 - 83 Mori T, Drennan J, Lee J H, et al. Oxide ionic conductivity and microstructures of Sm- or La-doped CeO_2 -based systems. *Solid State Ionics*, 2002, 154: 461–466
 - 84 Fagg D P, Garc Amartin S, Kharton V V, et al. Transport properties of fluorite-type $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$: Optimization via the use of cobalt oxide sintering aid. *Chem Mater*, 2012, 21: 381–391
 - 85 Balaguer M, Garc Afayos J, Sol S C, et al. Fast oxygen separation through SO_2 - and CO_2 -stable dual-phase membrane based on NiFe_2O_4 - $\text{Ce}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$. *Chem Mater*, 2013, 25: 4986–4993
 - 86 Chen C, Boukamp B A, Bouwmeester H J, et al. Microstructural development, electrical properties and oxygen permeation of zirconia-palladium composites. *Solid State Ionics*, 1995, 76: 23–28
 - 87 Akin F T, Lin J Y S. Oxygen permeation through oxygen ionic or mixed-conducting ceramic membranes with chemical reactions. *J Mater Sci*, 2004, 231: 133–146
 - 88 Kharton V, Kovalevsky A, Viskup A, et al. Oxygen transport in $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ -based composite membranes. *Solid State Ion*, 2003, 160: 247–258
 - 89 Kobayashi K, Tsunoda T. Oxygen permeation and electrical transport properties of 60vol.% $\text{Bi}_{1.6}\text{Y}_{0.4}\text{O}_3$ and 40vol.% Ag composite prepared by the sol-gel method. *Solid State Ion*, 2004, 175: 405–408
 - 90 Luo H, Jiang H, Efimov K, et al. Influence of the preparation methods on the microstructure and oxygen permeability of a CO_2 -stable dual phase membrane. *AIChE J*, 2011, 57: 2738–2745
 - 91 Li W, Liu J J, Chen C S. Hollow fiber membrane of yttrium-stabilized zirconia and strontium-doped lanthanum manganite dual-phase composite for oxygen separation. *J Mater Sci*, 2009, 340: 266–271
 - 92 Ramasamy M, Baumann S, Palisaitis J, et al. Influence of microstructure and surface activation of dual-phase membrane $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ - FeCo_2O_4 on oxygen permeation. *J Am Ceram Soc*, 2016, 99: 349–355
 - 93 Takamura H, Sugai H, Watanabe M, et al. Oxygen permeation properties and surface modification of acceptor-doped $\text{CeO}_2/\text{MnFe}_2\text{O}_4$ composites. *J Electroceram*, 2006, 17: 741–748
 - 94 Wang B, Yi J, Winnubst L, et al. Stability and oxygen permeation behavior of $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ - $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_{3-\delta}$ composite membrane under large oxygen partial pressure gradients. *J Mater Sci*, 2006, 286: 22–25
 - 95 Yang C, Xu Q, Liu C, et al. $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.3}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_3$ - $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ dual-phase composite hollow fiber membrane for oxygen separation. *Mater Lett*, 2011, 65: 3365–3367
 - 96 Yi J, Zuo Y, Liu W, et al. Oxygen permeation through a $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ - $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_{3-\delta}$ dual-phase composite membrane. *J Mater Sci*, 2006, 280: 849–855
 - 97 Garciafayos J, Balaguer M, Serra J M. Dual-phase oxygen transport membranes for stable operation in environments containing carbon dioxide and sulfur dioxide. *ChemSusChem*, 2016, 8: 4242–4249
 - 98 Kharton V V, Kovalevsky A V, Viskup A P, et al. Oxygen permeability and Faradaic efficiency of $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ - $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ composites. *J Eur Ceram Soc*, 2001, 21: 1763–1767
 - 99 Lin Y, Fang S, Su D, et al. Enhancing grain boundary ionic conductivity in mixed ionic-electronic conductors. *Nat Commun*, 2015, 6: 6824
 - 100 Fang W, Zhang C, Steinbach F, et al. Stabilizing perovskite structure by interdiffusional tailoring and its application in composite mixed oxygen-ionic and electronic conductors. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 7584–7588

- 101 Chen T, Zhao H, Xie Z, et al. Electrical conductivity and oxygen permeability of $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ - $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ dual-phase composites. *Int J Hydrog Energy*, 2012, 37: 5277–5285
- 102 Chen T, Zhao H, Xie Z, et al. Improved oxygen permeability of $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ - $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ dual-phase membrane by surface-modifying porous layer. *Int J Hydrog Energy*, 2012, 37: 19133–19137
- 103 Chen T, Zhao H, Xu N, et al. Synthesis and oxygen permeation properties of a $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ - $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ dual-phase composite membrane. *J Mater Sci*, 2011, 370: 158–165
- 104 Choi M B, Jeon S Y, Hwang H J, et al. Composite of $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ and $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ as oxygen separation membranes. *Solid State Ionics*, 2010, 181: 1680–1684
- 105 Zhu X, Li M, Liu H, et al. Design and experimental investigation of oxide ceramic dual-phase membranes. *J Mater Sci*, 2012, 394–395: 120–130
- 106 Adler S B. Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes. *Chem Rev*, 2013, 10: 4791–4844
- 107 Zhu X, Yang W. Composite membrane based on ionic conductor and mixed conductor for oxygen permeation. *AIChE J*, 2008, 54: 665–672
- 108 Zhu X, Li Q, He Y, et al. Oxygen permeation and partial oxidation of methane in dual-phase membrane reactors. *J Mater Sci*, 2010, 360: 454–460
- 109 Li W, Tian T F, Shi F Y, et al. $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ - $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ dual-phase composite hollow fiber membrane for oxygen separation. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48: 5789–5793
- 110 Wang B, Zhan M C, Zhu D C, et al. Oxygen permeation and stability of $\text{Zr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{0.9}$ - $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_{3-\delta}$ dual-phase composite. *J Solid State Electrochem*, 2006, 10: 625–628
- 111 Duan Z, Yang M, Yan A, et al. $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ as a cathode for IT-SOFCs with a GDC interlayer. *J Power Sources*, 2006, 160: 57–64
- 112 Xue J, Liao Q, Wei Y, et al. A CO_2 -tolerance oxygen permeable $60\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ - $40\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ dual phase membrane. *J Mater Sci*, 2013, 443: 124–130
- 113 Luo H, Jiang H, Klande T, et al. Novel cobalt-free, noble metal-free oxygen-permeable $40\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ - $60\text{Ce}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ dual-phase membrane. *Chem Mater*, 2012, 24: 2148–2154
- 114 Liang F, Luo H, Partovi K, et al. A novel CO_2 -stable dual phase membrane with high oxygen permeability. *Chem Commun*, 2014, 50: 2451–2454
- 115 Zhu X, Liu H, Cong Y, et al. Novel dual-phase membranes for CO_2 capture via an oxyfuel route. *Chem Commun*, 2012, 48: 251–253
- 116 Luo H, Klande T, Cao Z, et al. A CO_2 -stable reduction-tolerant Nd-containing dual phase membrane for oxyfuel CO_2 capture. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 7780–7787
- 117 Partovi K, Bittner M, Caro J. Novel CO_2 -tolerant Al-containing membranes for high-temperature oxygen separation. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 24008–24015
- 118 Fang W, Liang F, Cao Z, et al. A mixed ionic and electronic conducting dual-phase membrane with high oxygen permeability. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 4847–4850
- 119 Chen L, Liu L, Xue J, et al. Asymmetric membrane structure: An efficient approach to enhance hydrogen separation performance. *Sep Purif Technol*, 2018, 207: 363–369
- 120 Cheng S, Sogaard M, Han L, et al. A novel CO_2 - and SO_2 -tolerant dual phase composite membrane for oxygen separation. *Chem Commun*, 2015, 51: 7140–7143
- 121 Cheng H, Luo L, Yao W, et al. Novel cobalt-free CO_2 -tolerant dual-phase membranes of $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ - $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{Fe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{3-\delta}$ for oxygen separation. *J Mater Sci*, 2015, 492: 220–229
- 122 Wu C, Zhou J, Tang X, et al. The migration behavior of sulfur impurity contained in the dual-phase membrane of $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ - $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ under CO_2 atmosphere. *J Mater Sci*, 2016, 511: 162–169
- 123 Yoon K J, Marina O A. Highly stable dual-phase $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ - $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ ceramic composite membrane for oxygen separation. *J Mater Sci*, 2016, 499: 301–306
- 124 Garcia-Fayos J, Balaguer M, Baumann S, et al. Dual-phase membrane based on $\text{LaCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-x}$ - $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-x}$ composition for oxygen permeation under CO_2/SO_2 -rich gas environments. *J Mater Sci*, 2018, 548: 117–124
- 125 Liu J J, Zhang S Q, Wang W D, et al. Partial oxidation of methane in a $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{1.92}$ - $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.3}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ hollow fiber membrane reactor targeting solid oxide fuel cell applications. *J Power Sources*, 2012, 217: 287–290
- 126 Zhu X, Li Q, Cong Y, et al. Syngas generation in a membrane reactor with a highly stable ceramic composite membrane. *Catal Commun*, 2008, 10: 309–312
- 127 Park J H, Kwon Y I, Nam G D, et al. Simultaneous conversion of carbon dioxide and methane to syngas using an oxygen transport membrane in pure CO_2 and CH_4 atmospheres. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 14246–14254

- 128 Xue J, Chen L, Wei Y, et al. CO₂-stable Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-δ}-perovskite dual phase oxygen separation membranes and the application in partial oxidation of methane to syngas. *Chem Eng J*, 2017, 327: 202–209
- 129 Fang W, Steinbach F, Cao Z, et al. A Highly efficient sandwich-like symmetrical dual-phase oxygen-transporting membrane reactor for hydrogen production by water splitting. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 8648–8651
- 130 Liang W, Zhou H, Caro J, et al. Methane conversion to syngas and hydrogen in a dual phase Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ}-Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{5+δ} membrane reactor with improved stability. *Int J Hydrog Energy*, 2018, 43: 14478–14485
- 131 Li W, Zhu X, Chen S, et al. Integration of nine steps into one membrane reactor to produce synthesis gases for ammonia and liquid fuel. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 8566–8570
- 132 Liu T, Chen Y, Fang S, et al. A dual-phase bilayer oxygen permeable membrane with hierarchically porous structure fabricated by freeze-drying tape-casting method. *J Mater Sci*, 2016, 520: 354–363
- 133 Cheng H, Zhang N, Xiong X, et al. Synthesis, oxygen permeation, and CO₂-tolerance properties of Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ}-Ba_{0.95}La_{0.05}Fe_{1-x}Nb_xO_{3-δ} dual-phase membranes. *ACS Sust Chem Eng*, 2015, 3: 1982–1992
- 134 Wang Z, Sun W, Zhu Z, et al. A novel cobalt-free, CO₂-stable, and reduction-tolerant dual-phase oxygen-permeable membrane. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5: 11038–11043
- 135 Li H, Liu Y, Zhu X, et al. Oxygen permeation through Ca-contained dual-phase membranes for oxyfuel CO₂ capture. *Sep Purif Technol*, 2013, 114: 31–37
- 136 Guo S, Liu Z, Zhu J, et al. Highly oxygen-permeable and CO₂-stable Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ}-SrCo_{0.9}Nb_{0.1}O_{3-δ} dual-phase membrane for oxygen separation. *Fuel Proc Technol*, 2016, 154: 19–26
- 137 Zhu X, Liu Y, Cong Y, et al. Ce_{0.85}Sm_{0.15}O_{1.925}-Sm_{0.6}Sr_{0.4}Al_{0.3}Fe_{0.7}O₃ dual-phase membranes: One-pot synthesis and stability in a CO₂ atmosphere. *Solid State Ion*, 2013, 253: 57–63
- 138 Liu C, Cheng H, Yan G, et al. Effects of B-site Nb doping on the CO₂ resistance and rate-controlling step of Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ}-Pr_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-δ} dual-phase membranes. *J Mater Sci*, 2018, 53: 11962–11976

补充材料

- 图 S1 理想钙钛矿型 ABO₃ 和理想萤石型 CeO₂ 的晶体结构图
 图 S2 双相混合导体透氧膜透氧率与厚度关系示意图
 图 S3 部分双相混合导体透氧膜材料在 CO₂ 环境下的透氧量随时间的变换
 表 S1 IC+EC 类双相透氧膜
 表 S2 IC+MIEC 类双相透氧膜

本文以上补充材料见网络版 csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “CO₂ 稳定的双相混合导体透氧膜材料的研究进展”

Status of CO₂-stable dual-phase mixed conductor oxygen permeable membrane materials

Shu Wang^{1†}, Lei Shi^{1†}, Zhiang Xie¹, Haoqi Wang¹, Qi Lan¹, Yuan He¹, Dong Yan¹, Xing Zhang¹ & Huixia Luo^{1,2*}

¹ School of Materials Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

² Key Laboratory of Polymer Composites and Functional Materials, Ministry of Education, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China

† These authors contributed equally to this work

* Corresponding author, E-mail: luohx7@mail.sysu.edu.cn

Dense ceramic mixed ionic-electronic conducting membranes (MIECMs) are renowned for their rich and varied properties as admirable candidates in energy industries, such as oxygen separation from air, cathode materials for solid fuel oxide cells (SOFCs) or membrane reactors for partial oxidation of light hydrocarbons. Especially, the MIECMs integrated oxy-fuel combustion is considered to be a promising cost-effective and efficient method for CO₂ capture and sequestration. During the oxy-fuel process, high purity oxygen production has been put forward to use OTMs technology instead of the conventional cryogenic technique, which can benefit from low costs and energy consumption and high efficiency. According to the phase numbers, the OTMs can be classified into single phase and composite OTMs. Extensive research activities have been directed towards the single phase perovskite-type oxides due to their high oxygen permeability. However, their industrial practical application was limited since they suffer from deactivation in the presence of CO₂ due to alkaline earth carbonates forming on their surfaces. In order to overcome these issues, focus has shifted to the development of dual-phase membranes consisting of an oxygen ion conducting phase and an electron ion conducting phase, which benefit from the contribution of each phase and overcome the limitations of perovskite materials. Dual-phase OTM typically composed of an oxygen conducting phase (OCP) and an electronic conducting phase (ECP), which displays a better structural and mechanical stability comparing with the single phase OTM under reducing atmosphere due to the incorporation of fluorite phase. The first generation dual-phase OTMs are usually made from the fluorite oxides and noble metals, where fluorite oxides are used as the OCP and noble metals are adopted as the ECP. However, the noble metal-containing dual-phase OTM is too expensive. In order to lower the costs, researchers have developed the second generation dual-phase OTMs, which are consisted of fluorite oxides and perovskite oxides. Although the costs have been reduced, reactions between two phases were usually observed in the second generation dual-phase OTMs. Based on the previous findings and driven by the demands for oxy-fuel combustion for CO₂ capture, research put forwards to the new CO₂-stable dual-phase OTMs without noble metals and alkaline earth elements. Until now, already a large number of CO₂-stable dual-phase membrane materials have been explored. However, their CO₂ stabilities have been enhanced, but most of their oxygen permeabilities are too low for practical applications. Therefore, continues research efforts have to be made since most of available OTMs materials can't satisfy the practical applications. In order to enhance the oxygen permeability and/or improve material thermochemical stability of dual-phase OTMs, the large majority of studies focused on tuning the composition through doping, synthesized temperatures, modified the membrane surfaces with coating or development of new synthesis methods. Meanwhile, considerable theoretical efforts have been put into the dual-phase OTMs, a number of models for permeation process such as Bouwmeester model, Xu-Thomson model, and Zhu model et al. are proposed. Up to now, countless publications has been produced in this field. In order to give the guidelines for the development of the dual-phase OTM materials and promote the process of industrialization of the OTMs technology in the oxy-fuel process, we summarize the status of CO₂-stable dual-phase mixed conductor oxygen permeable membrane materials. In this review, the oxygen permeability mechanism and research progress of the dual-phase OTM materials are briefly introduced firstly. Subsequently, the influence of the preparation methods, sintering temperatures, ratios of two phases and the composition of the two phases on the oxygen permeability and stability are analyzed systematically. Next, the applications of dual phase MIECM reactor in partial oxidation of methane to syngas (POM), coupling reactions, water decomposition and oxy-fuel combustion are introduced and analyzed. Finally, the existing scientific problems and the possible research directions have been pointed out.

dual-phase mixed ionic-electronic conducting membrane, oxy-fuel combustion, gas separation, carbon dioxide resistance, membrane reactor

doi: 10.1360/N972018-01197