

## 双相混合导体膜氧渗透性能改善的研究进展

陈 婷<sup>1,2</sup>, 江 莞<sup>2,3</sup>, 江伟辉<sup>1,2</sup>, 刘健敏<sup>2</sup>, 张筱君<sup>1</sup>, 谢志翔<sup>1</sup>

(1. 景德镇陶瓷学院 材料学院, 景德镇 333001; 2. 景德镇陶瓷学院 国家日用及建筑陶瓷工程技术研究中心, 景德镇 333001; 3. 东华大学 材料科学与工程学院, 上海 201620)

**摘 要:** 双相混合导体膜在高温下能够同时传导氧离子和电子, 具有稳定性好、膨胀系数低、机械强度高和成分可调等优点, 可以作为反应器应用于甲烷部分氧化制合成气(POM)。但双相混合导体膜的透氧率较低, 成为亟待解决的问题。本文从透氧机理入手详细阐述了氧渗透过程的影响因素。在此基础上综述了目前提高双相混合导体膜透氧率的措施, 包括了采用混合导体作为电子导电相、降低电子导电相形成连续渗流网络的体积比阈值和减小双相晶粒尺寸, 以及宏观上制备出不对称膜、管状膜和中空纤维膜进一步降低膜厚、增大表面积以提高透氧率。最后指出双相混合导体膜在未来需要重点解决的一些问题。

**关 键 词:** 混合导体; 氧分离; 陶瓷膜; 双相; 综述

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Research Progress in Improvement of Oxygen Permeation Properties for Dual-phase Mixed Conducting Membranes

CHEN Ting<sup>1,2</sup>, JIANG Wan<sup>2,3</sup>, JIANG Wei-Hui<sup>1,2</sup>, LIU Jian-Min<sup>2</sup>, ZHANG Xiao-Jun<sup>1</sup>, XIE Zhi-Xiang<sup>1</sup>

(1. School of Material Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333001, China; 2. National Engineering Research Center for Domestic & Building Ceramics, Jingdezhen 333001, China; 3. College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

**Abstract:** Dual-phase mixed conducting membrane can transport oxygen ions and electrons simultaneously at high temperature. Due to its high stability, low thermal expansion coefficient, high mechanical strength, and tunable component, it shows great potential in application of partial oxidation of methane to syngas (POM). However, how to improve its oxygen permeation flux is a key problem needing to be solved. In this review, the controlled step of the permeation process was analyzed based on the permeation mechanization. The improvements were presented, including utilized mixed conductor as electron conducting phase, reduced electronic threshold and decreased the grain size of the two phases. Meanwhile, fabricating asymmetric membrane, tube membrane and hollow fiber membrane were also efficient ways to reduce the thickness and to increase the surface area of the membrane, resulting in much increased permeation flux. Finally, some key problems to be solved in the future were also outlined.

**Key words:** mixed conductor; oxygen separation; ceramic membrane; dual-phase; review

收稿日期: 2015-05-21; 收到修改稿日期: 2015-07-05

基金项目: 国家自然科学基金(51402135); 江西省科技厅青年科学基金(20142BAB216006); 江西省教育厅青年基金(GJJ13621); 景德镇市科技局基金(701301-323)

National Natural Science Foundation of China (51402135); Projects of Jiangxi Provincial Department of Science and Technology (20142BAB216006); Youth Science Foundation of Jiangxi Provincial Department of Education (GJJ13621); Project of Jindezhen Science and Technolgg Bureau (701301-323)

作者简介: 陈 婷(1984—), 女, 讲师. E-mail: chenting@jci.edu.cn

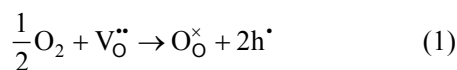
通讯作者: 江伟辉, 教授. E-mail: jiangweihui@jci.edu.cn

随着化石能源的逐渐枯竭以及环境问题的日益严峻,清洁能源的开发和使用已成为影响当今社会发展和进步的关键问题。氢能以其热值高(28900 kcal/kg)、燃烧效率高(99%)、来源广泛、清洁、高效和环境友好等特点,引起科研工作者的普遍重视。混合导体膜属于致密陶瓷膜材料,在高温下能够同时传导氧离子和电子,因此可以用于从空气中或其他含氧气体中直接分离纯氧。利用混合导体膜作为甲烷部分氧化制合成气(POM)的反应器,可以将制氧和甲烷部分氧化过程耦合,有利于获得高纯度的氢气,反应过程具有清洁、高效、便捷和经济实用等显著优势,对工业化制氢技术的发展具有非常重要的意义。此外,混合导体膜在固体氧化物电池、富氧燃烧和甲烷部分氧化制烃等过程也有着广阔的应用前景。

混合导体膜两端分别暴露于还原和氧化气氛中,对其透氧率、结构稳定性和长期稳定性提出了较高的要求。钙钛矿结构的  $\text{SrCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ <sup>[1]</sup>、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ <sup>[2]</sup>、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ <sup>[3]</sup>等单相混合导体膜(简称单相膜)存在较高的氧空位浓度,因此透氧率较高。但是高氧空位浓度导致该类膜的结构稳定性较差,在高温下运行一段时间后易出现分解和相转变等问题<sup>[4-5]</sup>,不利于反应器的长期运行。双相混合导体膜(简称双相膜)的氧离子和电子在不同相中传输,可以通过组成的调整来改善透氧率和稳定性。此外,双相膜常选用固体电解质作为离子相,因此双相膜热膨胀系数较低,具有较好的封装性能、机械性能以及与其他组件的相容性。但双相膜的氧空位浓度较低,透氧率与单相膜相比仍存在一定距离,如何提高双相膜的透氧率成为目前亟待解决的关键问题。近年来,人们在双相膜的体系设计、显微结构调控和膜片宏观形貌等方面做了大量工作,取得了较大进展,本文对此进行综述。

## 1 双相混合导体膜的氧渗透机理

当双相膜两端存在氧浓差梯度时,高氧分压端吸附在膜表面的氧气通过电荷交换形成晶格氧,并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<sup>[6]</sup>,使用 Kröger-Vink 符号表达如下式:



其中,  $\text{O}_2$ —氧气分子;  $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ —氧空位;  $\text{O}_\text{O}^\times$ —晶格氧;  $\text{h}^\bullet$ —电子空穴。随后在低氧分压端经过式(1)逆反应脱附进入气相。同时,电子相中的电子空穴由高氧分压端向低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,促使透氧过程持续不断地进行下去。由此可知,氧渗透过程主要由氧表面交换过程和体相扩散过程组成。这两个过程何时成为氧渗透过程的控速步骤,则由膜的厚度决定<sup>[7]</sup>。

### 1.1 体相扩散控速

膜体较厚时,透氧率采用 Wagner 方程计算<sup>[8-9]</sup>:

$$J_{\text{O}_2} = \frac{RT}{16F^2L} \int_{\ln p_h}^{\ln p_l} \frac{\sigma_i \sigma_e}{\sigma_i + \sigma_e} d \ln p_{\text{O}_2} \quad (2)$$

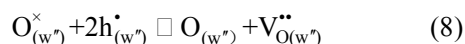
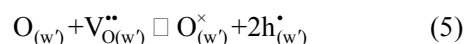
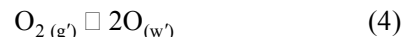
其中,  $J_{\text{O}_2}$ —透氧率;  $R$ —气体常数;  $T$ —温度;  $F$ —法拉第常数;  $L$ —膜厚;  $p_h$ —高氧分压端压强;  $p_l$ —低氧分压端压强;  $\sigma_i$ —离子电导率;  $\sigma_e$ —电子电导率。对于双相膜电子电导率远大于离子电导率,即  $\sigma_e \gg \sigma_i$ , 上式可以简化为:

$$J_{\text{O}_2} = \frac{RT}{16F^2L} \sigma_i \ln \frac{p_h}{p_l} \quad (3)$$

由上式可知,在保证双相形成连续渗流网络的前提下,应适当增大双相膜的离子电导率和氧浓差梯度,降低膜厚,以获得较大的透氧率。

### 1.2 表面交换控速

当膜体减薄到一定程度,氧离子在膜体内的迁移损耗变小,透氧过程可以分为以下几个步骤<sup>[10]</sup>:



其中,  $\text{g}'$  和  $\text{g}''$  分别代表高氧分压端和低氧分压端的气相,  $\text{w}'$  和  $\text{w}''$  分别代表高氧分压端和低氧分压端的膜表面。微量的氧气吸收和放出,氧离子和氧空位的浓度不会有明显改变,因此  $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$  和  $\text{O}_\text{O}^\times$  是常数。在膜较薄的情况下,式(4)和(5)成为透氧过程的控速步骤,其余过程则进行得非常快。根据反应平衡常数的计算可以推知透氧率的大小为:

$$J_{\text{O}_2} = \alpha[(P_{\text{O}_2}')^{1/2} - (P_{\text{O}_2}'')^{1/2}] \quad (10)$$

其中  $\alpha$  为与表面交换性能相关的参数。即当样品极薄时,透氧过程由表面交换控速,透氧率与氧分压呈 1/2 指数关系。在实际应用中,透氧率的大小还与膜表面的形貌和显微结构密切相关,例如:晶界、杂质、气孔和晶粒尺寸等因素都对透氧率的影响较大<sup>[11]</sup>。双相膜的发展和性能的改善均围绕以上因素进行。

## 2 双相混合导体膜的显微结构

### 2.1 混合导体取代金属作为电子导电相

萤石型氧化物具有较高的离子电导率、较好的机械性能和较低的热膨胀系数, 通常作为双相膜的离子导电相<sup>[12-13]</sup>。贵金属 Ag 和 Pd 由于具有较高的电子电导和催化活性, 最早作为电子导电相引入双相透氧膜中<sup>[14-15]</sup>, 但贵金属价格昂贵, 金属和陶瓷材料热膨胀系数不匹配易导致膜体开裂, 该类双相膜透氧率较低, 限制了其实际应用。随后, 金属氧化物取代了贵金属传导电子, 双相的热膨胀系数更为接近, 同时也降低了膜生产成本<sup>[16]</sup>。但纯电子导体型的金属氧化物同样只能传导电子, 阻碍了氧离子的传输, 不利于透氧率的提高。如膜厚为 0.3 mm 的  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}\text{-La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_{3-\delta}$  (SDC-LSCr) 双相膜, 在 850℃ 时透氧率仅有  $1.4 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ <sup>[17]</sup>。此外, 由于 LSCr 不具有催化活性, 不利于氧表面交换,  $\text{Zr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{0.9}\text{-LSCr}$  (YSZ-LSCr) 双相膜的透氧率仅为 YSZ-Pd 的 1/4<sup>[18]</sup>。随后, Zhu 等<sup>[19-20]</sup>研究发现混合导体能够同时传导电子和氧离子, 有利于提高双相膜的透氧率, 如图 1 所示<sup>[21]</sup>。Samson 等<sup>[22]</sup>通过实验也证明了这一观点, 他们以  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (GDC) 为离子相, 对比了电子相 Ag-CuO、 $\text{LaCoO}_3$  (LC)、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  (LSC)、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$  (LSF) 和  $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.99}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF) 和  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.97}\text{V}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCrV) 对透氧率的影响, 发现混合导体 LSC 和 LSCF 为电子相时透氧率明显高于纯电子导体。

Zhu 等<sup>[23]</sup>为获得具有高透氧率和高结构稳定性的双相膜, 对离子相和电子相材料进行了系统筛选。首先, 固体电解质 YSZ、SDC、GDC 和  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$  (LSGM) 均具有较高的离子电导率, 但 YSZ 和 LSGM 易与钙钛矿材料发生反应, 降低离子电导率;

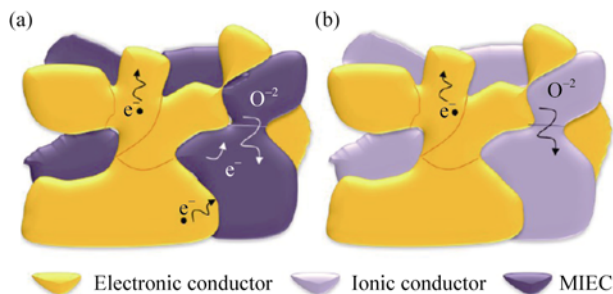


图 1 (a)氧离子-混合导体和(b)氧离子-电子导体的透氧示意图<sup>[21]</sup>

Fig. 1 Schematic illustration of oxygen transport in ionic-mixed conductor composite membrane (a) and ionic-electronic conductor composite membrane (b)<sup>[21]</sup>

对于电子相,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}(\text{Cr})\text{O}_3$  属于纯电子导体而被排除, 混合导体  $\text{Ln}_x(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$  的 Co 元素在还原气氛中不稳定,  $\text{Ba}^{2+}$  易与离子相中的 Ce 形成  $\text{BaCeO}_3$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  容易扩散进 Ce 晶格中, 因此, 综合透氧率和结构稳定性优选出  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-\delta}\text{-Ln}_{1-y}\text{Sr}_y\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln}=\text{Gd}, \text{Sm}$ ) 双相膜。950℃ 时, 膜厚 0.5 mm 的 GDC-GSF 双相膜的透氧率达到  $5.95 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , 是 GSF 单相膜的 2 倍<sup>[19-20]</sup>。此外, 对混合导体进行掺杂还可以进一步提高其结构稳定性和透氧率, 例如 SDC- $\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$  (SDC-SSAF) 的结构稳定性要比 SDC- $\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$  (SDC-SSF) 更好<sup>[23]</sup>; SDC- $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$  (SDC-SCC) 的透氧率明显高于 SDC- $\text{SmCoO}_3$  (SDC-SC), 分别为  $1.41 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  和  $0.24 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ <sup>[24]</sup>。

混合导体的选择既要考虑离子电导率的大小, 又要考虑双相之间的化学相容性。Kharton 等<sup>[25]</sup>选择离子电导率较低的  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF) 为混合导体相 ( $0.01 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), 制备的 GDC-LSCF 双相膜的透氧率仅有  $1.8 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  (807℃), 工作 20 h 后两相之间发生反应生成杂质  $\text{SrCeO}_3$ , 导致透氧率衰减了一个数量级。相比之下, Xue 等<sup>[26-27]</sup>选择了离子电导率较高的  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) 材料 ( $1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) 作为电子相与 GDC 组成双相膜, 975℃ 厚度为 0.5 mm 膜的透氧率可达  $1.56 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , 与 BSCF 单相膜相比, 透氧率及在  $\text{CO}_2$  气氛中的稳定性都有了明显改善。此外, 双相膜还有利于克服单相材料的偏析或分解。Kim 等<sup>[28]</sup>在 GDC- $\text{Sr}_{0.95}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  (GDC-SCF) 双相膜中观察到 GDC 抑制 SCF 在 800℃ 的相转变过程。Yoon 等<sup>[12]</sup>发现 GDC 的加入抑制了 BSCF 晶粒的长大。

使用高催化活性的混合导体作为电子导电相可以增大三相界面的长度, 提高透氧率。早期, Chen 等<sup>[29]</sup>发现由于 Ag 比 Au 具有更好的氧化还原反应催化活性, 因此  $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Er}_2\text{O}_3)_{0.25}\text{-Ag}$  (BE-Ag) 透氧率远高于 BE-Au。笔者使用了具有优异氧表面交换能力和氧离子体相传输能力的双钙钛矿结构  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Y}$ ) 作为电子相与 SDC 组成双相膜<sup>[30-32]</sup>, SDC- $\text{LnBCO}$  的透氧率与  $\text{Ln}^{3+}$  半径大小呈正比, 膜厚 0.6 mm 的 SDC- $\text{LaBCO}$  双相膜透氧率可达  $4.59 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。Choi 等<sup>[33]</sup>也使用了双钙钛矿  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  为电子相制备了 GDC-GBCO 双相膜, 透氧率比 GBCO 高一个数量级。由于  $\text{LnBCO}$  在  $\text{CO}_2$  气氛中比其他钙钛矿材料具有较好的稳定性, 制备出的双相膜有望应用于富氧燃烧过程<sup>[34]</sup>, 若使用 Fe 部分取代 Co 制备出 SDC- $\text{PrBaCo}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_{5+\delta}$  双相膜, 可以进一步提高其在  $\text{CO}_2$  气氛的稳定性<sup>[35]</sup>。

## 2.2 降低电子导电相比率

双相混合导体膜在保证双相形成连续渗流网络的基础上, 应尽量提高离子相所占比例, 从而提高透氧率。Kim 等<sup>[36]</sup>试图将电子相 Pt 注入多孔 YSZ 骨架中以提高 YSZ 的比例, 但 Pt 无法形成连续渗流网络导致透氧率低下。Wu 等<sup>[37]</sup>研究表明在两相晶粒尺寸相近的情况下, 双相混合导体中一相所占的体积分数为 1/3 时为渗透起始点; 在 1/3~2/3 范围内两相才为连续相。这一结论几乎适用于所有晶粒尺寸相近的双相膜, 如  $\text{Y}_{0.25}\text{Bi}_{0.75}\text{O}_{1.5}\text{-Ag(BY-Ag)}$ <sup>[37]</sup>、 $\text{Bi}_{2-x-y}\text{Y}_x\text{Sm}_y\text{O}_{3-\delta}\text{-Ag(BYS-Ag)}$ <sup>[38]</sup>、 $\text{YSZ-Pd}$ <sup>[39]</sup>、 $\text{GDC-GSF}$ <sup>[20]</sup>、 $\text{SDC-LSM}$ <sup>[40]</sup>、 $\text{SDC-LnBCO}$ <sup>[30-31]</sup>、 $\text{SDC-LSC}$ <sup>[18]</sup>、 $\text{SDC-SCC}$  和  $\text{SDC-Sm}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $\text{SDC-SCF}$ )<sup>[41]</sup> 等。近年来, 研究发现通过特殊的物理化学合成方法可以将电子相形成连续渗流网络的比例阈值进一步降低, 由此可以显著提高双相膜的透氧率。Wang 等<sup>[42]</sup>利用 BSCF 和  $\text{La}_{0.15}\text{Sr}_{0.85}\text{Ga}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$  (LSGF) 熔点的不同, 通过固相法烧结制备出 LSGF 为骨架、电子相 BSCF 分布于其晶界上的特殊结构, 大大降低了电子相的比例, 透氧率达到  $3.35 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , 是 LSGF 的 9 倍。笔者通过液相包覆法在 SDC 的表面包覆一层极薄的 PBCO<sup>[43]</sup>, 烧结后 PBCO 形成贯穿双相膜内部的纤维状连续相(图 2), 将电子相形成连续渗流网络的体积比例阈值由直接固相法的 40vol% 降低至 20vol%, 透氧率提高了 1.76 倍。

## 2.3 降低双相晶粒尺寸

双相膜中氧离子和电子的传输分别在离子相和

电子相中进行, 氧离子的表面交换主要发生在三相界面处, 因此可以通过降低双相晶粒尺寸、提高双相均匀度来减少膜体中一相被另一相隔绝的部分, 同时增加三相界面的长度以提高氧表面交换速率, 最终实现透氧率的提高<sup>[26, 44]</sup>。

烧结温度是影响双相晶粒尺寸大小的关键因素。Li 等<sup>[45]</sup>在 1400~1525 °C 范围内研究了烧结温度对 SDC-SSF 双相膜的电导率和透氧率的影响, 发现随着烧结温度的升高, SDC 晶粒尺寸由 0.5~2.0  $\mu\text{m}$  增大至 4.0~8.0  $\mu\text{m}$ , 同时根据 EDX 和阻抗谱图观察到过高的温度导致 SDC 晶粒迁移至膜表面, 双相晶粒的长大和不均匀性极大地降低了双相膜的透氧率。Zhu<sup>[46]</sup>和 Kagomiya<sup>[47]</sup>等在  $\text{GDC-La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  和  $\text{GDC-CoFe}_2\text{O}_4$  体系中也得出了相同的结论, 因此双相膜在保证致密度的前提下, 应该降低烧结温度以提高透氧率。

一步合成法是降低双相晶粒尺寸, 进而提高透氧率的有效方法。Zhu 等<sup>[44]</sup>采用四种不同路径制备了  $\text{GDC-Gd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $\text{GDC-GSF}$ ) 双相膜: 常规固相混合、GSF 粉体与 GDC 前驱体溶液混合、GDC 粉体与 GSF 前驱体溶液混合、一步合成法, 其中一步合成法所制备出的双相晶粒尺寸更小、混合更均匀, 因此透氧率更高。Luo 等<sup>[48]</sup>也对比了一步合成法和固相法制备出的  $\text{GDC-NiFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{GDC-NFO}$ ) 双相膜, 一步合成法制备出的双相晶粒尺寸更小(图 3)、透氧率更高, 1000 °C 时透氧率达  $2.23 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  (膜厚 0.5 mm), 约为固相法的 1.67 倍。由于一步合成法制备出的双相膜透氧率较高, 因此被广泛应用于

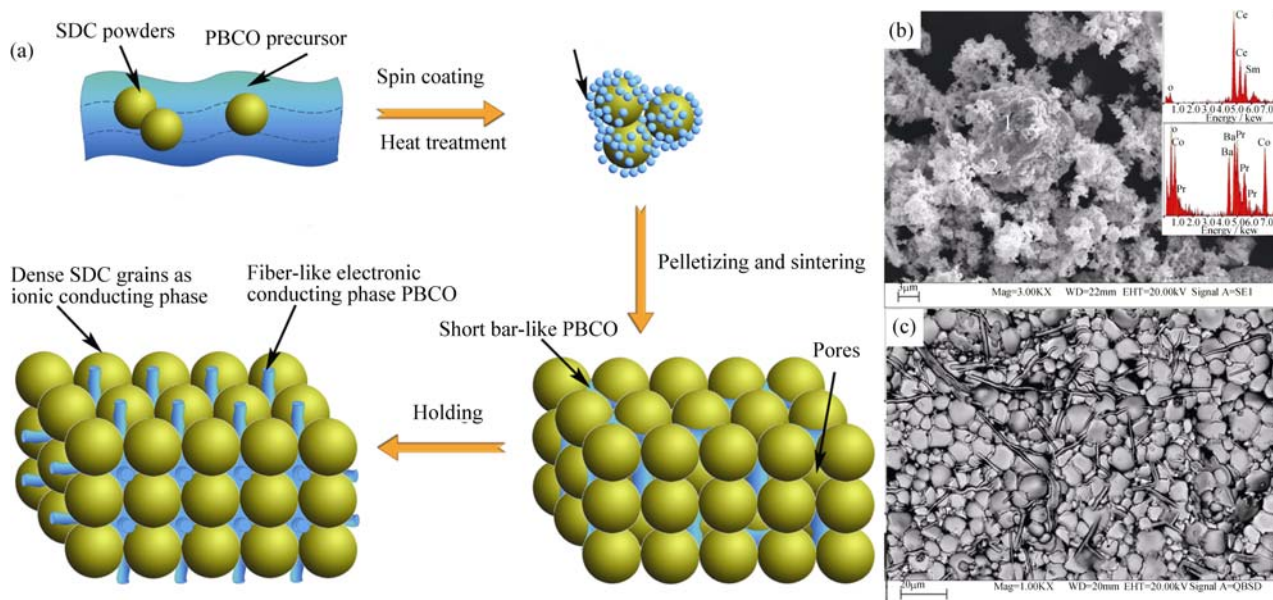


图 2 (a) 包覆法制备 SDC-PBCO 双相膜示意图, (b) SDC@PBCO 粉体的 SEM 和 EDX 图谱和 (c) 双相膜的 BSEM 图谱<sup>[43]</sup>  
Fig. 2 (a) Schematic illustration of the synthesis of SDC-PBCO membrane via coating strategy, (b) SEM image and EDX spectra of SDC@PBCO powders, and (c) BSEM image of the membrane surface<sup>[43]</sup>



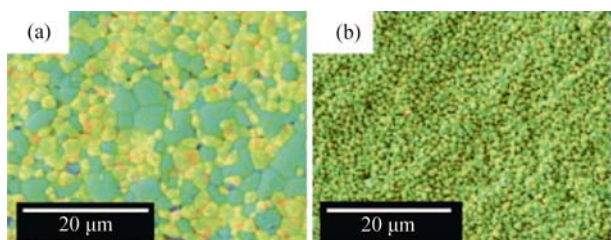


图 3 (a) 固相法和(b)一步合成法制备的 GDC-NFO 双相膜的 EDXS 照片<sup>[48]</sup>

Fig. 3 EDXS images of GDC-NFO dual-phase membranes prepared by (a) solid state method and (b) one-pot method<sup>[48]</sup>

$\text{Ce}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}\text{-Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_{4-\delta}$  (CPO-MCO)<sup>[49]</sup>、BY-Ag<sup>[50]</sup>、SDC-SSAF<sup>[51-53]</sup> 和 SDC-SCC<sup>[19]</sup>等双相膜的制备, 但 GDC-GSF 中存在阳离子扩散; CPO-MCO 中产生了  $\text{MnO}_2$  和  $(\text{MnCo})(\text{MnCo})_2\text{O}_{4-\delta}$  杂质。因此应尽量选用晶体结构差异较大的双相材料阻隔离子迁移, 避免离子的扩散和杂质的生成, 同时在较低的温度下烧结, 防止晶粒长大。

### 3 双相混合导体膜的宏观结构

#### 3.1 不对称膜

由 Wagner 方程可知, 将膜体减薄有利于获得较高的透氧率, 但膜体过薄会导致机械强度降低, 给膜的封装和测试带来一定困难。不对称膜可以利用致密层提供机械强度, 而多孔层提供透氧路径。目前不对称膜的制备方法有化学气相沉积法<sup>[54-55]</sup>、共压法<sup>[56-57]</sup>、涂覆法<sup>[24, 58-59]</sup>、浸渍法<sup>[57, 60]</sup>和侵蚀法<sup>[61-62]</sup>等。由于无机膜的成分较为复杂, 化学气相沉积难以达到精确控制; 共压法制备的多孔层和膜体热匹配较差; 浸渍法在热处理后难以实现致密化, 易形成孔隙和裂缝<sup>[61-62]</sup>。侵蚀法是一种简易的不对称双相膜的制备方法, Li 等<sup>[61-62]</sup>将 SDC-SSF 双相膜一端使用胶带密封, 随后置于盐酸中将 SSF 相侵蚀留下 SDC 多孔层, 如图 4 所示, 通过控制腐蚀时间可以实现对 SDC 多孔层厚度的调控。这一方法避免了常规共压法带来的多孔层和致密层收缩率不一致的问题, 有利于透氧率的提高。表面负载催化剂 LSC 后,  $950^\circ\text{C}$  时致密层厚度为  $160\ \mu\text{m}$  的不对称膜的透氧率可达到  $8.06 \times 10^{-7}\ \text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ , 满足大于  $7.44 \times 10^{-7}\ \text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  的实际应用要求。

相转化法能够制备出具有指状孔隙的不对称膜, 有利于气体在多孔层之间的扩散。相转化过程是将聚合物先溶解于溶剂中, 随后浸入凝固浴中, 当溶剂和非溶剂进行界面扩散到达一定程度后由于热力

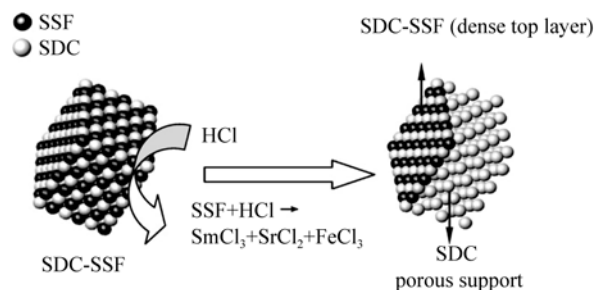


图 4 化学侵蚀法制备不对称膜的示意图<sup>[61]</sup>

Fig. 4 Schematic illustration of the preparation of asymmetric dual-phase membrane via chemical erosion method<sup>[61]</sup>

学不稳定将导致相分离, 凝聚固化形成具有致密层和指状多孔层的不对称膜。He 等<sup>[63]</sup>对比了相转化流延和添加石墨为造孔剂流延制备的 YSZ-LSM 不对称膜的形貌(图 5)和透氧率, 多孔层和致密层厚度分别为  $0.85\ \text{mm}$  和  $0.15\ \text{mm}$ 。指状多孔层由于孔径较大且方向与氧渗透过程平行, 极大地降低了气体输运阻力, 因此透氧率显著高于添加造孔剂流延制备的不对称膜(分别为  $1.90 \times 10^{-7}$  和  $3.31 \times 10^{-8}\ \text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ )。该课题组还使用相转化法制备了 SDC-LSCF<sup>[64]</sup>和 YSZ-LSCrF 不对称膜<sup>[65-66]</sup>, 均取得了较高的透氧率。

不对称膜具有较大的表面积, 进一步在其表面负载催化剂可以提高氧表面交换, 增大透氧率,

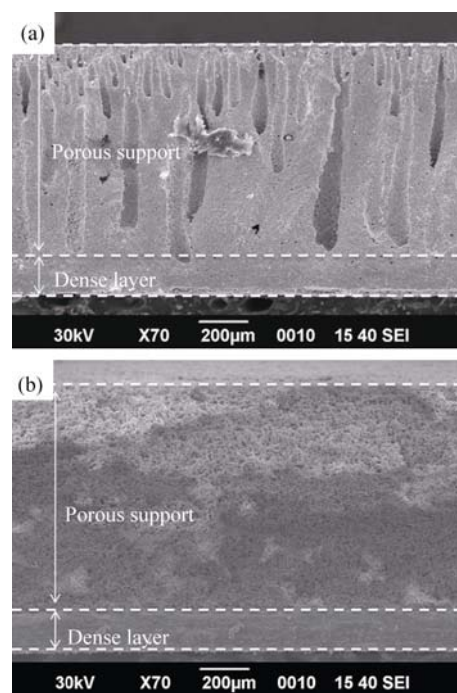


图 5 相转化流延(a)和添加造孔剂流延(b)制备的 YSZ-LSM 不对称膜的 SEM 照片<sup>[63]</sup>

Fig. 5 SEM images of YSZ-LSM asymmetric dual-phase membranes prepared by (a) phase-inversion tape-casting and (b) tape-casting with pore former addition<sup>[63]</sup>

Shao 等<sup>[67]</sup>在 GDC-LSCF 不对称膜的指状多孔层表面负载催化剂 Pt, 透氧率由  $1.56 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  提升至  $2.83 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。此外, 有些多孔材料本身具有良好的催化性能, 有助于透氧率的提高。双钙钛矿结构 PBCO 具有优异的氧表面交换能力<sup>[68]</sup>, 笔者使用 SDC-PBCO 多孔层对 SDC-PBCO 双相膜进行了表面修饰<sup>[58]</sup>,  $940^\circ\text{C}$  时不对称膜的透氧率提高了 26%。Joo 等<sup>[69-70]</sup>发现 GDC-LSC 修饰的 GDC-LSCF 双相膜的透氧率提高了 3 倍。Cao 等<sup>[57]</sup>也发现 SSC 修饰的 SDC-SSAF 双相膜透氧率增大了 340%, 高达  $2.90 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

此外, 不对称膜增加了氧表面交换, 缩短了达到氧渗透稳态的时间。Zhu 等<sup>[59]</sup>在 SDC-SSF 表面修饰了 LSC 多孔层, 对比了空白膜、高氧分压端、低氧分压端以及两端分别修饰多孔层时, 透氧率达到平衡的时间分别为 40、18、8 和 0 h, 同时后者的透氧率最高、活化能最低。Li 等<sup>[24]</sup>在 SDC-SCC 表面修饰了  $10 \mu\text{m}$  的 SDC-SCC 多孔层。由于该多孔层的催化活性不足, 透氧率虽然有所提高, 但仍需要较长的时间达到氧渗透稳态。总之, 多孔层应选择具有高催化活性、与基体结合良好的材料, 同时在制备多孔层时应注意多孔层的构造和状态, 以保证孔内的氧气输运。

### 3.2 管状膜

片状膜的表面积有限, 相比之下制备管状膜是一种提高膜表面积的有效方法。管状膜的长度通常可达 3~4 m, 直径 6~25 mm。与片状膜相比, 管状膜更容易实现大规模生产, 高温密封更容易<sup>[54]</sup>。但是管状膜的制备条件困难、设备投资高、膜管壁较厚, 不足以大幅度提高透氧率<sup>[71]</sup>。Wang 等<sup>[72]</sup>通过冷等静压法制成膜厚为 1.1 mm 的 SDC-LSCr 管状膜, 膜表面对不同气氛的催化活性不同,  $950^\circ\text{C}$  以 CO 为吹扫气时, 透氧率为  $8.6 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , 是  $\text{H}_2$  和  $\text{CH}_4$  为吹扫气的 2 倍。该管状膜在  $\text{H}_2$ 、CO 和  $\text{CH}_4$  气氛中均具有优异的化学稳定性, 可以稳定工作 1000 h 不泄露。由于 LSCr 比 SDC 具有更高的化学稳定性, 如果使用 YSZ 替代 SDC 可以获得稳定性更佳的双相膜。

不对称管状膜结合了不对称膜和管状膜的优势, 有利于获得较高的透氧率。Luo 等<sup>[73]</sup>以石墨为造孔剂, 通过浇注成型制备了 LSCF-YSZ 多孔支撑体, 随后采用浸渍法制备了致密层厚度为  $100 \mu\text{m}$  的不对称管状膜。多孔层的孔隙率、孔径及分布、孔的曲折因子以及厚度等因素对氧气的输运和渗透过程都有极大的影响。当多孔层孔隙度达到 47%, 制备

的管状膜在  $950^\circ\text{C}$  时透氧率为  $1.17 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , 但氧渗透层的致密度仍有待提高。

### 3.3 中空纤维膜

虽然管式膜可以比较容易解决膜的密封问题, 获得比片状膜更大的膜面积, 但仍不能从根本上解决单位体积内膜面积不足和膜体较厚的问题。中空纤维膜最早应用于高分子膜, 具有直径小(1~2 mm)、比表面积大、壁薄、装填密度大( $1000 \sim 2000 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ )、制备成本低和机械强度大等优点, 成为目前的研究热点<sup>[74-75]</sup>。现今, LSCF<sup>[76]</sup>、BSCF<sup>[77]</sup>和  $\text{BaCo}_x\text{Zr}_y\text{Fe}_z\text{O}_{3-\delta}$  ( $x+y+z=1.0$ )<sup>[78]</sup>等单相中空纤维膜已被广泛开发, 与片状膜和管状膜相比其透氧率有了显著提高。然而制约单相膜的主要问题是长期稳定性, 因此将高稳定性的双相膜制备成中空纤维膜才能满足实际应用尤其是膜反应器的应用。Li 等<sup>[79]</sup>在 YSZ 和 LSM 粉体中加入 3.89wt% 的聚醚砜、0.04wt% 的聚乙烯比咯烷酮和 22wt% 的 N-甲基-2-吡咯烷酮, 混合均匀后通过相转化法得到 YSZ-LSM 中空纤维膜。长度 57 mm, 外径 1.64 mm, 厚度 0.16 mm 的 YSZ-LSM 中空纤维膜的透氧率为  $2.1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , 相比之下, 长度 20.52 mm, 外径 8.32 mm, 厚度 1.18 mm 的 YSZ-LSM 管状膜的透氧率仅有  $2.7 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。此外, Li 等<sup>[80]</sup>还使用离子电导率更高的 SDC 取代 YSZ 制备了 SDC-LSM 中空纤维膜, 外径和膜厚分别为 1.72 和 0.30 mm, 如图 6 所示。 $950^\circ\text{C}$  时透氧率可达  $3.2 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。通过理论计算可知, 使用长度为 50 cm 的中空纤维膜组装后, 当表面积达到  $1000 \text{ m}^2$  时, 日产纯氧量可以达到 1 吨。

然而 LSM 作为传统的燃料电池阴极材料只能在氧化气氛中工作<sup>[81]</sup>, 因此不适用于膜反应器条件。相比之下 LSCrF 在还原气氛下具有优异的稳定性, 可以分别与 SDC<sup>[82]</sup>和 YSZ<sup>[83]</sup>复合制成中空纤维膜。长 4.46 cm 的 YSZ-LSCrF 中空纤维膜  $950^\circ\text{C}$  采用纯 CO 吹扫时, 测得透氧率高达  $2.6 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , 持续工作 500 h 透氧率没有明显衰减。在 YSZ-LSCrF 中空纤维膜的指状多孔层表面负载纳米 SDC 可以进一步增大三相界面长度, 负载后透氧率提高了 113%<sup>[84]</sup>。同时, 还可以在膜内部负载 Ru 和 Ni 催化剂后用作 POM 反应器。此外,  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CrO}_{3-\delta}$  (LCC) 也是一种常用的 SOFC 连接体材料, 在氧化气氛和还原气氛中都具有良好的结构稳定性, 因此可以用作电子相与 SDC 组成双相膜。 $950^\circ\text{C}$  时, 0.2 mm 厚的 SDC-LCC 中空纤维膜的透氧率为  $2.3 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ <sup>[85]</sup>, 相同实验条件下 1 mm 厚的 SDC-LCC 片状膜的透氧率仅为  $8.5 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ <sup>[86]</sup>。

图 6 SDC-LSM 中空纤维膜的(a)截面图、(b)内表面和(c)外表面的 SEM 照片<sup>[80]</sup>

Fig. 6 SEM images of SDC-LSM hollow fiber

(a) Top view; (b) Inner wall; (c) Outer wall<sup>[80]</sup>

## 4 结束语

双相混合导体膜高温下具有氧离子和电子混合导电能力,在纯氧制备、新能源器件开发、化石燃料的利用和温室气体的减排等方面引起了革命性的变化,具有广阔的应用前景。由于双相混合导体膜的氧空位浓度普遍较低,并需要一定量的电子导电相形成渗流网络,导致双相膜的透氧率较低。可以采用混合导体作为电子导电相、降低电子相体积比和减小双相晶粒尺寸等方法来提高离子电导率和离子相所占比例。另外,在膜的设计上采用不对称膜、管状膜和中空纤维膜取代传统片状膜,可以有效地降低膜厚、增大膜的比表面积,进而提高透氧率。尤其是中空纤维膜,具有比表面积大、壁薄、装填密度大等优点,可以支持膜反应器的实际应用,展现出诱人的商业前景。

双相混合导体膜可以朝着以下几个方面发展:(1)针对不同使用气氛,设计新型双相混合导体膜体系,提高其在高氧分压及还原性气氛中的长期稳定性,如针对  $\text{CO}_2$  气氛开发无 Co 体系<sup>[87-89]</sup>;(2)通过负载催化剂以提高膜表面交换能力;(3)膜的结构仍需继续改良,如制备双层中空纤维膜<sup>[90-91]</sup>、三层复合膜等进一步将氧渗透和抗还原在不同的膜层中进行<sup>[92]</sup>;(4)降低膜生产成本。总之,研究具有高结构稳定和高透氧率的双相混合导体膜将对含氢燃料的清洁开发利用、富氧燃烧过程和燃料电池技术的工业应用产生重要影响。

## 参考文献:

[1] PENA-MARTINEZ J, MARRERO-LOPEZ D, RUIZ-MORALES J C, *et al.* On  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0.1-0.9$ ) oxides as cathode materials for  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$  based IT-SOFCs. *Int. J.*

*Hydrogen Energy*, 2009, **34**(23): 9486-9495.

- [2] TERAOKA Y, ZHUANG H M, FURUKAWA S, *et al.* Oxygen permeation through perovskite-type oxides. *Chem. Lett.*, 1985, **14**: 1743-1746.
- [3] TAI L W, NASRALLAH M M, ANDERSON H U, *et al.* Structure and electrical properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ . II. The system  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ . *Solid State Ionics*, 1995, **76**(3/4): 273-283.
- [4] 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**(1/4): 201-212.
- [5] KRUIDHOF H, BOUWMEESTER H J M, DOOM R H E V, *et al.* Influence of order-disorder transitions on oxygen permeability through selected nonstoichiometric perovskite-type oxides. *Solid State Ionics*, 1993, **63-65**: 816-822.
- [6] CHEN C S, LIU W, XIE S, *et al.* A novel intermediate-temperature oxygen-permeable membrane based on the high- $T_c$  superconductor  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ . *Adv. Mater.*, 2000, **12**(15): 1132-1134.
- [7] THOROGOOD R M, SRINIVASAN R, YEE T F, *et al.* Composite Mixed Conductor Membranes for Producing Oxygen. United States Patent, 5240480. 1993.
- [8] WAGNER C, SCHOTTKY W. Theory of arranged mixed phases. *Z. Physik. Chem. B*, 1930, **11**(1): 163-210.
- [9] KOBAYASHI K, NISHIOKA M, SATO K, *et al.* Synthesis and oxygen permeation properties of 75mol%  $\text{Ce}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ -25mol%  $\text{Nd}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$  composite. *J. Solid. State. Electrochem.*, 2006, **10**(8): 629-634.
- [10] DOU S, MASSON C R, PACEY P D. Mechanism of oxygen permeation through lime-stabilized zirconia. *J. Electrochem. Soc.*, 1985, **132**(8): 1843-1849.
- [11] ZHU X F, LIU H Y, CONG Y, *et al.* Permeation model and experimental investigation of mixed conducting membranes. *AIChE J.*, 2012, **58**(6): 1744-1754.
- [12] YOON J S, YOON M Y, LEE E J, *et al.* Influence of  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  particles on microstructure and oxygen permeability of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  composite membrane. *Solid State Ionics*, 2010,

- 181(29-30):** 1387–1393.
- [13] LIA S G, JIN W Q, XU N P, *et al.* Mechanical strength, and oxygen and electronic transport properties of  $\text{SrCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ -YSZ membranes. *J. Membr. Sci.*, 2001, **186(2)**: 195–204.
- [14] MAZANEC T J, CABLE T L, FRYE J G. Electrocatalytic cells for chemical reaction. *Solid State Ionics*, 1992, **53–56**: 111–118.
- [15] CHEN C S, BURGGRAAF A J. Stabilized bismuth oxide-noble metal mixed conducting composites as high temperature oxygen separation membranes. *J. Appl. Electrochem.*, 1999, **29(3)**: 355–360.
- [16] NITHYANANTHAM T, BISWAS S, NAGENDRA N, *et al.* Studies on mechanical behavior of LSFT-CGO dual-phase membranes at elevated temperatures in ambient air and slightly reducing environments. *Ceram. Int.*, 2014, **40(6)**: 7783–7790.
- [17] YI J X, ZUO Y B, 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. Membr. Sci.*, 2006, **280(1/2)**: 849–855.
- [18] 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(8)**: 625–628.
- [19] ZHU X F, YANG W S. Mixed conductor oxygen permeable membrane reactors. *Chin J. Catal.*, 2009, **30(8)**: 801–816.
- [20] ZHU X F, YANG W S. Composite membrane based on ionic conductor and mixed conductor for oxygen permeation. *AIChE J.*, 2008, **54(3)**: 665–672.
- [21] BALAGUER M, FAYOS-GARCIA J, SOLIS C, *et al.* Fast oxygen separation through  $\text{SO}_2$ - and  $\text{CO}_2$ -stable dual-phase membrane based on  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ - $\text{Ce}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ . *Chem. Mater.*, 2013, **25(24)**: 4986–4993.
- [22] SAMSON A J, SOGAARD M, HENDRIKSEN P V. (Ce, Gd) $\text{O}_{2-\delta}$ -based dual phase membranes for oxygen separation. *J. Membr. Sci.*, 2014, **470**: 178–188.
- [23] ZHU X F, LI M R, LIU H Y. Design and experimental investigation of oxide ceramic dual-phase membranes. *J. Membr. Sci.*, 2012, **394–395**: 120–130.
- [24] LI H B, LIU Y, ZHU X F, *et al.* Oxygen permeation through Ca-contained dual-phase membranes for oxyfuel  $\text{CO}_2$  capture. *Sep. Purif. Technol.*, 2013, **114**: 31–37.
- [25] KHARTON V V, KOVALEVSKY A V, VISKUP A P, *et al.* Oxygen transport in  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ -based composite membranes. *Solid State Ionics*, 2003, **160(3-4)**: 247–258.
- [26] XUE J, ZHENG Q, WEI Y Y, *et al.* Dual phase composite oxide of  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ - $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  with excellent oxygen permeation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, **51(12)**: 4703–4709.
- [27] XUE J, LIAO Q, WEI Y Y, *et al.* A  $\text{CO}_2$ -tolerance oxygen permeable  $60\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ - $40\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  dual phase membrane. *J. Membr. Sci.*, 2013, **443**: 124–130.
- [28] KIM S K, SHIN M J, RUFNER J, *et al.*  $\text{Sr}_{0.95}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  dual-phase membrane: oxygen permeability, phase stability, and chemical compatibility. *J. Membr. Sci.*, 2014, **462**: 153–159.
- [29] CHEN C S, KRUIDHOF H, BOUWMEESTER H J M, *et al.* Oxygen permeation through oxygen ion oxide-noble metal dual phase composites. *Solid State Ionics*, 1996, **86–88(1)**: 569–572.
- [30] CHEN T, ZHAO H L, XU N S, *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. Membr. Sci.*, 2011, **370(1/2)**: 158–165.
- [31] CHEN T, ZHAO H L, XIE Z X, *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. Hydrogen Energy*, 2012, **37(6)**: 5277–5285.
- [32] CHEN T, ZHAO H L, XIE Z X, *et al.* Oxygen permeability of  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ - $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  (Ln=La, Nd, Sm, and Y) dual-phase ceramic membranes. *Ionics*, 2015, **21(6)**: 1683–1692.
- [33] 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(37/38)**: 1680–1684.
- [34] LUO L F, CHENG H W, LI G S, *et al.* Oxygen permeability and  $\text{CO}_2$ -tolerance of  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ - $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  dual-phase membranes. *J. Energy Chem.*, 2015, **24(1)**: 15–22.
- [35] JIANG B, CHENG H W, LUO L F, *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(12)**: 1174–1180.
- [36] KIM J, LIN Y S. Palladium-modified yttria-stabilized zirconia membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000, **39(6)**: 2124–2126.
- [37] WU Z L, LIU M L. Modelling of ambipolar transport properties of composite mixed ionic-electronic conductors. *Solid State Ionics*, 1996, **93(1/2)**: 65–84.
- [38] KIM J, LIN Y S. Synthesis and oxygen permeation properties of ceramic-metal dual-phase membranes. *J. Membr. Sci.*, 2000, **167(1)**: 123–133.
- [39] CHEN C S, BOUKAMP B A, BOUWMEESTER H J M, *et al.* Microstructural development, electrical properties and oxygen permeation of zirconia-palladium composites. *Solid State Ionics*, 1995, **76(1/2)**: 23–28.
- [40] KHARTON V V, KOVALEVSKY A V, VISKUP A P, *et al.* Oxygen permeability of  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ - $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$  composite. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, **147(7)**: 2814–2821.
- [41] LI H B, ZHU X F, LIU Y, *et al.* Comparative investigation of dual-phase membranes containing cobalt and iron-based mixed conducting perovskite for oxygen permeation. *J. Membr. Sci.*, 2014, **462**: 170–177.
- [42] WANG H H, YANG W S, Cong Y, *et al.* Structure and oxygen permeability of a dual-phase membrane. *J. Membr. Sci.* 2003, **224(1/2)**: 107–115.
- [43] CHEN T, ZHAO H L, XIE Z X, *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.
- [44] ZHU X F, WANG H H, YANG W S. Relationship between homogeneity and oxygen permeability of composite membranes. *J. Membr. Sci.*, 2008, **309**(1/2): 120–127.
- [45] LI Q M, ZHU X F, HE Y F, *et al.* Effects of sintering temperature on properties of dual-phase oxygen permeable membranes. *J. Membr. Sci.*, 2011, **367**(1/2): 134–140.
- [46] ZHU T L, YANG Z B, HAN M F. 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**(10): 954–958.
- [47] KAGOMIYA I, IJIMA 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. Membr. Sci.*, 2006, **286**(1/2): 180–184.
- [48] LUO H X, EFIMOV K, JIANG H Q, *et al.*  $\text{CO}_2$ -stable and cobalt-free dual-phase membrane for oxygen separation. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**(3): 759–763.
- [49] LUO H X, JIANG H Q, KLANDE T, *et al.* Rapid glycine-nitrate combustion synthesis of the  $\text{CO}_2$ -stable dual phase membrane  $40\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_{4-\delta}$ – $60\text{Ce}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  for  $\text{CO}_2$  capture via an oxy-fuel process. *J. Membr. Sci.*, 2012, **423–424**: 450–458.
- [50] 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 Ionics*, 2004, **175**(1-4): 405–408.
- [51] ZHU X F, LI Q M, HE Y F, *et al.* Oxygen permeation and partial oxidation of methane in dual-phase membrane reactors. *J. Membr. Sci.*, 2010, **360**(1/2): 454–460.
- [52] ZHU X F, LI Q M, CONG Y, *et al.* Syngas generation in a membrane reactor with a highly stable ceramic composite membrane. *Catal. Commun.*, 2008, **10**(3): 309–312.
- [53] ZHU X F, LIU Y, CONG Y, *et al.*  $\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{1.925}$ – $\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$  dual-phase membranes: One-pot synthesis and stability in a  $\text{CO}_2$  atmosphere. *Solid State Ionics*, 2013, **253**: 57–63.
- [54] LIU Z K, ZHANG G R, DONG X L, *et al.* Fabrication of asymmetric tubular mixed-conducting dense membranes by a combined spin-spraying and co-sintering process. *J. Membr. Sci.*, 2012, **415–416**: 313–319.
- [55] ABRUTIS A, BARTASYTE A, GARCIA G, *et al.* Metal-organic chemical vapour deposition of mixed-conducting perovskite oxide layers on monocrystalline and porous ceramic substrates. *Thin Solid Films*, 2004, **449**(1/2): 94–99.
- [56] CHANG X F, ZHANG C, JIN W Q, *et al.* Match of thermal performances between the membrane and the support for supported dense mixed-conducting membranes. *J. Membr. Sci.*, 2006, **285**(1/2): 232–238.
- [57] CAO Z W, ZHU X F, LI W P, *et al.* Asymmetric dual-phase membranes prepared via tape-casting and co-lamination for oxygen permeation. *Mater. Lett.*, 2015, **147**: 88–91.
- [58] CHEN T, ZHAO H L, XIE Z X, *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. Hydrogen Energy*, 2012, **37**(24): 19133–19137.
- [59] ZHU X F, LIU H Y, LI Q M, *et al.* Unsteady-state permeation and surface exchange of dual-phase membranes. *Solid State Ionics*, 2011, **185**(1): 27–31.
- [60] KOZHUKHAROV V, MACHKOVA M, BRASHKOVA N, *et al.* Sol-Gel route and characterization of supported perovskites for membrane application. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2003, **26**(1/2/3): 753–757.
- [61] LI Q M, ZHU X F, YANG W S. Single-step fabrication of asymmetric dual-phase composite membranes for oxygen separation. *J. Membr. Sci.*, 2008, **325**(1): 11–15.
- [62] LI Q M, LI F. Preparation of self-supported dual-phase oxygen permeation membranes via chemical etching method. *Mater. Res. Bull.*, 2013, **48**(3): 1160–1165.
- [63] HE W, HUANG H, GAO J F, *et al.* Phase-inversion tape casting and oxygen permeation properties of supported ceramic membranes. *J. Membr. Sci.*, 2014, **452**: 294–299.
- [64] HUANG H, CHENG S Y, GAO J F, *et al.* Phase-inversion tape-casting preparation and significant performance enhancement of  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ – $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  dual-phase asymmetric membrane for oxygen separation. *Mater. Lett.*, 2014, **137**: 245–248.
- [65] FANG W, GAO J F, CHEN C S.  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF)– $\text{Zr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (YSZ) based multilayer membrane for  $\text{CO}_2$  decomposition. *Ceram. Int.*, 2013, **39**(6): 7269–7272.
- [66] FANG W, ZHANG Y, GAO J F, *et al.* Oxygen permeability of asymmetric membrane of functional  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCrF)– $\text{Zr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (YSZ) supported on porous YSZ. *Ceram. Int.*, 2014, **40**(1): 799–803.
- [67] SHAO X, DONG D H, PARKINSON G, *et al.* Improvement of oxygen permeation through microchanneled ceramic membranes. *J. Membr. Sci.*, 2014, **454**: 444–450.
- [68] WANG Y F, HAO H S, JIA J F, *et al.* Improving the oxygen permeability of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  membranes by a surface-coating layer of  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ . *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2008, **28**(16): 3125–3130.
- [69] JOO J H, PARK G S, YOO C Y, *et al.* Contribution of the surface exchange kinetics to the oxygen transport properties in  $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ – $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  dual-phase membrane. *Solid State Ionics*, 2013, **253**: 64–69.
- [70] 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**(15): 4387–4394.
- [71] SUM M, CHEN X W, HONG L. Influence of the interfacial phase on the structural integrity and oxygen permeability of a dual-phase membrane. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**(18): 9067–9074.
- [72] WANG B, YI J X, WINNUST 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. Membr. Sci.*, 2006, **286**(1/2): 22–25.
- [73] LUO Y L, GAO J F. Preparation of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{1.92}$  asymmetric ceramic oxygen-permeable membrane by gelcasting. *Chin. J. Spectrosc. Lab.*, 2012, **29**(4): 2346–2350.
- [74] WANG H H, WERTH S, SCHIESTEL T, *et al.* Perovskite hollow-fiber membranes for the production of oxygen-enriched air. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**(42): 6906–6909.
- [75] CHEN X Z, YU L H, LIU Q S, *et al.* Preparation and application of perovskite hollow fiber oxygen permeable membrane. *J. Inorg. Mater.*, 2008, **23**(6): 1216–1220.
- [76] THURSFIELD A, METCALFE I S. Methane oxidation in a mixed ionic-electronic conducting ceramic hollow fibre reactor module. *J. Solid State Electrochem.*, 2006, **10**(8): 604–616.
- [77] LIU S, LIU M, SHAO Z, *et al.* From chelating precursor to perovskite oxides and hollow fiber membranes. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, **90**(1): 84–91.
- [78] JIANG H Q, WANG H H, WERTH S, *et al.* Simultaneous production of hydrogen and synthesis gas by combining water splitting with partial oxidation of methane in a hollow-fiber membrane reactor. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**(48): 9341–9344.
- [79] 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. Membr. Sci.*, 2009, **340**(1/2): 266–271.
- [80] 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**(12): 5789–5793.
- [81] GEFFROY P M, FOULETIER J, RICHET N, *et al.* Rational selection of MIEC materials in energy production processes. *Chem. Eng. Sci.*, 2013, **87**: 408–433.
- [82] LIU T, HE W, HUANG H, *et al.*  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ - $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  dual-phase hollow fiber membranes operated under different gradients. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, **53**(14): 6131–6136.
- [83] LIU J J, LIU T, WANG W D, *et al.*  $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{1.92}$ - $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  dual-phase composite hollow fiber membrane targeting chemical reactor applications. *J. Membr. Sci.*, 2012, **389**: 435–440.
- [84] 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. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**(19): 9454–9460.
- [85] TIAN T F, LI W, LIU T, *et al.* Preparation and oxygen permeability of  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ - $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CrO}_{3-\delta}$  dual-phase composite hollow fiber membrane. *Solid State Ionics*, 2012, 225: 690–694.
- [86] FANG S M, CHEN C S, WINNUST L. Effect of microstructure and catalyst coating on the oxygen permeability of a novel  $\text{CO}_2$ -resistant composite membrane. *Solid State Ionics*, 2011, **190**(1): 46–52.
- [87] WANG Z T, SUN W P, ZHU Z W, *et al.* A novel cobalt-free,  $\text{CO}_2$ -stable, and reduction-tolerant dual-phase oxygen-permeable membrane. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**(21): 11038–11043.
- [88] LUO H X, JIANG H Q, 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**(11): 2148–2154.
- [89] LUO H X, JIANG H Q, EFIMOV K, *et al.*  $\text{CO}_2$ -tolerant oxygen-permeable  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  dual phase membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, **50**(23): 13508–13517.
- [90] DONG X L, JIN W Q. Mixed conducting ceramic membranes for high efficiency power generation with  $\text{CO}_2$  capture. *Curr. Opin. Chem. Eng.*, 2012, **1**(2): 163–170.
- [91] OTHMAN N H, WU Z T, LI K.  $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.3}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -based ceramic hollow fibre membranes for oxygen separation and chemical reactions. *J. Membr. Sci.*, 2013, **432**: 58–65.
- [92] ZHANG K, ZHANG G R, LIU Z K, *et al.* Enhanced stability of membrane reactor for thermal decomposition of  $\text{CO}_2$  via porous-dense-porous triple-layer composite membrane. *J. Membr. Sci.*, 2014, **471**: 9–15.