

BCYF_{0.10}-YDC/BCYF_{0.10}-Ni 双层致密中空纤维陶瓷透氢膜的控制合成

邵宝磊¹, 吴 爽¹, 孟 波¹, 王晓斌¹, 孟秀霞¹, 张津津¹, 刘少敏²

(1. 山东理工大学化学化工学院, 山东 淄博 255000; 2. 北京化工大学化工学院, 北京 100029)

摘 要: 采用溶胶-凝胶法制备 Ba_{0.95}Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}F_{0.10}(BCYF_{0.10})和 Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2-δ}(YDC)陶瓷粉体。通过调节内、外层纺丝液中陶瓷粉体含量, 调控中空纤维膜的致密层厚度、2 层之间的结合状态及抗折强度, 进而实现 BCYF_{0.10}-YDC/BCYF_{0.10}-Ni 双层非对称致密中空纤维陶瓷膜的共纺丝-共烧结可控合成。当内、外层纺丝液中陶瓷粉体的含量分别为 65.7%(质量分数)和 44.4%条件下并于 1600 °C 烧结 5 h, 中空纤维膜致密外层厚度仅为 14.5 μm, 且层间结合紧密, 抗折强度达到 168.5 MPa。在 900 °C、管程进料气为 100 mL·min⁻¹ 的 50%(体积分数) H₂/He、吹扫气速率为 100 mL·min⁻¹ N₂ 时, 中空纤维膜的氢渗透速率达 0.54 mL·min⁻¹·cm⁻²。

关键词: 双层中空纤维膜; 钙钛矿型氧化物; 氧化铈; 共纺丝-共烧结

中图分类号: O613.4; O614.2; O614.3 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)09-2397-09

网络出版时间: 2022-08-12



Synthesis of BCYF_{0.10}-YDC/BCYF_{0.10}-Ni Double Layer Dense Hollow Fiber Ceramic Membranes for Hydrogen Separation

SHAO Baolei¹, WU Shuang¹, MENG Bo¹, WANG Xiaobin¹, MENG Xiuxia¹, ZHANG Jinjin¹, LIU Shaomin²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255000, Shandong, China;

2. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The membrane materials of Ba_{0.95}Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}F_{0.10}(BCYF_{0.10}) and Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2-δ}(YDC) ceramic powders were prepared by a sol-gel method. BCYF_{0.10}-YDC/BCYF_{0.10}-Ni double-layered asymmetric dense hollow fiber ceramic membrane was synthesized via co-spinning and co-sintering. The effects of spinning mixture composition and sintering temperature on the structure of hollow fiber membrane were investigated. The thickness of the dense layer, the interface between the two layers and the bending strength of the resultant hollow fiber membranes can be tuned by adjusting the ceramic powder loading in the inner and outer spinning solution. The thickness of the dense outer layer of the membrane is only 14.5 μm when the contents of ceramic powder in the inner and outer spinning solution are 65.7% and 44.4%, respectively. The two layers can be integrated well with the measured bending strength of 168.5 MPa. The prepared hollow fiber membranes were tested for hydrogen separation. At 900 °C, when the feed gas (50% H₂+50% He) and the sweep gas (N₂) are controlled at 100 and 100 mL·min⁻¹, respectively, the hydrogen permeation flux of hollow fiber membrane is 0.54 mL·min⁻¹·cm⁻².

Keywords: double-layer hollow fiber membrane; perovskite-type oxide; cerium oxide; co-spinning and co-sintering

氢气作为清洁能源备受关注, 完全燃烧产物只有水, 且燃烧热值是汽油燃烧的 3 倍, 具有经济性、

环保性、可再生性等优势, 被誉为最有前途的化石替代能源之一^[1]。氢气更是合成氨、甲醇和人造石

收稿日期: 2022-01-05。 修订日期: 2022-03-04。

基金项目: 国家自然科学基金(21776166, 21476131); 山东省高等学校
青创科技支持计划(2019KJC030)。

第一作者: 邵宝磊(1996—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 孟 波(1963—), 女, 教授。

王晓斌(1980—), 男, 副教授。

Received date: 2022-01-05. Revised date: 2022-03-04.

First author: SHAO Baolei (1996—), male, Master candidate.

E-mail: q1034117245@163.com

Correspondent author: MENG Bo (1963—), female, Professor.

WANG Xiaobin (1980—), male, Associate Professor.

E-mail: mb1963@126.com

wangxiaobin@sdut.edu.cn

油等化工产品的不可或缺的原料。目前, 氢气主要通过甲烷水蒸气重整反应制得, 而得到的混合气体需要进一步的分离提纯。氢气分离纯化技术主要包括变压吸附法、深冷分离法和膜分离法等^[2-4]。膜分离法最显著的优点是能将反应与分离耦合、强化化工过程。高温质子-电子混合导体致密陶瓷透氢膜对氢气具有高达100%的选择性, 并且具有良好的机械强度和化学稳定性, 使其备受关注^[5-7]; 但较低的氢气渗透通量以及在还原性或酸性气氛中的不稳定性阻碍了其实际应用^[8]。通过元素掺杂或第二相的添加提高材料的电导率及稳定性是解决该问题的重要途径^[9]。如利用F⁻的电负性(3.98)比O²⁻的电负性(3.44)高、F⁻具有比O²⁻更强的吸电子能力, 可降低O²⁻的价电子密度、削弱阳离子(A位和B位)与O²⁻之间的平均键能、使氧离子更容易移动, 从而提高质子迁移率并形成高效的质子传输路径^[10-11]。高电负性的F⁻还可以降低母体材料的碱度, 增强透氢膜在酸性气体中的化学稳定性^[12-14]。Chen等^[11]制备的F⁻掺杂的La_{5.5}W_{0.6}Mo_{0.4}O_{11.25-δ}F_{0.05}片状陶瓷膜, 900 °C时表现出稳定的氢渗透性能, 1000 °C时, 氢渗透量达到0.17 mL·min⁻¹·cm⁻²。

膜结构的调控是解决氢渗透量低和稳定性差的另一重要途径。Meng等^[15]制备的质子和电子传输通道独立分布、厚度为1 mm的SrCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ}-Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ}双相片状致密陶瓷膜, 在900 °C、进料气流量为100 mL·min⁻¹的20% H₂/He混合气、吹扫气为100 mL·min⁻¹的N₂时, 氢渗透量达到0.163 mL·min⁻¹·cm⁻², 明显高于传统的SrCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ}和Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ}双相复合膜的氢渗透量。在160 h的测定时间内具有良好的氢分离稳定性。因为独立分布的传输通道克服了传统双相复合膜中2种载流子运动路径互相阻塞的缺点, 本质上降低了载流子的运动距离。构建具有超薄致密层的非对称结构膜是降低载流子运动距离的有效方法。传统非对称结构膜主要采用共压-共烧结和2次负载超薄致密层技术合成。2次负载技术包括多孔支撑层的制备以及超薄致密层的负载等多个步骤, 工艺繁琐, 2层间容易剥离^[16-19]。共压-共烧结技术存在烧结过程中容易开裂^[20], 并且该工艺只适合制备片状膜, 而片状膜在应用中又存在高温条件下难于密封的问题^[21-22]。相转化纺丝工艺制备非对称结构的致密陶瓷膜, 具有材料选择范围宽、工艺简单、膜结构和长度可调控、特别是2层共纺消除了2层组成不同的非对称结构膜间易剥离的问题^[23-25]。Shang等^[26]通过共纺丝-

共烧结技术制备的Ba_{0.95}Ce_{0.85}Tb_{0.05}Zr_{0.1}O_{3-δ} (BCTZ)/Ni-BCTZ非对称双层中空纤维膜, 由于致密层厚度的降低以及多孔层的催化作用, 显著提高了氢渗透量, 进料气为50% H₂/He, 900 °C, 氢渗透通量达到0.41 mL·min⁻¹·cm⁻²。Cheng等^[27]通过共纺丝-共烧结技术制备了致密层厚度为17.0 μm的BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}-Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2-δ}/BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}-Ni多相双层中空纤维非对称结构膜。氢分压差50 kPa、900 °C, 氢渗透通量达到0.566 mL·min⁻¹·cm⁻², 是单层BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}-Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2-δ}中空纤维膜氢渗透量的2倍以上。但相转化纺丝工艺影响因素很多, 诸如膜材料、纺丝液组成、凝固剂组成以及纺丝条件等, 特别是2层组成不同的双层膜不仅涉及膜材料的烧结与化学兼容性问题, 而且与纺丝液组成及烧结温度密切相关^[27-28]。

为提高材料的质子/电子混合电导率及其在还原性气氛中的化学稳定性, 提高致密陶瓷膜的表面反应活性, 缩短质子和电子的运动距离。本工作在阴离子F⁻的掺杂及YDC电子导电相的添加基础上, 设计并合成具有超薄致密层的非对称结构膜。通过溶胶-凝胶燃烧法合成了F⁻掺杂的Ba_{0.95}Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}F_{0.10} (BCYF_{0.10})及Y³⁺掺杂的Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2-δ} (YDC)陶瓷粉体; 采用共纺丝-共烧结方法一步制备了BCYF_{0.10}-YDC/BCYF_{0.10}-Ni双层非对称中空纤维致密陶瓷膜。考察了纺丝液组成及烧结温度对膜结构及氢渗透性能的影响, 确定了控制膜组成和结构的关键工艺参数。

1 实验

1.1 BCYF_{0.10}和YDC陶瓷粉体的合成

采用溶胶-凝胶燃烧法合成Ba_{0.95}Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}F_{0.10} (BCYF_{0.10})和Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2-δ} (YDC)超细粉体, 具体操作方法见文献[27]。所用试剂均为分析纯。所用金属离子源分别为Ba(NO₃)₂、Ce(NO₃)₃·6H₂O、Y(NO₃)₃·6H₂O和BaF₂; 络合剂为EDTA和柠檬酸。总金属离子:EDTA:柠檬酸的摩尔比为1.00:1.20:1.44。BCYF_{0.10}和YDC前驱体分别在1 150 °C和900 °C煅烧5 h, 形成纯的钙钛矿相和萤石相的陶瓷粉体。将BCYF_{0.10}:YDC质量比为1.0:2.5的混合粉体(BCYF_{0.10}-YDC)用乙醇作分散剂在高速球磨机上球磨24 h、然后经筛分、烘干, 最后再用200目筛(筛孔尺寸为75 μm)筛分后备用。采用相同方法, 制备了BCYF_{0.10}:NiO质量比为9:10的BCYF_{0.10}-NiO混合粉体。

1.2 BCYF_{0.10}-YDC/BCYF_{0.10}-Ni中空纤维膜的制备

采用共纺丝-共烧结法制备BCYF_{0.10}-YDC/

BCYF_{0.10}-Ni 双层非对称中空纤维膜。在搅拌状态下将聚醚砜(PESf)加入到N-甲基吡咯烷酮(NMP)中直至形成透明的溶液。然后,将干燥的BCYF_{0.10}-YDC的混合粉体分批加入到上述溶液中,密封条件下快速搅拌48 h,直至形成稳定的纺丝液(外层)。采用相同方法,配制BCYF_{0.10}-NiO的纺丝液(内层),向其中加入6%的无水乙醇作为造孔剂并调控纺丝液黏度。将内、外层的纺丝液转入储料罐中真空脱泡120 min,然后在自制装置中进行纺丝。用去离子水作内/外凝固剂,通过注射泵调控纺丝液和水的挤出速率,将2种纺丝液和水经喷丝头一同挤入到外凝固剂中,内外纺丝液纺丝速率分别为8 mL·min⁻¹和1.5 mL·min⁻¹,纺丝孔与外凝固剂间距为5 cm,纺丝液在内/外凝固剂的作用下发生相转化过程而固化,充分固化后形成PESf为连续相、陶瓷粉体为分散相的双层中空纤维前驱体,典型的实验参数见表1。

表1 纺制双层中空纤维前驱体的典型参数

Table 1 Typical parameters of preparing double-layer hollow fiber precursor

Materials and parameters	w(Outer layer)/%	w(Inner layer)/%
BCYF _{0.10} -YDC	44	
BCYF _{0.10} -NiO		59.8
NMP	44	25.6
PESf	12	8.6
EtOH		6.0

w—Mass fraction.

将充分固化的陶瓷中空纤维前驱体切割成长度为50 cm的样品(如图1),用胶黏剂将其固定到吊烧架上并放入箱式高温电阻炉中,在1 500~1 600 ℃、控制适当的升降温速率和烧结时间,获得BCYF_{0.10}-NiO为多孔支撑内层、BCYF_{0.10}-YDC为致密外层的BCYF_{0.10}-YDC/BCYF_{0.10}-NiO双层非对称致密中空纤维陶瓷膜。最后,用氢气还原多孔支撑内层BCYF_{0.10}-NiO中的NiO,获得BCYF_{0.10}-Ni为多孔支撑催化内层的BCYF_{0.10}-YDC/BCYF_{0.10}-Ni双层非对称致密中空纤维催化陶瓷膜。

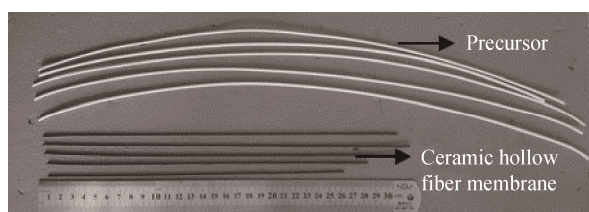


图1 陶瓷中空纤维前驱体和陶瓷中空纤维膜

Fig. 1 Precursor and ceramic hollow fiber membrane

1.3 结构表征与性能测试

采用AXS D8型X射线衍射仪分析陶瓷粉体和膜的物相组成,扫描范围20°~80°,扫描速率为2(°)/min。采用DIL 402pc型热膨胀仪测定陶瓷粉体的烧结性能和烧结兼容性。采用NDJ-8S数字式黏度计测定纺丝液的黏度。采用配有AZtecOne型X射线能谱仪的COXEM EM-30N型扫描电子显微镜表征双层中空纤维膜微观形貌和元素分布。在WDW-500N万能试验机上,采用三点弯曲法测试双层中空纤维膜的抗折强度。按照式(1)计算样品抗折强度:

$$\sigma_F = \frac{8FL_1D}{\pi(D^4 - d^4)} \quad (1)$$

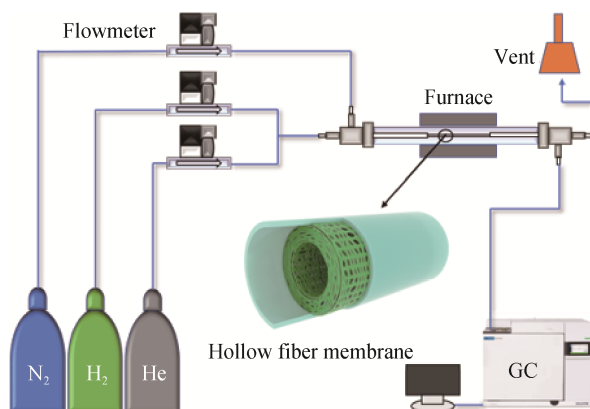
其中: σ_F 为样品抗折强度; F 为样品折断时的临界压力; L_1 为测试台跨距; D 和 d 分别为样品的外径和内径。采用四端子法,通过Keithley 2400数字源表测试BCYF_{0.10}-YDC在纯氮和纯氢气氛中的导电性能,并通过式(2)计算样品电导率。

$$\sigma = \frac{L_2}{RS} \quad (2)$$

其中: σ 为样品电导率; L_2 为样品长度; R 为样品电阻; S 为样品横截面积。采用如图2所示的自制装置进行BCYF_{0.10}-YDC/BCYF_{0.10}-Ni双层中空纤维膜氢分离性能测试。测试前先用氢氦混合气在600 ℃将NiO还原为Ni。将原料气H₂/He混合气通入管程,吹扫气N₂通入壳程。气体流量通过质量流量计进行控制,并通过皂泡流量计标定气体流量。气体组成通过气相色谱仪(Agilent 6890)进行分析,色谱柱为碳分子筛填充柱(4 m× ϕ 3 mm),以高纯氦气为载气。氢渗透速率通过式(3)计算:

$$J_{H_2} = \frac{F_m(C_{H_2} - X \cdot C_{H_e})}{A} \quad (3)$$

其中: J_{H_2} 为氢渗透速率; F_m 为进色谱的气体流量; A 为中空纤维膜的有效膜面积; C_{H_2} 和 C_{H_e} 分别为进

图2 测定H₂分离性能装置示意图Fig. 2 Schematic diagram of H₂ separation performance test

色谱的气体中 H_2 和 He 的体积含量; X 为进料气中的氢氮体积比。

2 结果与讨论

2.1 粉体的物相组成

图3为BCYF_{0.10}和YDC粉体的XRD谱。由图3可以看出,溶胶-凝胶燃烧粉末经800℃煅烧后,虽然已经形成钙钛矿相,但仍含有少量的碳酸钡和氧化铈。1150℃煅烧后,所有衍射峰与标准卡片PDF

01-075-0431 BaCeO₃谱峰一一对应,表明在1150℃的较高温下,燃烧粉末中的混合粉体经固相反应形成了单一钙钛矿相。每个温度下煅烧的粉体都没有检测到氟化物的谱峰,认为F⁻掺杂到了钙钛矿相中。此外,由BCYF_{0.10}的第1主峰的区域放大图可以看出,F⁻掺杂后谱峰向高角度偏移,这是因为F⁻的半径小于O²⁻的半径,晶胞参数减小^[14]。与标准卡片JCPDS 01-075-0175比较,900℃煅烧得到的YDC陶瓷粉体的XRD所有谱峰都归属于萤石结构的CeO₂。

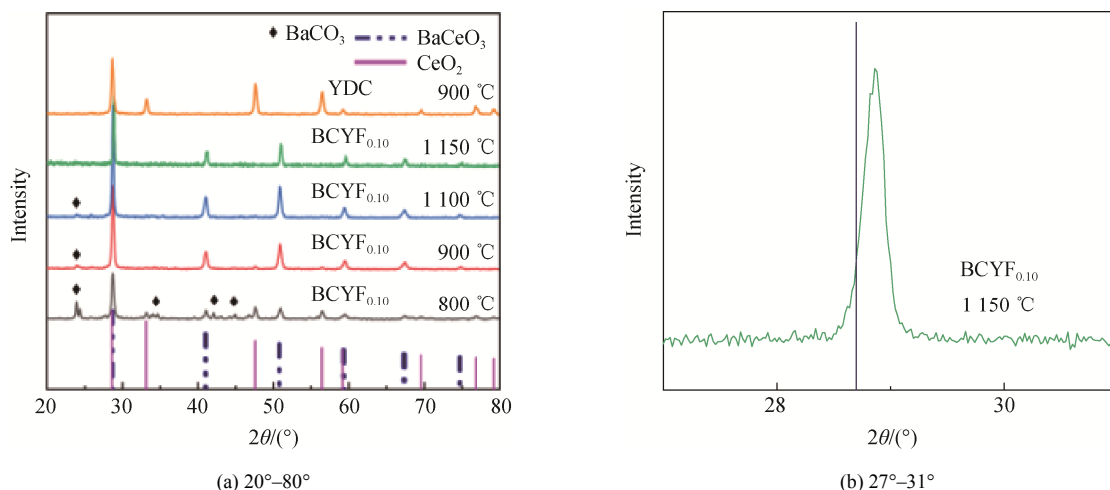


图3 粉体的XRD谱

Fig. 3 XRD patterns of powders

2.2 双层膜材料的化学和烧结兼容性

良好的化学和烧结兼容性是共纺丝-共烧结技术制备组成不同的双层致密中空纤维陶瓷膜的前提条件。用DIL402pc型热膨胀仪测定的BCYF_{0.10}-NiO和BCYF_{0.10}-YDC的热收缩曲线如图4a。由图4a可见,2种粉体压制成的坯体均在1000℃发生明显收缩,并且,在整个测定温度范围内,2种坯体的

收缩速率几乎完全相同,据此可确定2层材料具有良好的烧结兼容性。图4b为BCYF_{0.10}、NiO及YDC的混合粉体经1600℃煅烧后的XRD谱,衍射峰分别归属于BCYF_{0.10}、NiO及YDC,没有其它杂峰出现。表明3种材料都具有良好的热稳定性及材料之间具有良好的高温化学兼容性。应归因于YDC的元素组成与BCYF_{0.10}中的B位元素相同,有效避免

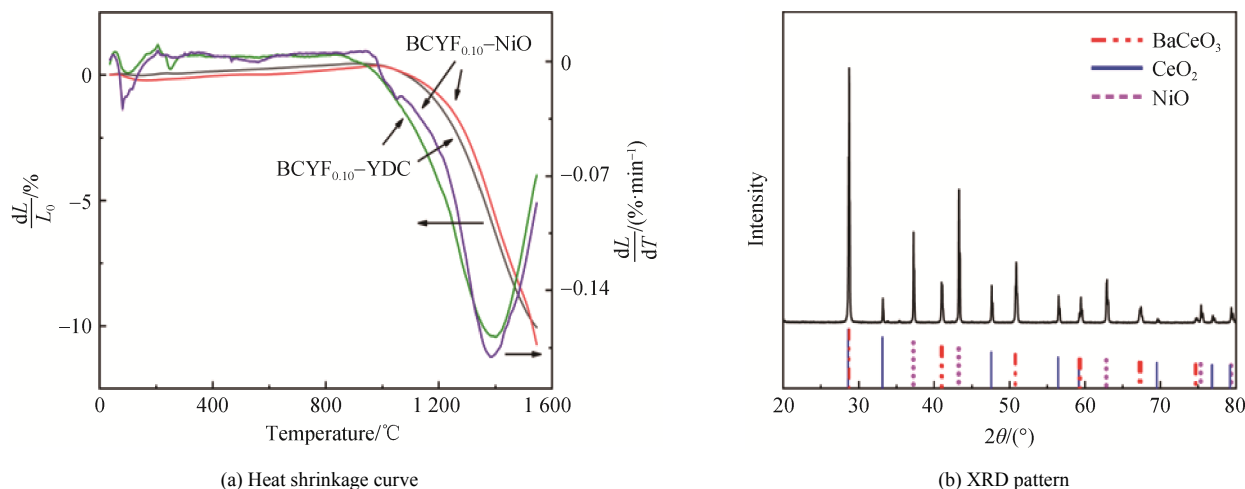


图4 膜材料的烧结及化学兼容性

Fig. 4 Sintering and chemical compatibility of membranes

了高温条件下金属离子在两相间的扩散^[29-30]。另外,根据热收缩微分曲线,1 400 ℃样品瞬时收缩速率最大,因此,烧结温度应高于1 400 ℃。

2.3 双层中空纤维膜结构控制

2.3.1 烧结温度与膜结构 共纺丝过程为2层纺丝液同时通过1个纺丝头挤出,因在固化前能充分接触、有效融合,所以能显著增强2层之间的界面结合力。采用共纺丝法制备的2层中空纤维膜坯体以及烧结后的中空纤维陶瓷膜的SEM照片如图5所示。由图5a~图5b、图5e~图5f、图5i、图5g、图5m~图5n可以看出,内层具有指状或海绵孔结构,内、外表面及外层相对较紧密,2层之间没有明显的界面。因为纺

丝液流出喷丝头进入到外凝固剂水中,溶剂NMP与非溶剂水之间的交换使PESf发生快速固化形成相对紧密的内、外表面及外层。同时,也使PESf在纺丝液中的含量迅速降低,继续固化的速度及堆积的紧密度也降低。因而,截面方向由外向内形成多孔结构。坯体在高温烧结过程中,随着PESf发生分解脱离以及热能的推动,粉体颗粒扩散填充气孔、增加颗粒间接触面积使晶粒长大及致密化形成致密结构。从图5m~图5o可以看出,当烧结温度达到1 600 ℃时,双层中空纤维膜外层形成致密结构,而内层仍保留坯体的多孔结构但孔径减小,如图5m和图5n。当温度低于1 600 ℃时,烧结动力小、气孔不

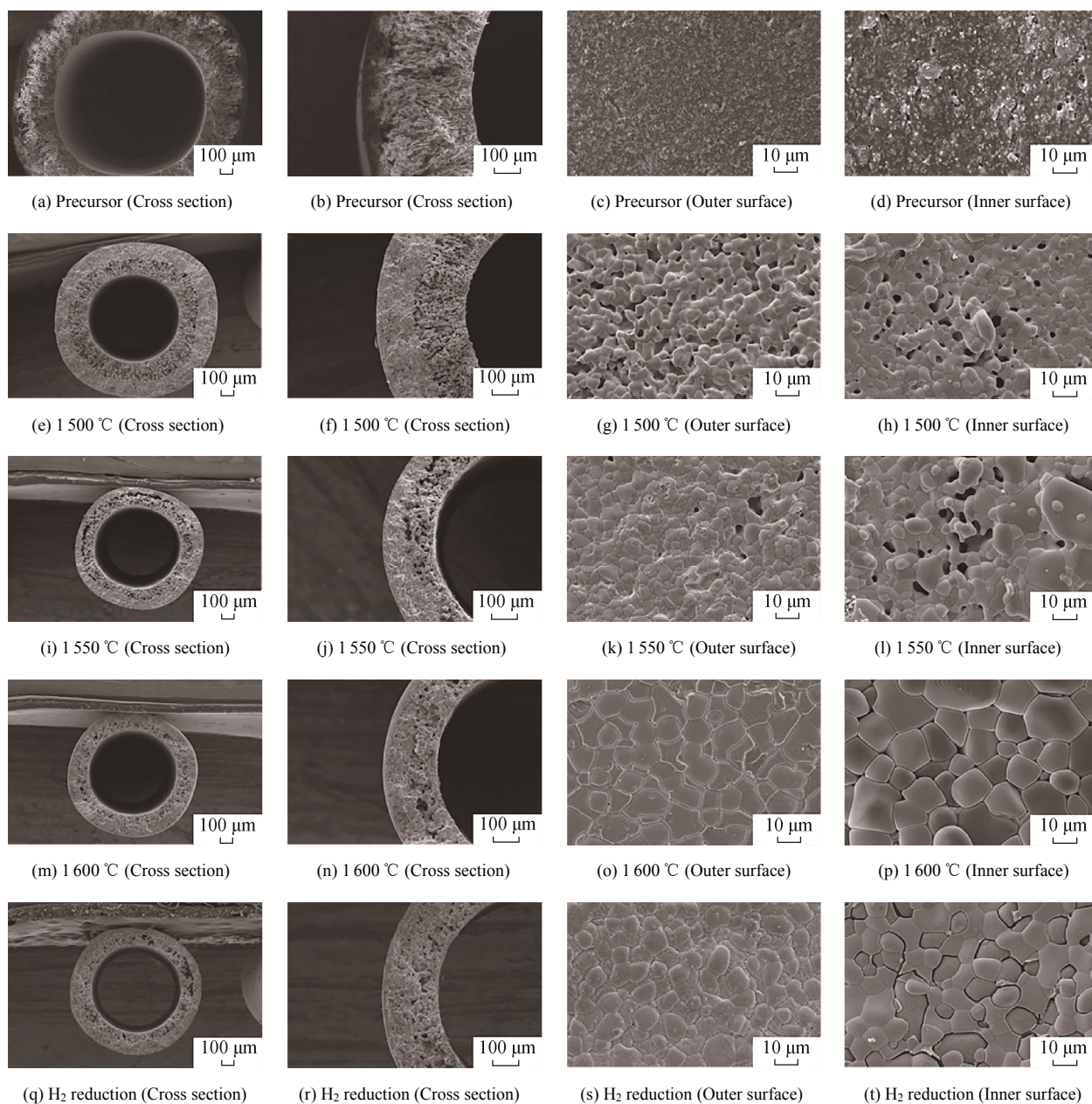


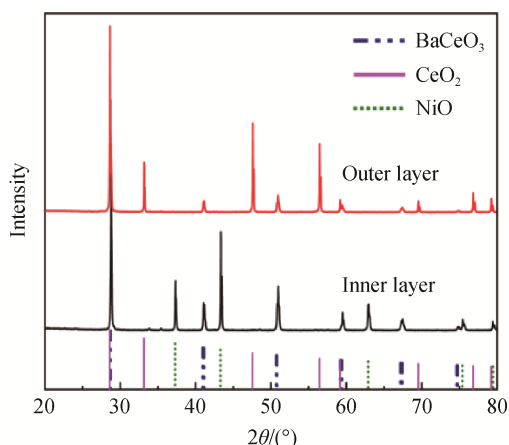
图5 烧结温度不同的双层中空纤维膜SEM照片

Fig. 5 SEM images of double layer hollow fiber membrane at different sintering temperatures

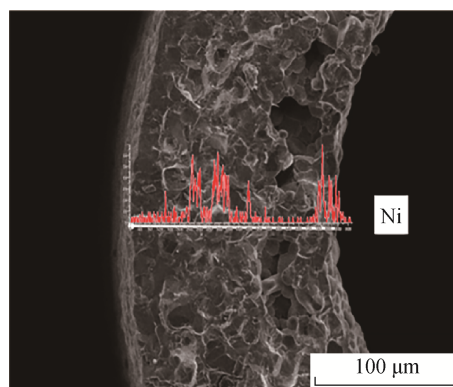
能完全排除,内、外表面也不能形成致密结构,如图5g、图5k、图5h和图5l。比较坯体及各温度烧结的SEM照片,推断中空纤维陶瓷膜的结构与坯体结构具有延续性。因此,可通过调控坯体结构控制中空纤维陶瓷膜的结构。用氢气还原陶瓷中空纤维内层的NiO,获得BCYF_{0.10}-Ni多孔催化内层,但外层和外表面仍保持致密结构(图5r和图5s),证明BCYF_{0.10}和YDC具有耐氢气的高温还原性能。由坯体以及烧结中空纤维膜SEM照片可以看出,烧结前、烧结后以及氢气还原后的中空纤维膜,2层之间均结合紧密、没有明显的界面、更无开裂现象。这是因

为如图4所示的2层材料的烧结兼容性,以及纺丝液组成和共纺丝工艺参数的有效调控。

1 600 °C 烧结后的中空纤维膜内、外层的 XRD 谱如图 6a 所示。与标准谱及粉体 XRD 谱比较,谱峰数量和位置没有变化,但与粉体相比,谱峰更加尖锐,表明高温烧结过程中没有新的物相形成,只引起了晶粒的完善和长大。图 6b 为 1 600 °C 烧结后的中空纤维膜截面 Ni 的 EDS 线性扫描图。由图 6b 可见,Ni 只分布在内层,表明 Ni 物种即使在 1 600 °C 的高温下也不发生迁移扩散,进一步证明了膜材料之间的化学兼容性。



(a) XRD patterns of inner and outer layers



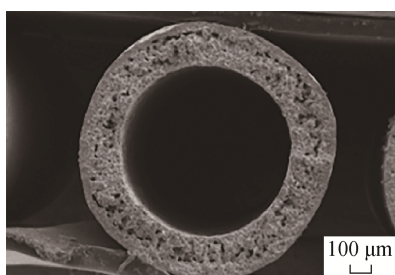
(b) EDS line scan of cross section sintered at 1 600 °C

图6 1 600 °C 烧结的中空纤维膜XRD谱及Ni元素分布

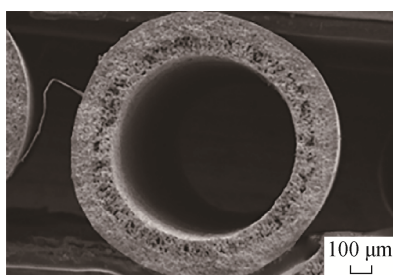
Fig. 6 XRD patterns and Ni distribution of hollow fiber membrane sintered at 1 600 °C

2.3.2 致密层厚度控制 图 7 为致密层纺丝液中陶瓷粉体含量不同,烧结致密的中空纤维膜截面的

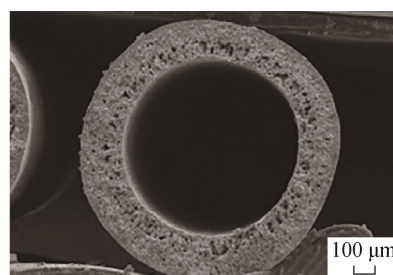
SEM 照片。由图 7 可见,陶瓷粉体含量达到 44.4% 时,可获得完全包覆且致密层厚度仅为 14.5 μm、层



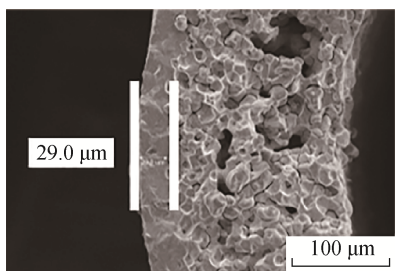
(a) 50% (Cross section)



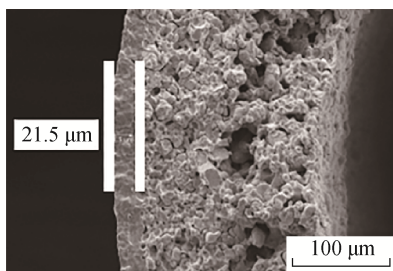
(b) 47.4% (Cross section)



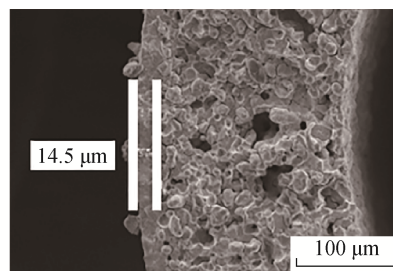
(c) 44.4% (Cross section)



(d) 50% (Cross section)



(e) 47.4% (Cross section)



(f) 44.4% (Cross section)

图7 致密层纺丝液中粉体含量对膜厚度的影响

Fig. 7 Effect of powder content on membrane thickness

间结合紧密的双层致密中空纤维陶瓷膜。当纺丝液中粉体含量仅增加 5.6% 达到 50.0% 时, 虽然也能获得完全包覆且致密的中空纤维膜, 但致密层厚度增加了 1 倍可达 29.0 μm 。表明可通过调控纺丝液中陶瓷粉体含量控制致密层厚度。

2.4 双层中空纤维陶瓷膜的抗折强度

中空纤维陶瓷膜抗折强度的高低是膜组件组装及实际应用的先决条件之一。本工作制备的 BCYF_{0.10}-YDC/BCYF_{0.10}-Ni 致密中空纤维陶瓷膜, 致密外层厚度薄, 膜强度主要受多孔内层的影响。因此, 考察了内层纺丝液中陶瓷粉体含量对中空纤维膜抗折强度的影响。采用三点弯曲法测试、1 600 $^{\circ}\text{C}$ 烧结、内层纺丝液中陶瓷粉体含量不同的中空纤维膜的抗折强度如表 2 所示。陶瓷粉体含量由 59.8% 增加至 66.9%, 抗折强度从 75.5 MPa 增大到 196.6 MPa。这是因为粉体含量越高前驱体中颗粒之间的距离越小、越容易烧结, 烧结体的孔径越小。但是, 粉体含量过大如为 68%, 因纺丝液粘度太大可达 11 800 mPa·s、流动性较差而难以纺膜。

表 2 内层纺丝液中粉体含量与抗折强度

Table 2 Relationship between powder content in inner spinning solution and flexural strength

w(Content of powder)/%	Mechanical strength/MPa
59.8	75.5
65.7	168.5
66.9	196.6
68.0	Extrusion difficulty

2.5 膜材料导电性能

图 8 为采用四端子法测定的 1 600 $^{\circ}\text{C}$ BCYF_{0.10}-YDC 烧结体在纯氢和纯氮气氛中的电导率与温度的关系。如图 8 可见, 材料的总电导率和电子电导率均随温度的升高而增大, 因为随着温度的升高质子和电子的迁移动能增大, 扩散速率加快。在 N₂ 气氛中, 没有质子, 主要为电子导电; H₂ 气氛中为质子/电子混合导电^[31]。800 $^{\circ}\text{C}$, 材料的总电导率和电子电导率分别为 0.19 S·cm⁻¹ 和 0.06 S·cm⁻¹。与文献[30]比, H₂ 气氛中总电导率较大, 主要因为电负性大的 F⁻ 的掺杂, 使氧离子更容易移动, 从而提高质子迁移率^[10-11]。在整个测定温度范围内, 电导率与温度的关系符合 Arrhenius 方程, 表明质子和电子的移动是受热活化的。氮气和氢气气氛中的质子和电子迁移活化能分别为 1.13 eV 和 0.58 eV。氢气中的活化能小, 表明 BCYF_{0.10}-YDC 质子导电的活

化能更小。

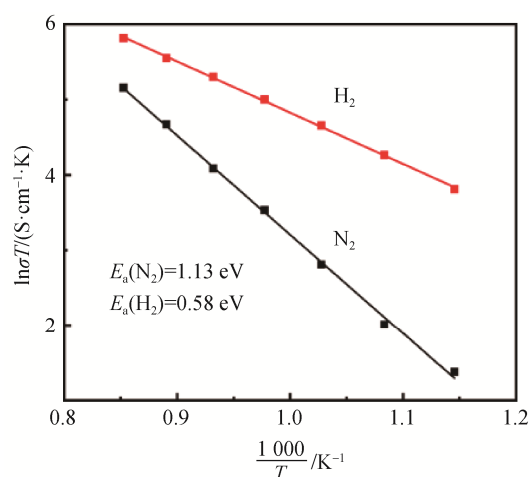
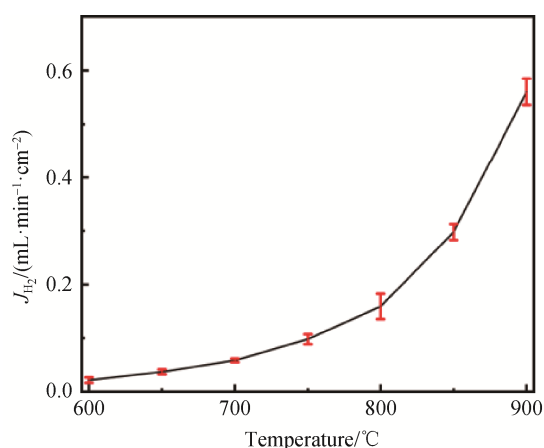
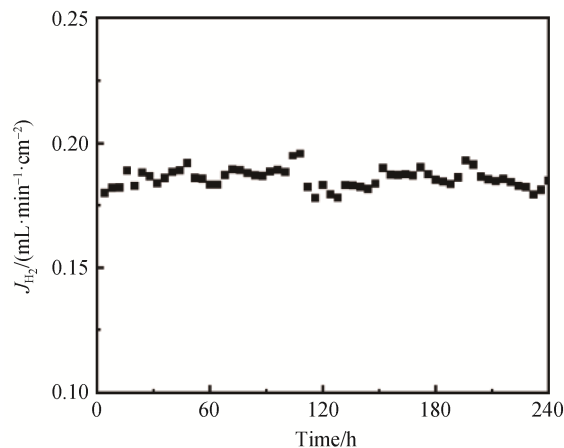


图 8 BCYF_{0.10}-YDC 陶瓷体的电导率

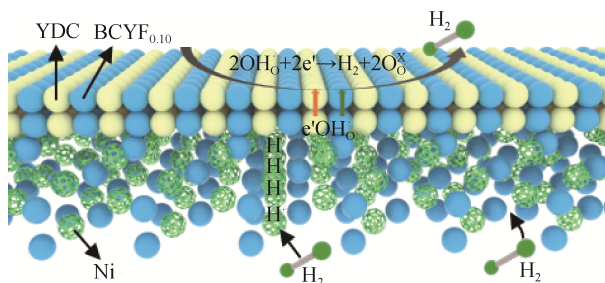
Fig. 8 Conductivity of BCYF_{0.10}-YDC ceramic body

2.6 双层中空纤维膜氢分离性能

图 9 为在 600–900 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围内测定的 BCYF_{0.10}-YDC/BCYF_{0.10}-Ni 中空纤维膜的氢分离性能。进料气为 100 mL·min⁻¹ 的 50% H₂/He 混合气, 吹扫气为 100 mL·min⁻¹ 的 N₂。由图 9a 可以看出, 氢气渗透速率随着温度的升高而增大。因为温度越高, 质子和电子的扩散速率和表面交换速率越大。温度从 600 $^{\circ}\text{C}$ 升高至 900 $^{\circ}\text{C}$, 氢渗透速率从 0.03 mL·min⁻¹·cm⁻² 增加至 0.54 mL·min⁻¹·cm⁻², 远大于文献[29–30]报道的 BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}-Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2-δ}/BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}-Ni 双层中空纤维膜相当 (0.57 mL·min⁻¹·cm⁻²), 因为 2 种膜具有相近的结构和相似组成的膜材料, 这也佐证了通过膜结构调控提高氢分离性能的有效性和可靠性。BCYF_{0.10}-YDC/BCYF_{0.10}-Ni 中空纤维膜的氢渗透原理如图 10 所示。氢分子在金属 Ni 的催化下分解为活泼的氢原子, 氢原子快速与晶格氧和氧空穴作用形成与晶格氧结合的间隙氢质子 (OH⁺)。质子和电子在跨膜浓度差的驱动下, 从致密层中扩散至膜的另一表面, 2 个氢质子在表面获得电子形成氢分子。由图 9b 可以看出, 800 $^{\circ}\text{C}$ 、240 h 的测定时间内, 氢渗透速率在 0.18–0.20 mL·min⁻¹·cm⁻² 间波动, 最大和最小透氢速率仅差 0.02 mL·min⁻¹·cm⁻², 标准偏差仅为 0.000 3 mL·min⁻¹·cm⁻², 表明膜具有良好的氢分离稳定性。

(a) H₂ permeability of membrane at different temperatures

(b) Stability test

图9 膜的H₂分离性能Fig. 9 H₂ separation performance of membranes图10 BCYF_{0.10}-YDC/BCYF_{0.10}-Ni中空纤维膜氢渗透原理Fig. 10 Schematic diagram of hydrogen permeation through BCYF_{0.10}-YDC/BCYF_{0.10}-Ni hollow fiber membrane

3 结论

通过调节纺丝液组成和烧结温度实现了BCYF_{0.10}-YDC/BCYF_{0.10}-Ni双层非对称致密中空纤维陶瓷膜的可控合成,并测试了膜的氢分离性能。主要结果如下:

1) 致密层纺丝液的陶瓷粉体含量不少于44.4%、烧结温度为1 600 °C的条件下,才能得到层间结合紧密且外层致密的BCYF_{0.10}-YDC/BCYF_{0.10}-NiO双层中空纤维膜。

2) 致密层纺丝液的陶瓷粉体含量显著影响致密层厚度及致密性、多孔层纺丝液的粉体含量影响膜的抗折强度。

3) BCYF_{0.10}-YDC的电子和总电导率均随温度的升高而增大,F的掺杂增大了总电导率,如800 °C时,样品的总电导率和电子电导率分别为0.19 S·cm⁻¹和0.06 S·cm⁻¹。薄的致密层、Ni催化剂及F的掺杂,三者的协同作用显著提高了膜的氢分离性能。在较低温度如600 °C,氢渗透速率可达0.03 mL·min⁻¹·cm⁻²。

参考文献:

- [1] BERNARDO G, ARAÚJO T, LOPES T D S, et al. Recent advances in membrane technologies for hydrogen purification[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2020, 45(12): 7313–7338.
- [2] DEIBERT W, IVANOVA M E, BAUMANN S, et al. Ion-conducting ceramic membrane reactors for high-temperature applications[J]. *J Membr Sci*, 2017, 543: 79–97.
- [3] SONG J, KANG J, TAN X, et al. Proton conducting perovskite hollow fibre membranes with surface catalytic modification for enhanced hydrogen separation[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2016, 36(7): 1669–1677.
- [4] LI L, SONG J, LU Q, et al. Synthesis of nano-crystalline Sm_{0.5}Sr_{0.5}Co(Fe)O_{3-δ} perovskite oxides by a microwave-assisted sol-gel combustion process[J]. *Ceram Int*, 2014, 40(1): 1189–1194.
- [5] 曹加锋, 朱志文, 刘卫. 钙钛矿结构质子导体基固体氧化物燃料电池电解质研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2015, 43(6): 734–740. CAO Jiafeng, ZHU Zhiwen, LIU Wei. *J Chin Ceram Soc*, 2015, 43(6): 734–740.
- [6] 田丰源, 刘江. 固体氧化物燃料电池的制备工艺[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(1): 136–152. TIAN Fengyuan, LIU Jiang. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(1): 136–152.
- [7] ZHANG Y, CHEN B, GUAN D, et al. Thermal-expansion offset for high-performance fuel cell cathodes[J]. *Nature*, 2021, 591(7849): 246–251.
- [8] WANG H, WANG X, MENG B, et al. Perovskite-based mixed protonic-electronic conducting membranes for hydrogen separation: recent status and advances[J]. *J Ind Eng Chem*, 2018, 60: 297–306.
- [9] HASHIM S S, SOMALU M R, LOH K S, et al. Perovskite-based proton conducting membranes for hydrogen separation: A review[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2018, 43(32): 15281–15305.
- [10] CHEN L, LIU L, XUE J, et al. Tailoring hydrogen separation performance through the ceramic lanthanum tungstate membranes by chlorine doping[J]. *J Membr Sci*, 2019, 573: 117–125.
- [11] CHEN L, ZHUANG L, XUE J, et al. Tuning the separation performance of hydrogen permeable membranes using an anion doping strategy[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(38): 20482–20490.
- [12] SU F, XIA C, PENG R. Novel fluoride-doped barium cerate applied as stable electrolyte in proton conducting solid oxide fuel cells[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2015, 35(13): 3553–3558.

- [13] ZHOU H, DAI L, JIA L, et al. Effect of fluorine, chlorine and bromine doping on the properties of gadolinium doped barium cerate electrolytes[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2015, 40(29): 8980–8988.
- [14] ZHU J, LIU G, LIU Z, et al. Unprecedented perovskite oxyfluoride membranes with high-efficiency oxygen ion transport paths for low-temperature oxygen permeation[J]. *Adv Mater*, 2016, 28(18): 3511–3515.
- [15] MENG B, WANG H, CHENG H, et al. Hydrogen permeation performance of dual-phase protonic–electronic conducting ceramic membrane with regular and independent transport channels[J]. *Sep Purif Technol*, 2019, 213: 515–523.
- [16] 林亚凯, 汪林, 唐元晖, 等. 中空纤维纳滤膜制备方法的研究进展[J]. *膜科学与技术*, 2020, 40(3): 128–135.
LIN Yakai, WANG Lin, TANG Yuanhui, et al. *Membr Sci Tech(in Chinese)*, 2020, 40(3): 128–135.
- [17] BI X, MENG X, LIU P, et al. A novel CO₂-resistant ceramic dual-phase hollow fiber membrane for oxygen separation[J]. *J Membr Sci*, 2017, 522: 91–99.
- [18] FONTAINE M, DENONVILLE C, LI Z, et al. Fabrication and H₂ flux measurement of asymmetric La₂₇W_{3.5}Mo_{1.5}O_{55.5-δ}-La_{0.87}Sr_{0.13}CrO_{3-δ} membranes[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2018, 38(4): 1695–1701.
- [19] MERCADELLI E, GONDOLINI A, MONTALEONE D, et al. Production strategies of asymmetric BaCe_{0.65}Zr_{0.20}Y_{0.15}O_{3-δ}-Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ} membrane for hydrogen separation[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2020, 45(12): 7468–7478.
- [20] WEI Y, XUE J, WANG H, et al. Hydrogen permeability and stability of BaCe_{0.85}Tb_{0.05}Zr_{0.1}O_{3-δ} asymmetric membranes[J]. *J Membr Sci*, 2015, 488: 173–181.
- [21] LIU H, CHEN Y, WEI Y, et al. CO₂-tolerant U-shaped hollow fiber membranes for hydrogen separation[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2017, 42(7): 4208–4215.
- [22] SADYKOV V A, EREMEEV N F, FEDOROVA Y E, et al. Design and performance of asymmetric supported membranes for oxygen and hydrogen separation[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2021, 46(38): 20222–20239.
- [23] MENG X, SHANG Y, MENG B, et al. Bi-functional performances of BaCe_{0.95}Tb_{0.05}O_{3-δ}-based hollow fiber membranes for power generation and hydrogen permeation[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2016, 36(16): 4123–4129.
- [24] WANG T, WANG H, MENG X, et al. Enhanced hydrogen permeability and reverse water–gas shift reaction activity *via* magneli Ti₄O₇ doping into SrCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} hollow fiber membrane[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2017, 42(17): 12301–12309.
- [25] WU Z, WANG B, LI K. A novel dual-layer ceramic hollow fibre membrane reactor for methane conversion[J]. *J Membr Sci*, 2010, 352: 63–70.
- [26] SHANG Y, WEI L, MENG X, et al. CO₂-enhanced hydrogen permeability of dual-layered A-site deficient Ba_{0.95}Ce_{0.85}Tb_{0.05}Zr_{0.1}O_{3-δ}-based hollow fiber membrane[J]. *J Membr Sci*, 2018, 546: 82–89.
- [27] CHENG H, WANG X, MENG X, et al. Dual-layer BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}-Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2-δ}/BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}-Ni hollow fiber membranes for H₂ separation[J]. *J Membr Sci*, 2020, 601: 117801.
- [28] CHENG H, MENG B, LI C, et al. Single-step synthesized dual-layer hollow fiber membrane reactor for on-site hydrogen production through ammonia decomposition[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2020, 45(12): 7423–7432.
- [29] LIU Y, DAI L, ZHANG W, et al. Preparation of dual-phase composite BaCe_{0.8}Y_{0.2}O₃/Ce_{0.8}Y_{0.2}O₂ and its application for hydrogen permeation [J]. *Ceram Int*, 2016, 42(5): 6391–6398.
- [30] ROSENSTEEL W A, RICOTE S, SULLIVAN N P. Hydrogen permeation through dense BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}-Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2-δ} composite-ceramic hydrogen separation membranes[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2016, 41(4): 2598–2606.
- [31] QI X W, LIN Y S. Electrical conduction and hydrogen permeation through mixed proton–electron conducting strontium cerate membranes[J]. *Solid State Ionics*, 2000, 130: 149–156.