

# 碳达峰、碳中和目标下抗 CO<sub>2</sub> 双相混合导体透氧膜研究进展

黄彦昊<sup>1</sup>, 张超<sup>1</sup>, 曾令勇<sup>1</sup>, 何溢懿<sup>1</sup>, 李宽<sup>1</sup>, 余沛峰<sup>1</sup>, 罗惠霞<sup>1,2,3,4\*</sup>

(1. 中山大学材料科学与工程学院, 广东广州 510006; 2. 中山大学光电材料与技术国家重点实验室, 广东广州 510006; 3. 中山大学聚合物复合教育部重点实验室, 广东广州 510006; 4. 中山大学广州市柔性电子材料与可穿戴设备重点实验室, 广东广州 510006)

**摘要:** 双相混合导体透氧膜在高温条件下是一种兼具氧离子和电子导电性的无机陶瓷材料, 可以从含氧气源中高效分离氧气, 在富氧燃烧、纯氧制备、固体燃料电池等高温需氧行业备受关注。其中, 将双相混合导体透氧膜与富氧燃烧耦合有助于捕捉 CO<sub>2</sub>, 减少 CO<sub>2</sub> 排放, 是实现国家“碳达峰、碳中和”目标的有效方式之一。在实际应用环境中, CO<sub>2</sub> 可能导致双相混合导体透氧膜结构破坏和透氧性能下降, 所以要求其具备优良的抗 CO<sub>2</sub> 性能。介绍了双相混合导体透氧膜工作原理和抗 CO<sub>2</sub> 性能的影响因素, 以及近年来单相、双相抗 CO<sub>2</sub> 混合导体透氧膜材料的研究进展。同时, 阐述了双相混合导体透氧膜材料在水分解产氢耦合和甲烷部分氧化等领域的应用进展, 证明该材料可以有效提高能源利用效率, 并利于 CO<sub>2</sub> 减排和再利用。最后, 总结并展望了抗 CO<sub>2</sub> 双相混合导体透氧膜材料研究现状及发展趋势。

**关键词:** 双相混合导体透氧膜; 气体分离; 抗二氧化碳; 二氧化碳捕捉; 富氧燃烧

**中图分类号:** TB34

**文献标志码:** A

**引文格式:** 黄彦昊, 张超, 曾令勇, 等. 碳达峰、碳中和目标下抗 CO<sub>2</sub> 双相混合导体透氧膜研究进展[J]. 材料研究与应用, 2022, 16(2):183-197.

HUANG Yanhao, ZHANG Chao, ZENG Lingyong, et al. Research Progress on Anti-CO<sub>2</sub> Dual-phase Mixed Conductor Oxygen Transport Membranes for Carbon Peak and Carbon Neutralization[J]. Materials Research and Application, 2022, 16(2): 183-197.

## 1 背景

随着社会的高速发展, 能源的需求在持续增长。化石燃料作为能量提供的主要方式, 占据了全球能源使用总量的 80% 以上<sup>[1]</sup>。然而, 化石燃料的持续使用, 导致了碳排放量的快速增加, 全球的碳排放量从 2009 年的  $2.97 \times 10^{10}$  t 快速增加到 2019 年的  $3.44 \times 10^{10}$  t<sup>[2]</sup>, 并一直处于较高的水平。针对气候变化, 维持可持续发展, 中国提出 2030 年将实现碳达峰和 2060 年将实现碳中和的目标<sup>[3]</sup>。推动绿色低碳发展已成为“十四五”规划中的重要任务之一。

目前, 实现二氧化碳的减排方式有多种, 其中供电厂的富氧燃烧可以有效实现二氧化碳的减排、捕捉、回收和再利用<sup>[4]</sup>, 是实现“双碳”目标的潜在途径之一。在富氧燃烧系统中使用高浓度的氧气支持燃烧, 从而获得高燃烧温度, 这有利于提高化石能源的能量利用效率, 同时对产物中的 CO<sub>2</sub> 或 NO<sub>x</sub> 进行集中捕获和分离, 减少 CO<sub>2</sub> 和 NO<sub>x</sub> 等污染物的排放量<sup>[5]</sup>。然而, 限制富氧燃烧技术发展的主要因素之一是分离氧气的成本较高<sup>[6]</sup>。

混合导体透氧膜是一种兼具电子和氧离子导电性的无机陶瓷类材料。在不同的氧分压梯度下, 膜体高氧分压侧的氧气会自发渗透到低氧分压侧, 实

收稿日期: 2021-11-12

作者简介: 黄彦昊(1997-), 广东珠海人, 硕士研究生, 研究方向为双相混合导体透氧膜材料;

张超(2000-), 安徽合肥人, 硕士研究生, 研究方向为双相混合导体透氧膜材料。

通信作者: 罗惠霞(1984-), 女, 汉族, 广东清远人, 教授, 博士生导师, E-mail: luohx7@mail.sysu.edu.cn。

现氧气的分离。在高温下透氧膜对氧气的渗透行为增强,理论上对氧气的选择渗透性为100%。因此,透氧膜在富氧燃烧、纯氧制备、固体燃料电池等高温需氧行业有广泛的应用前景<sup>[7-12]</sup>。图1为透氧膜和富氧燃烧系统耦合的示意图<sup>[6]</sup>。其原理是通过混合导体透氧膜分离出氧气,与燃烧中产生的CO<sub>2</sub>混合参与锅炉燃烧,燃烧后的尾气通过冷凝除去其中的H<sub>2</sub>O,最终CO<sub>2</sub>与O<sub>2</sub>混合作为助燃剂循环利用,剩余部分的CO<sub>2</sub>被捕获储存起来。混合导体透氧膜与富氧燃烧系统的耦合,可以在简化CO<sub>2</sub>捕捉工艺流程的同时有效降低富氧燃烧的成本。研究表明<sup>[13]</sup>,基于混合导体透氧膜的富氧燃烧系统的煤电厂与基于低温制氧系统相比,其有更高的净电效率(35.7% vs. 30.6%),更低的效率损失(2.5% vs. 7.6%),以及更低的CO<sub>2</sub>排放(986 g·kW<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> vs. 1140 g·kW<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>)。作为此应用过程中的核心部分,混合导体透氧膜材料不仅需要优异的透氧性能,而且还要有较强的抗CO<sub>2</sub>性能。

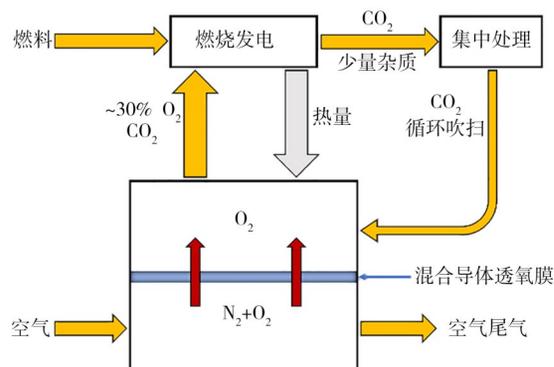


图1 透氧膜和富氧燃烧系统耦合的示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the coupling between oxygen transport membrane and oxygen-enriched combustion system

近年来,单相钙钛矿结构ABO<sub>3</sub>型混合导体透氧膜材料备受关注,如Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub><sup>[14]</sup>、SrCo<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub><sup>[11]</sup>、La<sub>0.6</sub>Ca<sub>0.4</sub>Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub><sup>[15]</sup>和BaBi<sub>0.05</sub>Co<sub>0.8</sub>Ta<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub><sup>[16]</sup>等材料已被广泛研究。由于钙钛矿结构特点,掺杂不同价态的正离子可能会导致结构的畸变及在同一晶格位置产生混合价态,使正/负离子偏离化学计量,造成氧离子空位浓度变化,从而使得钙钛矿材料成为可调控的离子导体。氧空位的增加有利于氧离子在一定的条件下快速且可持续地运输,表现出良好的氧离子导电性,使得单相钙钛矿型混合导体透氧膜表现出高透氧性能。然而,单相混合导体透氧膜在CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S和SO<sub>2</sub>等腐蚀

性气氛下化学稳定性和结构稳定性不足<sup>[17-18]</sup>,导致机械强度恶化,不利于大规模工业化应用。此外,传统的高透氧量单相钙钛矿结构混合导体透氧膜,一般以Co元素作为B位元素,而含Co元素的钙钛矿材料一般较大的热膨胀系数,从而导致其在高温工作条件下的稳定性较差<sup>[17, 19]</sup>。为此,研究者们利用高价态元素(如Zr<sup>4+</sup>、Ti<sup>4+</sup>、Nb<sup>5+</sup>、Ta<sup>5+</sup>、Cr<sup>6+</sup>、Mo<sup>6+</sup>、W<sup>6+</sup>)替换钙钛矿相中的B位过渡金属元素(如Co<sup>3+</sup>)<sup>[20-23]</sup>,利用镧系元素(如La<sup>3+</sup>、Pr<sup>3+</sup>)替代钙钛矿结构中的A位碱土元素(如Sr<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup>)<sup>[15, 18]</sup>来改善材料的结构和化学稳定性,但是高价态的离子掺杂会导致氧空位的浓度降低,从而不利于氧离子的渗透过程。除此之外,有研究者<sup>[24]</sup>提出利用双层膜结构(如SrFe<sub>0.8</sub>Nb<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>/Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>双层膜)提高材料的稳定性。而另一种比较常见的单相混合导体透氧膜材料为萤石结构材料(如CeO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>和Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等),该类材料具有优异的化学稳定性,能够在CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>等气氛下长时间维持化学结构,但是由于萤石结构材料的电子导电性较低,其透氧性能往往低于钙钛矿结构的混合导体透氧膜材料。研究者们<sup>[25-28]</sup>通过对萤石结构的CeO<sub>2</sub>掺杂低价态的Pr元素或Gd元素,有效提高了材料的电导率,但是单相萤石结构混合导体透氧膜的透氧性能仍然不尽人意。

为了平衡混合导体透氧膜材料的透氧性能和稳定性,提出了双相混合导体透氧膜材料。一般来说,萤石相结构作为氧离子传输体,钙钛矿相结构作为氧离子和电子混合传输体,两相结构均匀混合(图2),形成致密的氧渗透网络,有利于氧离子和电子的渗透和运输<sup>[29-32]</sup>。相比于单相混合导体透氧膜材料,由于双相混合导体透氧膜的两相成分和比例可以根据实际情况进行调节,双相混合导体透氧膜的性能可以在更大程度上进行调控,以平衡材料透氧性能和稳定性之间的矛盾,因此双相混合导体透氧膜被认为有望替代单相混合导体透氧膜。近年来,对双相混合导体透氧膜的不同化学成分、两相比例、制备工艺、宏观结构、微观形貌及具体应用等方面进行了深入细致的研究。

## 2 混合导体透氧膜的机理

### 2.1 透氧性能的影响因素

通过混合导体透氧膜的氧气渗透过程主要包括以下步骤:步骤1,空气侧氧气分子扩散到膜表面;步骤2,分子氧与膜表面电子反应生成氧离子;步骤

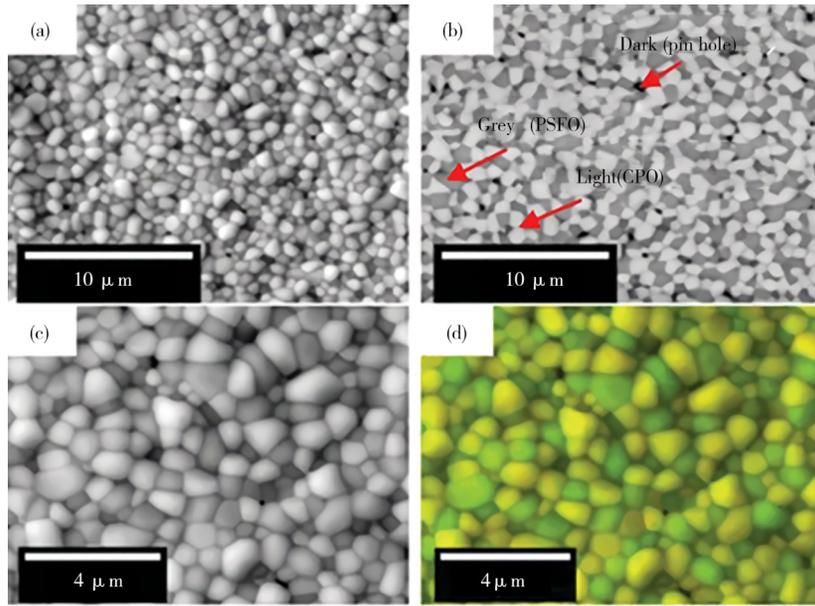


图 2 (a), (c)透氧性能测试前在空气中烧结 5 h 后的 40PSFO-60CPO 膜的 SEM 图, (b) BSEM 和 (d) EDXS 图<sup>[33]</sup>

Fig. 2 (a), (c)SEM, (b) BSEM, and (d) EDXS images of the 40PSFO-60CPO membrane after sintered at 1400 °C for 5 h in air before oxygen permeability test

3, 氧离子(或空位)在膜晶格内的体扩散;步骤 4, 晶格氧离子与吹扫侧膜表面电子-空穴反应生成氧气分子;步骤 5, 氧气分子从膜表面脱附。图 3 所示为

双相膜和三相膜中的氧离子和电子传输, 表示上述步骤 1~3, 而步骤 4~5 分别为步骤 2 和步骤 1 的逆过程。

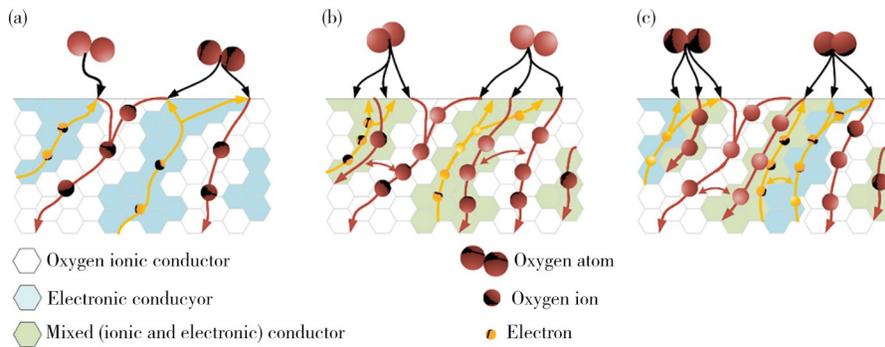


图 3 (a 和 b) 双相膜及 (c) 三相膜中的氧离子和电子传输<sup>[34]</sup>

Fig. 3 (a, b) Oxygen-ionic and electronic percolation in the dual-phase membranes and (c) triple-phase membrane

对于相对较厚的混合导体透氧膜, 气相和膜间的电阻(步骤 1 和步骤 5)比其他步骤小得多, 通常被认为可以忽略不计<sup>[35]</sup>。此时, 体扩散通常是控制步骤, 可以使用瓦格纳方程<sup>[36]</sup>来描述氧渗透通量。

$$J_{O_2} = \frac{RT}{4^2 F^2 L} \int_{P_{O_2}''}^{P_{O_2}' } \frac{\sigma_i \cdot \sigma_e}{\sigma_i + \sigma_e} d \ln P_{O_2} \quad (1)$$

式(1)中  $J_{O_2}$  为氧渗透通量,  $R$ ,  $T$  和  $F$  分别是气体常数、温度和法拉第常数,  $\sigma_i$  和  $\sigma_e$  分别是离子和电子电导率,  $P_{O_2}'$  和  $P_{O_2}''$  分别是混合导体透氧膜空气侧和吹扫侧的氧分压,  $L$  则是膜的厚度。由公式(1)可知:

温度越高、膜的厚度越小, 导电性越好; 两侧氧分压差越大, 对于体扩散步骤更加有利。

但是这一理论存在缺陷, 即可通过减小混合导体透氧膜的厚度来实现无限大的氧通量。郭等<sup>[37]</sup>对 60%Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub>-40%SrCo<sub>0.9</sub>Nb<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub>(质量分数, 60SDC-40SCN) 双相混合导体透氧膜进行研究发现: 当膜的厚度大于 0.8 mm 时,  $J_{O_2}$  与  $\frac{1}{L}$  近似在一条直线上, 这符合体扩散控制的情况; 而当膜的厚度小于 0.8 mm 时, 氧通量的增加并不明显; 当膜的

厚度为 0.6 mm 时,氧通量偏离了上述直线。E. Deronzier 等<sup>[38]</sup>基于  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  单相钙钛矿混合导体透氧膜的研究也表明,在致密层厚度较小时,氧通量主要由表面交换步骤控制。通过在薄的致密层表面流延生长多孔层,可以加快气态氧气分子的扩散,实现了比致密膜高出约 7 倍的氧通量。为了衡量厚度的影响,Bouwmeester 等<sup>[39]</sup>定义了特

征厚度  $L_c = \frac{D^*}{K_s}$ , 即当表面交换电阻和体扩散电阻

相等时的厚度,其中  $D^*$  及  $K_s$  分别是通过同位素交换测试测得的氧离子体扩散系数和氧表面交换系数。当厚度  $L > 10L_c$  时,可以认为渗透过程受体扩散控制;当  $10L < L_c$  时,可以认为渗透过程受表面交换过程控制。

除了温度、厚度、导电性、氧分压梯度和膜结构外,膜的晶粒尺寸、分布及晶界的面积等,也对透氧膜的透氧性能存在影响。对双相混合导体透氧膜而言,由于电子和离子偏向于在不同相中传输,氧的交换多发生在三相(氧离子传输相、电子传输相、气相)的交汇点处,晶粒尺寸减小能增加晶界数量,从而增加晶界上的三相点数量,有利于氧的表面交换过程。然而,在晶粒尺寸较大的情况下,虽然不利于表面控制条件下的氧交换过程,但有利于氧离子在体相中扩散。总体而言,晶粒尺寸对膜透氧量性能的影响与氧渗透的速率决定步骤有关。当表面交换过程为氧渗透速率决定步骤时,减小晶粒尺寸有利于提高透氧性能;当体相扩散为氧渗透速率决定步骤时,增大晶粒尺寸有利于提高透氧性能<sup>[40]</sup>。另外,氧离子传输相和电子传输相晶粒均匀分布,可以形成连续的导电网络,这也有利于双相混合导体透氧膜氧通量的提升<sup>[37,41]</sup>。

## 2.2 抗 $\text{CO}_2$ 性能的影响因素

具有钙钛矿结构的单相混合导体透氧膜已被广泛地研究,但是令人遗憾的是大部分单相钙钛矿混合导体透氧膜材料在  $\text{CO}_2$  气氛下表现出较差的结构稳定性和化学稳定性。主要是因为单相混合导体透氧膜在高温下容易与  $\text{CO}_2$  反应,部分含有碱土金属元素(如  $\text{Sr}$ <sup>[42]</sup>)的透氧膜容易形成碳酸盐类的杂质,这些杂质会阻碍氧的扩散,从而使得氧通量迅速下降。另外,许多具有高氧通量的透氧膜往往含有易变价的 Co 元素,其在高温下具有较高的膨胀系数,可破坏膜结构的稳定性<sup>[43]</sup>。

影响抗  $\text{CO}_2$  性能的因素可以从以下几个角度考虑:(1)对于大部分单相或是双相混合导体透氧膜,碱土金属元素和 Co 元素含量越少,结构和化学稳定

性越强;(2)通过萤石相与钙钛矿相两相耦合成为连续的导电网络,可以提高混合导体透氧膜材料的稳定性,但需要注意两相的相容性,可能产生破坏氧离子传输的中间相,阻碍氧的渗透<sup>[44]</sup>;(3)钙钛矿相中掺杂阳离子的半径和价态,在容忍因子与偏差较小时,更小的阳离子半径和更高的价态可以增强阳离子-氧离子平均键能,从而增强体系稳定性,但是这可能会伴随氧通量的下降<sup>[41]</sup>;(4)根据路易斯酸碱理论,掺杂相对酸度越强的离子可以增强在  $\text{CO}_2$  和  $\text{SO}_2$  气氛下稳定性<sup>[45]</sup>;(5)通过 Ellingham 图,从热力学角度判断各元素生成碳酸盐的难易程度<sup>[46]</sup>;(6)材料对于  $\text{CO}_2$  的吸附作用会降低氧通量,但是部分体系在去除吹扫气中的  $\text{CO}_2$  成分后氧通量会恢复<sup>[47]</sup>;(7)可将高氧通量但不稳定的材料作为多孔涂层覆盖在厚度较小的致密抗  $\text{CO}_2$  材料上,保持总体稳定性的前提下提高氧通量<sup>[38]</sup>。

## 3 抗 $\text{CO}_2$ 混合导体透氧膜材料研究进展

### 3.1 单相混合导体透氧膜材料

钙钛矿结构化合物是研究最广泛的混合导体透氧膜材料之一,其结构通式一般为  $\text{ABO}_3$ ,正负离子配位数之比为 12:6:6。其中 A 位元素一般为 La、Pr、Sm、Sr、Ba 和 Ca 等镧系元素或碱土元素,B 位元素一般为 Fe、Co、Al、Cu 和 Ti 等元素。

尽管含有 Sr 和 Co 等元素的单相钙钛矿混合导体透氧膜通常具备优异的初始透氧性能,但是其在  $\text{CO}_2$  气氛下稳定性较差<sup>[48]</sup>。为了平衡透氧性能与在  $\text{CO}_2$  气氛下的稳定性,人们经常使用镧系元素掺杂减少 A 位碱土金属元素含量,另外使用过渡金属元素掺杂减少 B 位 Co 元素含量。自从 Y. Teraoka 等<sup>[49]</sup>报道了具有高透氧性的  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0\sim 1, y=0\sim 1$ ) 钙钛矿型混合导体透氧膜后,许多研究人员进一步在该领域进行了深入的研究。随后发现<sup>[50]</sup>:混合导体透氧膜材料  $\text{SrCo}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M}=\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Cr}$ ) 在一定温度范围内会发生有序-无序转变,其中 1 mm 厚的  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  可在  $850^\circ\text{C}$  下氧通量达到  $0.23 \text{ mL}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ 。邵等<sup>[51]</sup>通过 Ba 部分取代  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  中的 A 位而得到  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ,这不仅提高了材料的稳定性,而且由于 Ba 的引入使 Co 和 Fe 趋向于  $\text{Co}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  存在,促使 B 位离子的平均价态降低,减小了阳离子-氧离子平均键能,也产生更多的氧空位,从而提高了透氧性能。研究发现<sup>[52]</sup>:1.8 mm 厚的

Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> 透氧膜,在 900 °C 操作温度下氧通量可达到 2.10 mL·cm<sup>-2</sup>·min<sup>-1</sup>;此外,B 位离子半径增加,以及容差因子更接近 1,这些也有利于立方钙钛矿结构的稳定性,但是该体系在还原气氛下仍不具备较好的稳定性。金等<sup>[53]</sup>通过掺杂 SrCo<sub>0.9</sub>Nb<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> (SCN) 和 Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> (BSCF) 探索出新思路,用氟离子(F<sup>-</sup>)代替金属阳离子,减小了阳离子(A 位和 B 位)与氧离子之间的平均键能,从而有利于氧空位的产生,但是这也破坏了体系的稳定性。因此,后来人们采用 Ga<sup>3+</sup>、Ti<sup>4+</sup>、Nb<sup>5+</sup>、Zr<sup>4+</sup>、Ta<sup>5+</sup> 和 Al<sup>3+</sup> 等价态稳定的金属元素代替 Co 来提高极端条件下的化学稳定性。后续开发的 La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>O<sub>3-δ</sub>, 虽然其氧通量为 0.58 mL·cm<sup>-2</sup>·min<sup>-1</sup>, 但却表现出优异的稳定性<sup>[54]</sup>。刘等<sup>[55]</sup>还开发了 Pr<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.925</sub>Si<sub>0.075</sub>O<sub>3-δ</sub> 材料,虽然其氧通量低于 Pr<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>FeO<sub>3-δ</sub>, 但在 100 h 产氢实验中性能仅损失 7%, 而且结构保持稳定。总体而言,大部分单相钙钛矿混合导体透氧膜材料仍无法在保持稳定性的同时具备较高的透氧性能(大于 1 mL·cm<sup>-2</sup>·min<sup>-1</sup>)。

### 3.2 双相混合导体透氧膜材料

双相混合导体透氧膜材料的两相分别承担氧离子和电子的主要传导,两相材料耦合可以改善单相混合导体透氧膜材料的透氧性能或稳定性。两相均匀分布并形成连续导电网络,所以晶粒粒径较小时可形成更大面积晶界,有利于两相间电荷交换,有利于透氧性能提高,这点与单相混合导体透氧膜不同<sup>[41]</sup>。两相在工作条件下应具有化学惰性,不产生阻碍氧离子传输的中间相<sup>[44]</sup>。目前,双相混合导体透氧膜主要包括 IC-EC、IC-MIEC 和 MIEC-MIEC 三类。

IC-EC 型是通过纯氧离子导电相和纯电子导电相的耦合而获得的混合导电性体系,其稳定性增强。萤石结构由于其优异的氧离子导电性,常用作 IC 相,如钇稳定氧化锆(YSZ)、氧化铋(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)和氧化铈(CeO<sub>2</sub>)。其中,CeO<sub>2</sub> 因具有较低的工作温度和较好的稳定性而更加常用,但 CeO<sub>2</sub> 在还原性气氛下易产生少量极化子而使 Ce<sup>4+</sup> 变为 Ce<sup>3+</sup>, 获得与离子电导率相当的电子电导率,并伴随不希望出现的化学膨胀。常用的方法是通过低价或固定价态的镧系元素(如 La、Gd、Pr、Sm 和 Nd)掺杂增加氧空位,从而提高离子电导率<sup>[28,56-57]</sup>。

贵金属(如 Au、Ag、Pd 和 Pt)最早被用作 EC 相,但由于需要 30%~40% 的体积占比以形成连续导电网络、成本过高及两相间热膨胀系数不匹配,造成结构稳定性较差。因此,具有电子导电性的钙钛

矿相材料被用作 EC 相,从而开发了 Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub>-La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3-δ</sub> 和 Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub>-La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>CrO<sub>3-δ</sub> 等体系<sup>[44,58]</sup>。但是,这类电子导体的离子电导率过低,阻碍了氧离子在萤石相颗粒之间的传输<sup>[59]</sup>,而且氧交换反应(OSER)只发生在三相交点(TPB)。因此,这类材料虽然具有较好的稳定性,但是氧渗透率较低。

IC-MIEC 型混合导体透氧膜中 IC 相仍以掺杂 CeO<sub>2</sub> 为主,如 Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub> (SDC)、Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub> (GDC) 和 Ce<sub>0.9</sub>Pr<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub> (CPO)。朱等<sup>[60]</sup>为了避免 EC 相阻碍氧离子的传输,以 MIEC 钙钛矿相(Ln<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>FeO<sub>3-δ</sub>) 替代纯电子导电相,从而开发了 IC-MIEC 型双相混合导体透氧膜,研究发现:钙钛矿相中氧离子通过氧空位传输,而电子通过 B 位多价金属离子与氧离子间的 B—O—B 键传输;通常 MIEC 相的电子电导率为离子电导率的 100~1000 倍,即以电子导电为主。MIEC 相与 IC 相耦合时 TPB 扩展到钙钛矿相表面,对于氧离子传输起促进而非阻碍作用。通常单相 MIEC 透氧膜 Ln<sub>x</sub>(Ba, Sr, Ca)<sub>1-x</sub>Co<sub>y</sub>Fe<sub>1-y</sub>O<sub>3-δ</sub> (0≤x≤1, 0≤y≤1) 具有较高的氧渗透通量,但其稳定性不足,而作为 IC-MIEC 型双相混合导体透氧膜中 MIEC 相时,尽管 A 位的 Ba 或 Sr 离子在 CO<sub>2</sub> 气氛下易形成碳酸盐而破坏钙钛矿相结构,但 B 位离子与氧离子形成的 B—O—B 键作为电子传输通道依然可能保存完好<sup>[61]</sup>。此外,掺杂的 CeO<sub>2</sub> 萤石相材料在 CO<sub>2</sub> 气氛下稳定性好,有利于维持膜的结构完整。因此,这种含 Co 双相混合导体透氧膜材料在 CO<sub>2</sub> 气氛下可以保持一定的稳定性,同时具备较高的透氧性。薛等<sup>[62]</sup>开发了 60%Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub>-40%Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> (质量分数) 双相混合导体透氧膜,厚度为 0.5 mm 的膜在 950 °C 的 CO<sub>2</sub> 气氛下的氧通量达到了 0.67 mL·cm<sup>-2</sup>·min<sup>-1</sup>, 在纯 CO<sub>2</sub> 作为吹扫气时可维持透氧性能 800 min 以上。

为了降低成本和进一步提高稳定性,无 Co 的 IC-MIEC 型双相混合导体透氧膜也被广泛研究。王等<sup>[63]</sup>研究了镧系元素同时掺杂到萤石相和钙钛矿相 A 位的影响,结构为 60%Ce<sub>0.9</sub>Ln<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub>-40%Ln<sub>0.6</sub>Ca<sub>0.4</sub>FeO<sub>3-δ</sub> (质量分数, CLnO-LnCFEO, Ln=La、Pr、Nd、Sm), 其中 CPO-PCFO 表现出了最佳稳定性,但是厚 0.6 mm 的膜在 1000 °C 的 CO<sub>2</sub> 气氛下的氧通量仅达到 0.25 mL·cm<sup>-2</sup>·min<sup>-1</sup>。陈等<sup>[31]</sup>报道的 40%Ce<sub>0.9</sub>Pr<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub>-60%La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.9</sub>Cu<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> (质量分数) 体系通过在 B 位掺杂 Cu 元素替换 Fe, 厚 0.5 mm 的膜在 900 °C 的 CO<sub>2</sub> 气氛下的氧通量达到了 0.71 mL·cm<sup>-2</sup>·min<sup>-1</sup>, 表现出优异的透氧性能,同

时保持化学稳定性超过 2050 h,表明 CPO-LSFCO 有望应用于实际工业氧气生产中。

通过共掺杂可使萤石相具有较强的电子导电性,即获得 MIEC-MIEC 型双相混合导体透氧膜,此时两相分别以离子导电和电子导电为主,组成连续导电网络,而 TPB 和 OSER 扩展到两相表面,因此理论上能提高透氧性能或增强催化活性,如 GDC 掺杂过渡金属(Co,Fe,Cu)氧化物可以增强电子电导率,并作为烧结助剂降低烧结温度<sup>[64]</sup>。Fang 等<sup>[65]</sup>报道了 75%Ce<sub>0.85</sub>Gd<sub>0.1</sub>Cu<sub>0.05</sub>O<sub>2-δ</sub>-25%La<sub>0.6</sub>Ca<sub>0.4</sub>FeO<sub>3-δ</sub>(质量分数,CGCO-LCF) 双相 MIEC 膜,厚 0.5 mm 膜在

950 °C 的 CO<sub>2</sub> 气氛下的氧通量达到 0.70 mL·cm<sup>-2</sup>·min<sup>-1</sup>,并且可以长期保持稳定。王等<sup>[66]</sup>则使用 Cu 同时掺杂了萤石相和钙钛矿相,制备出最佳成分为 60%Ce<sub>0.85</sub>Pr<sub>0.1</sub>Cu<sub>0.05</sub>O<sub>2-δ</sub>-40%Pr<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.95</sub>Cu<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub>(质量分数)的双相混合导体透氧膜,厚 0.6 mm 膜可在 1000 °C 的 CO<sub>2</sub> 气氛下的氧通量达到 0.98 mL·cm<sup>-2</sup>·min<sup>-1</sup>,但由于透氧过程 CuO 的析出及 Sr 元素的不断迁移,此膜的透氧量在 65 h 后下降到 0.85 mL·cm<sup>-2</sup>·min<sup>-1</sup>。上述三种类型的双相混合导体透氧膜在 CO<sub>2</sub> 气氛下均表现出良好的氧通量稳定性,如图 4 所示。

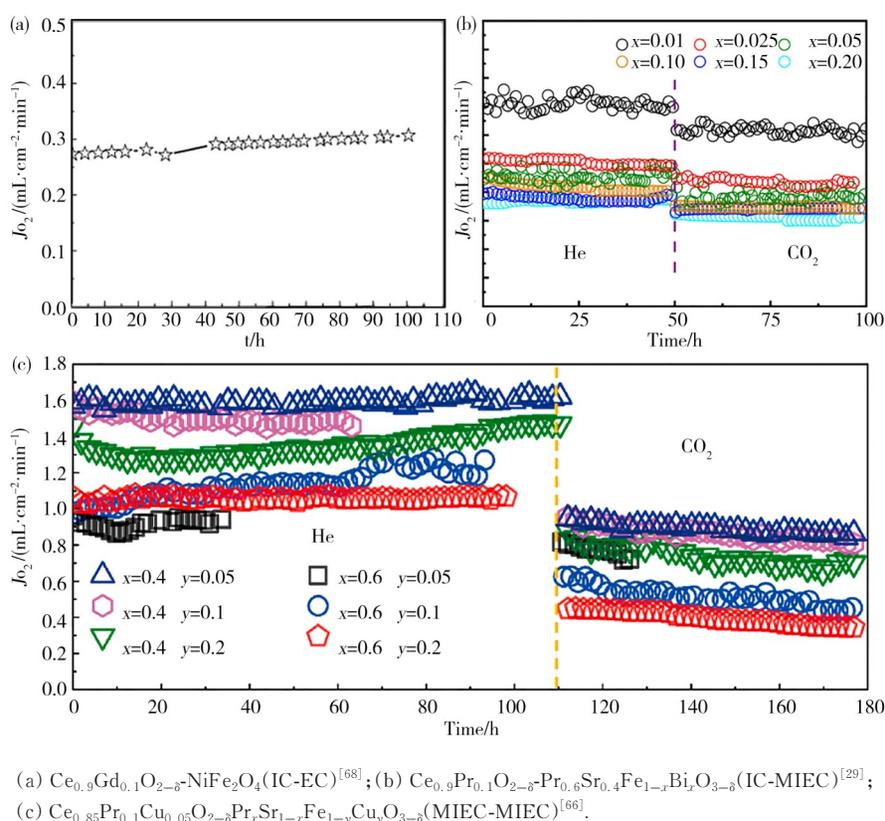


图 4 CO<sub>2</sub>气氛下氧通量随时间稳定性曲线<sup>[29,66,68]</sup>

Fig. 4 Oxygen flux as a function of time in CO<sub>2</sub> atmosphere

此外, Jia 等<sup>[67]</sup>报道了新的三元导电(H<sup>+</sup>/O<sup>2-</sup>/e<sup>-</sup>)膜,利用陶瓷前驱体的自动相分离制备了 Ce<sub>0.90</sub>Gd<sub>0.10</sub>O<sub>3-δ</sub>-SrCe<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub>-SrFe<sub>0.95</sub>Ce<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub>(CGO-SCF-SFC)材料,三相分别作为氧离子导体、质子导体和电子导体,通过 CGO 相原位脱氧增强水分解及 SCF-SFC 网络分离 H<sub>2</sub> 为质子,体系表现出了更高的 H<sub>2</sub> 通量和 CO<sub>2</sub> 耐受性,在 940 °C 的 CO<sub>2</sub> 气氛下的 H<sub>2</sub> 通量达到了 0.54 mL·cm<sup>-2</sup>·min<sup>-1</sup>,并可以稳定在 0.33 mL·cm<sup>-2</sup>·min<sup>-1</sup>,可用于含 CO<sub>2</sub> 气氛下产氢。

## 4 双相混合导体透氧膜材料的应用进展

### 4.1 富氧燃烧过程与透氧膜耦合

富氧燃烧与透氧膜耦合是抗 CO<sub>2</sub> 透氧膜材料最主要的应用之一。发电厂的富氧燃烧系统有助于对尾气进行 CO<sub>2</sub> 捕捉和回收,是实现“碳达峰、碳中和”目标的潜在途径之一。单相钙钛矿混合导体透氧膜材料具有良好的透氧性能,但是它们在低氧分压气

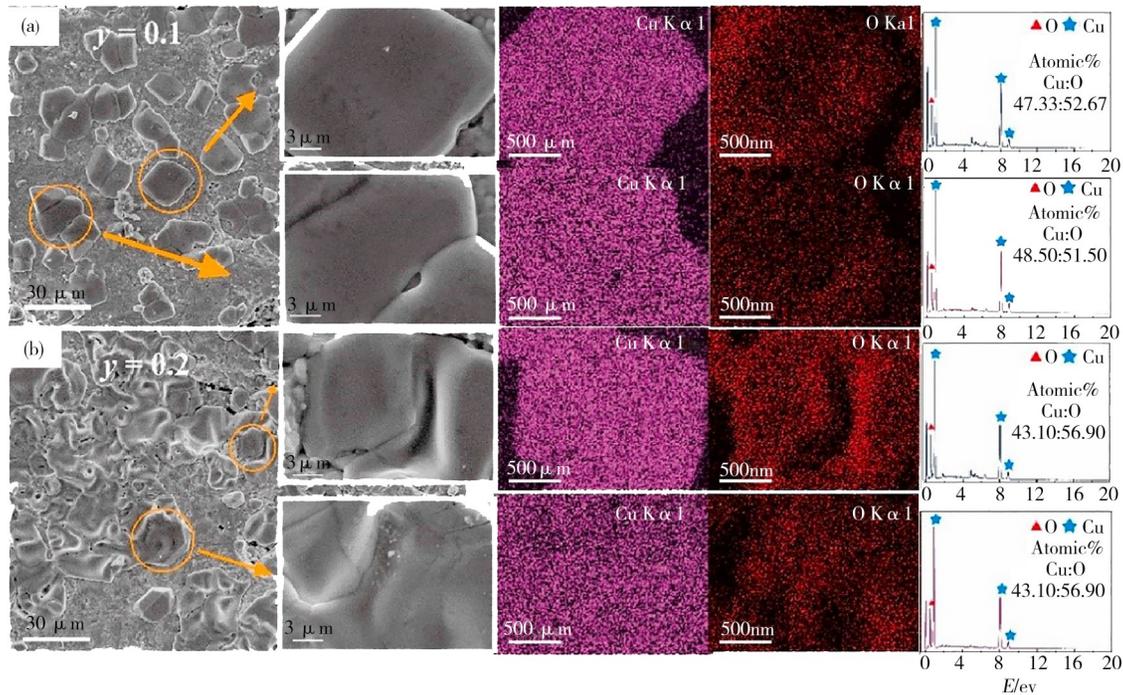
氮(特别是CO<sub>2</sub>气氛)中的稳定性不足。为了推进混合导体透氧膜材料在富氧燃烧的工业化进程,研究人员设计并成功合成了一系列抗CO<sub>2</sub>的混合导体透氧膜材料,其中双相混合导体透氧膜材料在其中表现最为出色。德国莱布尼茨汉诺威大学Caro教授课题组<sup>[68-70]</sup>率先提出,使用仅含过渡金属元素(不含碱土金属元素)的材料作为双相混合导体透氧膜的电子传输相(ECP)和仅含镧系金属元素的具有良好氧离子导电性且结构稳定的材料作为氧离子传输相(ICP),利用固相粉末法或一锅溶胶凝胶法成功制备出Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub>-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Ce<sub>0.9</sub>Pr<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub>-Mn<sub>1.5</sub>Co<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>等双相混合导体透氧膜材料,该系列材料在以纯的CO<sub>2</sub>作为吹扫气体的长效透氧性能测试中表现极佳的稳定性。受到此思路的启发,同类型的不含碱土金属元素的抗CO<sub>2</sub>双相混合导体透氧膜被相继开发出来。为进一步推进混合导体透氧膜材料在富氧燃烧应用中的工业化进程,双相混合导体透氧膜材料在SO<sub>x</sub>等腐蚀性气氛下的稳定性也被广泛关注。Ramasamy等<sup>[71]</sup>设计并开发了Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub>-FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>双相混合导体透氧膜材料,并且证实该材料具有优秀的抗CO<sub>2</sub>性能,在850℃下SO<sub>2</sub>气氛中工作200h,仍能保持良好的化学稳定性。Bermudez等<sup>[18]</sup>提出的Ce<sub>0.8</sub>Tb<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub>-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>材料,在SO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O气氛中经长达1000h的处理后化学结构仍能维持不变,未见硫元素进入材料中。与之相比,La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub>材料在CO<sub>2</sub>和SO<sub>2</sub>气氛中处理后极易分解为富含Sr元素的SrCO<sub>3</sub>和SrSO<sub>4</sub>,以及CoO和Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。与此同时,Pirou等<sup>[10,12,72]</sup>开发了以高稳定离子导体(ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.89</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.01</sub>(Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.10</sub>作为双相混合导体透氧膜的离子传输相的一系列材料,并在模拟发电厂烟气(CO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O混合气体)气氛下进行透氧性能测试,均表现出优秀的化学和结构稳定性。研究表明,在含SO<sub>2</sub>气氛下(ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.89</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.01</sub>(Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.10</sub>-MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>材料的透氧量显著下降,主要原因是SO<sub>2</sub>的吸附阻断了氧传输活性位点;但重新将此材料置于无SO<sub>2</sub>的环境中进行测试,发现透氧量缓慢恢复到初始状态。多种表征结果也证明了该系列材料并未在SO<sub>2</sub>气氛中发生不可逆的破坏<sup>[10]</sup>,这有效地推动了双相混合导体透氧膜应用于富氧燃烧的研究进程。

总体而言,不含碱土元素的双相混合导体透氧膜材料的透氧量较低,在工业化方面仍然任重道远。因此,使用含少量碱土元素(如Sr)的钙钛矿结构材料作为氧离子和电子混合传输相,使用有出色抗CO<sub>2</sub>性能的萤石相结构作为离子传输相的策略仍被

广泛关注。针对这一策略,杨维慎研究员课题组<sup>[47,73]</sup>报导了一系列含Sm的双相混合导体透氧膜材料,如Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>-Sm<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Mn<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>和Ce<sub>0.85</sub>Sm<sub>0.15</sub>O<sub>1.9</sub>-Sm<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Al<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.7</sub>O<sub>3</sub>,其中Ca<sup>2+</sup>可能会略微降低氧的表面交换速率从而降低透氧量,但对材料的渗透稳定性没有明显影响,这表明该系列材料同样具有较高的耐CO<sub>2</sub>稳定性。与此同时,德国莱布尼茨汉诺威大学Caro教授课题组提出含氧离子和电子混合传输相的Fe基双相混合导体透氧膜材料,如Ce<sub>0.9</sub>Pr<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub>-Pr<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>FeO<sub>3-δ</sub><sup>[33]</sup>、Ce<sub>0.9</sub>Nd<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub>-Nd<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>FeO<sub>3-δ</sub><sup>[74]</sup>和Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub>-Sm<sub>0.3</sub>Sr<sub>0.7</sub>Cu<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub><sup>[75]</sup>,其中厚度为0.6mm的Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub>-Sm<sub>0.3</sub>Sr<sub>0.7</sub>Cu<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub>(CSO-SSCFO)双相混合导体透氧膜在1000℃纯CO<sub>2</sub>气氛中吹扫的情况下的高透氧量为1.15mL·cm<sup>-2</sup>·min<sup>-1</sup>,并且在能200h以上保持稳定,未发现碱土元素Sr的富集,但Cu出现富集的现象。另外,Ca元素被认为是Sr的有效替代者,因为根据热力学原理,在相同条件下与Sr和Ba相比,Ca不易与CO<sub>2</sub>反应形成CaCO<sub>3</sub>,且Pr<sub>0.6</sub>Ca<sub>0.4</sub>FeO<sub>3-δ</sub>材料表现出较高的电导率。因此,含Ca系列的双相混合导体透氧膜材料也被广泛关注。近年来,设计并成功合成了一系列含Ca的铁基双相混合导体透氧材料,如Ce<sub>0.9</sub>Pr<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub>-Pr<sub>0.6</sub>Ca<sub>0.4</sub>Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub><sup>[76]</sup>、Ce<sub>0.9</sub>Pr<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub>-Pr<sub>0.6</sub>Ca<sub>0.4</sub>FeO<sub>3-δ</sub><sup>[77]</sup>、Ce<sub>0.9</sub>Pr<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub>-Ln<sub>0.6</sub>Ca<sub>0.4</sub>FeO<sub>3-δ</sub>(Ln=La,Pr,Nd,Sm)<sup>[63]</sup>,它们在1000℃的CO<sub>2</sub>吹扫下保持透氧量稳定100h以上。但是,发现这些材料在无添加La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>CoO<sub>3-δ</sub>催化层的情况下透氧量较低,低于1cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup>。另外,由于Fe离子和Co离子在高温情况下会被还原为低价态,发生化合价改变,这有利于氧空位的产生,使得氧离子更容易传输,但可能会损害材料的结构稳定性,导致材料机械性能恶化。因此,为了平衡材料的透氧性能和稳定性,提出了利用较稳定价态的离子(如Al和Ga等)去替代易变价的Fe和Co<sup>[38,78-84]</sup>。最近,我们课题组<sup>[80]</sup>报道了Ce<sub>0.9</sub>Pr<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub>-Pr<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.6</sub>Al<sub>0.4</sub>O<sub>3-δ</sub>双相混合导体透氧膜材料,其在1000℃的CO<sub>2</sub>吹扫下的透氧量为0.45cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup>,并稳定保持100h以上,并且XRD结果表明高温下在CO<sub>2</sub>气氛中无杂相生产。然而,大部分双相混合导体透氧膜材料的透氧性能仍然难以满足工业化需求,亟需设计并开发既有高透氧量,又有较高耐CO<sub>2</sub>稳定性的材料。近年来,Cu掺杂调控的混合导体透氧膜材料引发了研究者的广泛关注。许多报导<sup>[32]</sup>显示Cu掺杂有利透氧性能的大幅提高,这可能是由于Cu掺杂使得萤石相结构材料的

电子导电性大幅提高,由此组成氧离子电子混合导电相(萤石相)和氧离子电子混合导电相(钙钛矿相)的双相混合导体结构。Du等<sup>[85]</sup>报导了含铜的铁基双相混合导体透氧膜  $\text{La}_{0.15}\text{Ce}_{0.85}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ - $\text{La}_{0.15}\text{Sr}_{0.85}\text{FeO}_{3-\delta}$ , 研究发现两相分布均匀且形成相互渗透的网络,在  $900\text{ }^\circ\text{C}$  时获得了超过  $7\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  的电导率,并能长期在  $\text{CO}_2$  气氛下保持稳定。Wang等<sup>[66]</sup>设计并采用一锅溶胶凝胶法制备了  $\text{Ce}_{0.85}\text{Pr}_{0.1}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ - $\text{Pr}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$  双相混合导体透氧膜材料,其在  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  的 He 吹扫下获得  $1.60\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  的透氧量并能持续工作 105 h 以上,在  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  的  $\text{CO}_2$  吹扫下获得  $0.98\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  透氧量并持续工作 65 h 以上,同时发现长时间的运作会导致 Cu 从膜表面以 CuO 的形式析出及 Sr 元素的迁移(图 5)。最近,Chen等<sup>[31-32, 86]</sup>提出了一系列含 Cu 的铁基双相混合

导体透氧膜材料,如  $\text{Ce}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ - $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 、 $\text{Ce}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ - $\text{Nd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 、 $\text{Ce}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (M=La、Pr、Nd、Sm、Gd、CMO)- $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (LSFCO),其中 CPO-LSFCO 材料能在  $\text{CO}_2$  气氛吹扫的条件下持续工作 2050 h,该系列材料为设计高性能抗  $\text{CO}_2$  双相混合导体透氧膜材料提供了指导方针。总体而言,研究者们已经在抗  $\text{CO}_2$  双相混合导体透氧膜材料的设计和合成方面做出了巨大努力,但研发出兼具良好透氧性能和高稳定性的双相混合导体透氧膜材料仍然任重道远。此外,除了模拟  $\text{CO}_2$  环境中运作外,如何在  $\text{SO}_x$  和  $\text{H}_2\text{S}$  等腐蚀性气氛下稳定地运作也是富氧燃烧中面临的主要困难之一。因此,除了抗  $\text{CO}_2$  双相混合导体透氧膜材料外,抗  $\text{SO}_2$  及  $\text{H}_2\text{S}$  等腐蚀性气体的混合导体透氧膜材料也亟需研究。



(a)  $y=0.1$ ; (b)  $y=0.2$ .

图 5 长时间稳定性测试之后的 60%  $\text{Ce}_{0.85}\text{Pr}_{0.1}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ -40%  $\text{Pr}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$  (质量分数,  $x=0.4$ ;  $y=0.1, 0.2$ ) 膜的空气侧表面的 EDXS 和元素聚集图<sup>[66]</sup>

Fig. 5 EDXS and element mappings for the surfaces of the air sides 60 wt. %  $\text{Ce}_{0.85}\text{Pr}_{0.1}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ -40 wt. %  $\text{Pr}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0.4$ ;  $y=0.1, 0.2$ ) after long-term oxygen permeation stability test

## 4.2 膜反应器与水分解产氢耦合

氢能是重要的高能量密度的可再生清洁能源,在使用过程中不会对环境造成污染,其生产、储存、运输和利用是实现“碳达峰、碳中和”目标的关键一环。水分解反应产氢是氢能制备的常见方式,但转化率较低、成本较高。而混合导体透氧膜材料反应

器与水分解耦合可以极大地提高水分解的反应转化率,在氢气的制备、分离与纯化方面有重要作用。图 6(a)为膜反应器与水分解产氢耦合进行氢气纯化的示意图。混合导体透氧膜水分解产氢与电厂的综合气化联合循环(IGCC)系统集成有利于提高能源的利用率,高效地捕获  $\text{CO}_2$ ,减少  $\text{CO}_2$  的排放<sup>[87]</sup>。在此

应用中,膜体不可避免地要与 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 和 H<sub>2</sub> 接触,因此要求膜体至少要有良好的抗 CO<sub>2</sub> 性能。Cai 等<sup>[88]</sup>制备了用 Ni/SDC 催化层涂覆的 Ce<sub>0.85</sub>Sm<sub>0.15</sub>O<sub>1.925</sub>-Sr<sub>2</sub>Fe<sub>1.5</sub>Mo<sub>0.5</sub>O<sub>6-δ</sub> 双相混合导体透氧膜材料,其在 900 °C 时获得氢分离速率为 6.6 mL·cm<sup>-2</sup>·min<sup>-1</sup>,并且能够在含有 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S 的气氛下稳定工作 532 h,展现出优秀的稳定性。Li 等<sup>[89]</sup>制备了 Ce<sub>0.85</sub>Sm<sub>0.15</sub>O<sub>2</sub>-Sm<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Al<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.7</sub>O<sub>3-δ</sub> 双相混合导体透氧膜材料,深入探究了不同厚度和结构类型的膜对氢分离性能的影响,并发现其在低温运行时,提高催化剂活性比降低膜厚度更有效。Liu 等<sup>[90]</sup>通过溶胶-凝胶法制备了单相 Pr<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.9</sub>M<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> (PSFM, M=Fe、Al、Zr、W) 材料,研究发现掺杂 Al<sup>3+</sup>、Zr<sup>4+</sup>、W<sup>6+</sup> 可以显著提高膜的化学稳定性和长期稳定性。其中,由于 Pr<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> 的氧空位含量更高,Al<sup>3+</sup> 掺杂可获得最高的产氢速率,在 900 °C 时可到达 1.07 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup>。在此基础上,Xu 等<sup>[91]</sup>制备了双相 Ce<sub>0.85</sub>Pr<sub>0.15</sub>O<sub>2-δ</sub>-Pr<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> 透氧膜材料,该

材料可以获得 0.99 mL·cm<sup>-2</sup>·min<sup>-1</sup> 的产氢速率,并且在长达 100 h 的测试中产氢速率仅下降 10%。然而,在此测试过程中,钙钛矿结构的 Pr<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> 相并不稳定,在膜体的吹扫侧会生成 Fe(SiO<sub>3</sub>) 和 Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 杂质(其中硅元素来源于吹扫侧的密封石英管),这不利于膜体的稳定运行,且可能是导致透氧量降低的原因之一。近日,江河清研究员课题组<sup>[92]</sup>提出用 Ti 元素替换钙钛矿结构中的 Fe 元素,制备出高稳定性的 Ce<sub>0.9</sub>Pr<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub>-Pr<sub>0.1</sub>Sr<sub>0.9</sub>Mg<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.9</sub>O<sub>3-δ</sub> 双相混合导体透氧膜材料,并在 940 °C 下获得 0.52 mL·cm<sup>-2</sup>·min<sup>-1</sup> 的产氢速率。如图 6(b) 和图 6(c) 所示,在含 H<sub>2</sub> 的气氛下,CPO-PSM-Ti 依然能保持良好的晶粒形貌和清晰的晶界,然而 CPO-PSM-Fe 被严重腐蚀,两相难以区分,表明 Ti 离子有利于维持材料在还原性气氛下的稳定性。总而言之,膜反应器与水分解产氢耦合,对氢气进行提纯是目前混合导体透氧膜应用的热点之一,混合导体透氧膜材料的稳定性仍是研究者工作的重点。

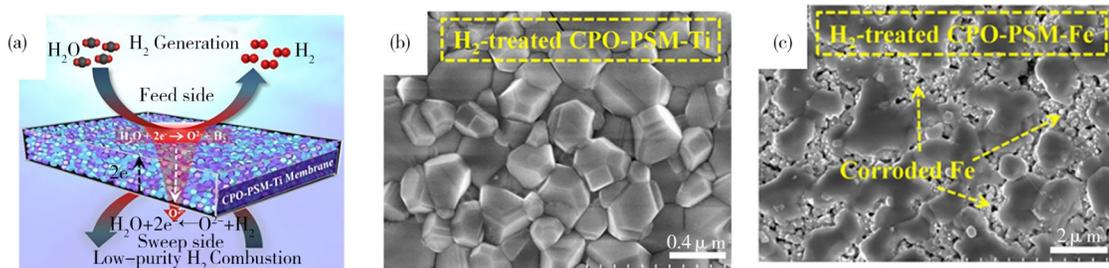


图 6 (a) 为膜反应器与水分解产氢耦合进行氢气纯化的示意图, (b) 和 (c) 为含氢气气氛处理后的 CPO-PSM-Ti 和 CPO-PSM-Fe 的 SEM 图<sup>[92]</sup>

Fig. 6 (a) Schematic diagram of hydrogen purification by coupling membrane reactor with hydrogen production by water decomposition, (b-c) the SEM images of the H<sub>2</sub>-treated CPO-PSM-Ti and CPO-PSM-Fe membrane

### 4.3 膜反应器与甲烷部分氧化过程耦合

甲烷部分氧化是混合导体透氧膜材料的另一个重要应用。如图 7(a) 所示,利用混合导体透氧膜作为膜催化反应器,通过甲烷制备 H<sub>2</sub> 和 CO,其反应后的比例 V<sub>H<sub>2</sub></sub>:V<sub>CO</sub> 接近 2,更有利于后续工业过程的进行。天然气中的主要成分是甲烷,但同时也存在一定量的 CO<sub>2</sub>,因此要求膜反应器需要具有一定的抗 CO<sub>2</sub> 性能,以维持系统的稳定性。Luo 等<sup>[72-73]</sup>通过溶胶-凝胶法制备了 Ce<sub>0.9</sub>Pr<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub>-Pr<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>FeO<sub>3-δ</sub> (CPO-PSFO) 和 Ce<sub>0.9</sub>Nd<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub>-Nd<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>FeO<sub>3-δ</sub> (CNO-NSFO) 等材料。如图 7(b) 所示,CPO-PSFO 双相混合导体透氧膜在 950 °C 下甲烷转化率可达 99.0%,同时 CO 选择性为 97.0%,并且在反应后仍能保持完整的两相结构,展现了出色的稳定性。Cai 等<sup>[93]</sup>设计并开发了 Ce<sub>0.85</sub>Sm<sub>0.15</sub>O<sub>1.925</sub>-Sm<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Cr<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.7</sub>O<sub>3-δ</sub> (SDC-

SSCF) 双相混合导体透氧膜材料,该材料(厚度 0.5 mm)在 950 °C 下透氧量高达 7.6 mL·cm<sup>-2</sup>·min<sup>-1</sup>,其比相同条件下的无 Cr 含 Al 的双相混合导体透氧膜材料 Ce<sub>0.85</sub>Sm<sub>0.15</sub>O<sub>1.925</sub>-Sm<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Al<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.7</sub>O<sub>3-δ</sub> (SDC-SSAF) 的透氧量高 1.8 倍,这主要是因为 Cr 元素对 Al 的替换有效提高了 SDC-SSCF 材料在低氧分压下的电导率,从而增强了膜反应器的透氧性能。在长达 220 h 的甲烷重整过程中,甲烷转化率大于 95%,CO 选择性大于 98%。Liang 等<sup>[94]</sup>利用 Ce<sub>0.9</sub>Pr<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub>-Pr<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>FeO<sub>3-δ</sub> 材料作为膜反应器,与太阳能和催化热分解过程结合,在膜的一侧(吹扫侧)将 CH<sub>4</sub> 转化为 H<sub>2</sub> 和 CO。在膜的另一侧(进料侧)将 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 分解产生 H<sub>2</sub> 和 CO,其中 CPO-PSFO 膜表面实际上发挥热解催化剂的作用,膜上的氧空位为催化的活性位点。另外,Li 等<sup>[7]</sup>制备出具有催化

层、40  $\mu\text{m}$  薄致密层和厚多孔支撑层不对称结构的  $\text{Sm}_{0.15}\text{Ce}_{0.85}\text{O}_{1.925}\text{-Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$  双相混合导体透氧膜材料,通过改进膜的总体结构,降低致密层的厚度,进一步提高了透氧性能。该材料可获得氨合成气生成速率  $20.7\text{ mL}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ 、液体燃料合成气生成速率  $50.1\text{ mL}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$  及氧渗透速率  $9.1\text{ mL}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ 。Zhang 等<sup>[95]</sup>设计并制备了  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{0.95}\text{Ag}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  中空

纤维膜,并将  $\text{Ni/LaNiO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化层涂覆在纤维膜的内表面,在甲烷重整反应进行的同时,在空气中提纯  $\text{N}_2$ 。在甲烷重整反应中,900  $^\circ\text{C}$  下实现了 99% 的甲烷转化率并拥有 93% 的 CO 选择性,还能从混合空气侧分离出纯度超过 99.99% 的  $\text{N}_2$ 。此外,该材料具有优秀的稳定性,能在甲烷部分氧化过程中持续稳定 200 h。

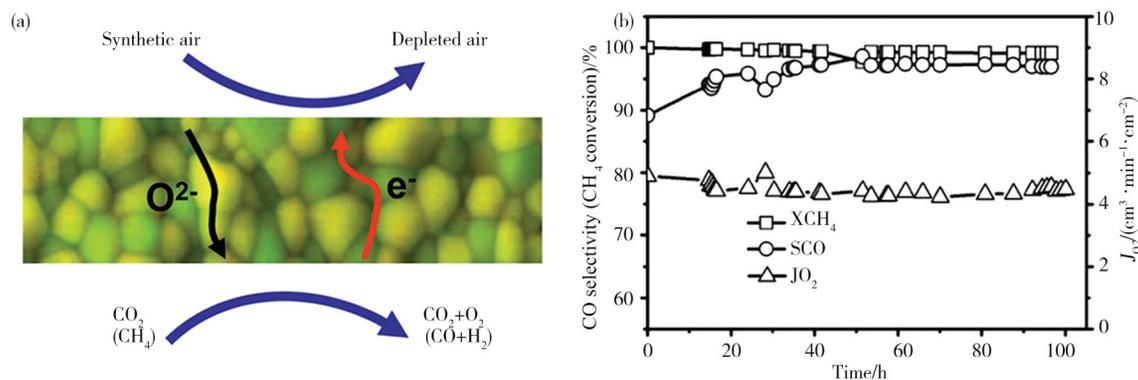


图7 (a)膜反应器与甲烷部分氧化耦合的示意图及(b)CPO-PSFO双相混合导体透氧膜在950  $^\circ\text{C}$ 下氧通量、 $\text{CH}_4$ 转化率和CO选择性的稳定性图<sup>[33]</sup>

Fig. 7 (a) Schematic diagram of partial oxidation of methane coupled with membrane reactor, (b) time dependence of oxygen permeation flux,  $\text{CH}_4$  conversion, and CO selectivity for CPO-PSFO dual-phase membrane at 950  $^\circ\text{C}$

## 5 总结与展望

双相混合导体透氧膜材料,在高温需氧行业如富氧燃烧、水分解产氢和甲烷部分氧化等应用中具有重要作用。其中透氧膜与富氧燃烧系统耦合有助于捕捉  $\text{CO}_2$ ,减少  $\text{CO}_2$  的排放,是实现国家“碳达峰、碳中和”目标的潜在途径之一。由于双相混合导体透氧膜材料可以根据实际应用需求可以调节、选择双相组分,所以其比单相混合导体透氧膜材料在  $\text{CO}_2$  气氛下具备更好的稳定性,从而被广泛的研究并取得众多的进展,是平衡透氧膜材料的透氧性能与稳定性的可能有效途径。然而,在实现广泛的商业应用之前,实际运行条件下氧通量与膜稳定性之间的权衡仍是双相混合导体透氧膜未来发展亟待解决的问题。目前,主要思路是在保证双相混合导体透氧膜材料的稳定性的前提下,提高双相混合导体透氧膜材料的透氧性能。其中MIEC-MIEC双相混合导体透氧膜材料,在增加活性表面积和混合导电性能方面具有明显的理论优势。一方面,近期的研究结果表明,Cu作为两相的掺杂剂可以大大提高双相混合导体透氧膜材料的透氧性能,但是部分双相混合

导体透氧膜材料仍会出现  $\text{CuO}$  的析出等问题。另一方面,后期需要从应用角度进一步研究透氧膜与后端系统之间的耦合,尤其是膜反应器与水分解产氢和甲烷部分氧化等反应的集成。目前,优异的机械强度和更大的单位体积膜面积仍是透氧膜实际应用的重要条件,如中空纤维膜、大面积的非对称支撑平板膜等,在工业应用中具有很大的潜力。但是目前,不同几何形貌的双相混合导体透氧膜材料仍具有自身的局限性,比如具有高单位体积膜面积的中空纤维膜材料,其机械强度较弱,然而非对称支撑平板膜仍存在密封困难等难题。整体而言,经过各国学术界、工业界的研究人员的不断努力,双相混合导体透氧膜材料的成员不断壮大,其透氧性能及稳定性的记录也不断刷新和不断提高。因此,兼具气体分离及催化性能的双相混合导体透氧膜材料在未来的工业实践中仍具有较强的竞争力,并有望助推我国早日实现“碳达峰、碳中和”的目标。

### 参考文献:

- [1] 李洪言,李家龙,林名桢,等.“碳中和”背景下2020年全球能源供需分析[J].天然气与石油,2021,39(6):132-143.

- [2] BP. Statistical review of world energy, 70th edition[R]. London: BP, 2021.
- [3] 习近平. 在第七十五届联合国大会一般性辩论上的讲话[J]. 中华人民共和国国务院公报, 2020(28): 5-7.
- [4] ABUBAKAR Z, MOKHEIMER E M A, KAMAL M M. A review on combustion instabilities in energy generating devices utilizing oxyfuel combustion [J]. International Journal of Energy Research, 2021, 45 (12): 17461-17479.
- [5] HU Y, YAN J. Oxyfuel combustion for CO<sub>2</sub> capture [M]. New York: John Wiley & Sons Inc, 2015: 1-29.
- [6] FIGUEROA J D, FOUT T, PLASYNSKI S, et al. Advances in CO<sub>2</sub> capture technology—The U. S. department of energy's carbon sequestration program [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2008, 2(1): 9-20.
- [7] LI W, CAO Z, LI H, et al. Asymmetric dual-phase MIEC membrane reactor for energy-efficient coproduction of two kinds of synthesis gases [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44 (8): 4218-4227.
- [8] LEONE P, SANTARELLI M, ASINARI P, et al. Experimental investigations of the microscopic features and polarization limiting factors of planar SOFCs with LSM and LSCF cathodes [J]. Journal of Power Sources, 2008, 177(1): 111-122.
- [9] LIANG F, JIANG H, SCHIESTEL T, et al. High-purity oxygen production from air using perovskite hollow fiber membranes [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(19): 9377-9384.
- [10] PIROU S, GARCÍA-FAYOS J, BALAGUER M, et al. Improving the performance of oxygen transport membranes in simulated oxy-fuel power plant conditions by catalytic surface enhancement [J]. Journal of Membrane Science, 2019, 580: 307-315.
- [11] CHEN W, CHEN C, BOUWMEESTER H J M, et al. Oxygen-selective membranes integrated with oxy-fuel combustion [J]. Journal of Membrane Science, 2014, 463: 166-172.
- [12] PIROU S, BERMUDEZ J M, NA B T, et al. Performance and stability of (ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.89</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.01</sub>-(Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.10</sub>-LaCr<sub>0.85</sub>Cu<sub>0.10</sub>Ni<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub> oxygen transport membranes under conditions relevant for oxy-fuel combustion [J]. Journal of Membrane Science, 2018, 552: 115-123.
- [13] PORTILLO E, GALLEGRO FERNÁNDEZ L M, VEGA F, et al. Oxygen transport membrane unit applied to oxy-combustion coal power plants: A thermodynamic assessment [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9 (4) : 105266.
- [14] SHAO Z, YANG W, CONG Y, et al. Investigation of the permeation behavior and stability of a Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> oxygen membrane [J]. Journal of Membrane Science, 2000, 172 (1-2): 177-188.
- [15] CHEN G, LIU W, WIDENMEYER M, et al. High flux and CO<sub>2</sub>-resistance of La<sub>0.6</sub>Ca<sub>0.4</sub>Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> oxygen-transporting membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2019, 590: 117082.
- [16] LIAO Q, WANG Y, CHEN Y, et al. Novel bifunctional tantalum and bismuth codoped perovskite BaBi<sub>0.05</sub>Co<sub>0.8</sub>Ta<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub> with high oxygen permeation [J]. Journal of Membrane Science, 2014, 468: 184-191.
- [17] XIE J, JU Y, ISHIHARA T. Influence of sulfur impurities on the stability of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub> cathode for solid oxide fuel cells [J]. Solid State Ionics, 2013, 249-250: 177-183.
- [18] BERMUDEZ J M, GARCIA-FAYOS J, REINA T R, et al. Thermochemical stability of La<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>Co<sub>y</sub>Fe<sub>1-y</sub>O<sub>3-δ</sub> and NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Ce<sub>0.8</sub>Tb<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub> under real conditions for its application in oxygen transport membranes for oxyfuel combustion [J]. Journal of Membrane Science, 2018, 562: 26-37.
- [19] ALQAHEEM Y, THURSFIELD A, ZHANG G, et al. The impact of sulfur contamination on the performance of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub> oxygen transport membranes [J]. Solid State Ionics, 2014, 262: 262-265.
- [20] CHEN W, CHEN C, WINNUST L. Ta-doped SrCo<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> membranes: Phase stability and oxygen permeation in CO<sub>2</sub> atmosphere [J]. Solid State Ionics, 2011, 196(1): 30-33.
- [21] SCHULZ M, KRIEGER R, KÄMPFER A. Assessment of CO<sub>2</sub> stability and oxygen flux of oxygen permeable membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2011, 378(1-2): 10-17.
- [22] ZHANG Z, CHEN D, DONG F, et al. Understanding the doping effect toward the design of CO<sub>2</sub>-tolerant perovskite membranes with enhanced oxygen permeability [J]. Journal of Membrane Science, 2016, 519: 11-21.
- [23] ZHANG Z, CHEN D, DONG F, et al. Efficient and CO<sub>2</sub>-tolerant oxygen transport membranes prepared from high-valence B-site substituted cobalt-free SrFeO<sub>3-δ</sub> [J]. Journal of Membrane Science, 2015, 495: 187-197.
- [24] ZHANG Z, CHEN D, GAO Y, et al. A CO<sub>2</sub>-tolerant nanostructured layer for oxygen transport membranes [J]. RSC Advances, 2014, 49 (4): 25924-25932.

- [25] KAISER A, FOGHMOES S P, PEĆANAC G, et al. Design and optimization of porous ceramic supports for asymmetric ceria-based oxygen transport membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 513: 85-94.
- [26] FAGG D, KHARTON V, SHAULA A, et al. Mixed conductivity, thermal expansion, and oxygen permeability of Ce (Pr, Zr) O [J]. *Solid State Ionics*, 2005, 176(19-22): 1723-1730.
- [27] FAGG D P, MAROZAU I P, SHAULA A L, et al. Oxygen permeability, thermal expansion and mixed conductivity of  $Gd_xCe_{0.8-x}Pr_{0.2}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.15, 0.2$ ) [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, 179(11): 3347-3356.
- [28] BALAGUER M, SOLÍS C, SERRA J M. Structural-transport properties relationships on  $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-\delta}$  system (Ln=Gd, La, Tb, Pr, Eu, Er, Yb, Nd) and effect of cobalt addition [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(14): 7975-7982.
- [29] ZHANG C, HUANG Y, ZENG L, et al. Effects of Bi substitution on the cobalt-free 60 wt%  $Ce_{0.9}Pr_{0.1}O_{2-\delta}$ -40 wt%  $Pr_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{1-x}Bi_xO_{3-\delta}$  oxygen transport membranes [J]. *Processes*, 2021, 9(10): 1767.
- [30] LIANG F, LUO H, PARTOVI K, et al. A novel  $CO_2$ -stable dual phase membrane with high oxygen permeability [J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(19): 2451-2454.
- [31] CHEN G, TANG B, WIDENMEYER M, et al. Novel  $CO_2$ -tolerant dual-phase  $Ce_{0.9}Pr_{0.1}O_{2-\delta}$ - $La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.9}Cu_{0.1}O_{3-\delta}$  membranes with high oxygen permeability [J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 595: 117530.
- [32] CHEN G, ZHAO Z, WIDENMEYER M, et al. A comprehensive comparative study of  $CO_2$ -resistance and oxygen permeability of 60 wt%  $Ce_{0.8}M_{0.2}O_{2-\delta}$  ( $M = La, Pr, Nd, Sm, Gd$ )-40 wt%  $La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-\delta}$  dual-phase membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 639: 119783.
- [33] LUO H, JIANG H, KLANDE T, et al. Novel cobalt-free, noble metal-free oxygen-permeable 40 $Pr_{0.6}Sr_{0.4}FeO_{3-\delta}$ -60 $Ce_{0.9}Pr_{0.1}O_{2-\delta}$  dual-phase membrane [J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 24(11): 2148-2154.
- [34] LIU Y, VAN SINT ANNALAND M, GALLUCCI F.  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ -based multi-phase membranes with high  $CO_2$ -tolerance [J]. *Ceramics International*, 2021, 47(12): 17768-17777.
- [35] XU S J, THOMSON W J. Oxygen permeation rates through ion-conducting perovskite membranes [J]. *Chemical Engineering Science*, 1999, 54(17): 3839-3850.
- [36] WAGNER C. Equations for transport in solid oxides and sulfides of transition metals [J]. *Progress in Solid State Chemistry*, 1975, 10: 3-16.
- [37] GUO S, LIU Z, ZHU J, et al. Highly oxygen-permeable and  $CO_2$ -stable  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ - $SrCo_{0.9}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$  dual-phase membrane for oxygen separation [J]. *Fuel Processing Technology*, 2016, 154: 19-26.
- [38] DERONZIER E, CHARTIER T, GEFFROY P M. Symmetric and asymmetric membranes based on  $La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.7}Ga_{0.3}O_{3-\delta}$  perovskite with high oxygen semipermeation flux performances and identification of the rate-determining step of oxygen transport [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(13): 6596-6605.
- [39] BOUWMEESTER H J M, KRUIDHOF H, BURGGRAAF A J. Importance of the surface exchange kinetics as rate limiting step in oxygen permeation through mixed-conducting oxides [J]. *Solid State Ionics*, 1994, 72: 185-194.
- [40] GEFFROY P M, BLOND E, RICHET N, et al. Understanding and identifying the oxygen transport mechanisms through a mixed-conductor membrane [J]. *Chemical Engineering Science*, 2017, 162: 245-261.
- [41] LUO L, CHENG H, LI G, et al. Oxygen permeability and  $CO_2$ -tolerance of  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta}$ - $LnBaCo_2O_{5+\delta}$  dual-phase membranes [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2015, 24(1): 15-22.
- [42] QIU L, LEE T H, LIU L M, et al. Oxygen permeation studies of  $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  [J]. *Solid State Ionics*, 1995, 76(3): 321-329.
- [43] WAINDICH A, MÖBIUS A, MÜLLER M. Corrosion of  $Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$  and  $La_{0.3}Ba_{0.7}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$  materials for oxygen separating membranes under oxycoal conditions [J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 337(1): 182-187.
- [44] KHARTON V V, KOVALEVSKY A V, VISKUP A P, et al. Oxygen permeability and Faradaic efficiency of  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta}$ - $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\delta}$  composites [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, 21(10): 1763-1767.
- [45] JEONG N C, LEE J S, TAE E L, et al. Acidity scale for metal oxides and sanderson's electronegativities of lanthanide elements [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(52): 10128-10132.
- [46] EFIMOV K, KLANDE T, JUDITZKI N, et al. Ca-containing  $CO_2$ -tolerant perovskite materials for oxygen separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 389: 205-215.
- [47] ZHU X, LIU Y, CONG Y, et al.  $Ce_{0.85}Sm_{0.15}O_{1.925}$ - $Sm_{0.6}Sr_{0.4}Al_{0.3}Fe_{0.7}O_3$  dual-phase membranes: One-pot

- synthesis and stability in a CO<sub>2</sub> atmosphere[J]. *Solid State Ionics*, 2013, 253: 57-63.
- [48] NAGAI T, ITO W, SAKON T. Relationship between cation substitution and stability of perovskite structure in SrCoO<sub>3-δ</sub>-based mixed conductors [J]. *Solid State Ionics*, 2007, 177(39): 3433-3444.
- [49] TERAOKA Y, ZHANG H, FURUKAWA S, et al. Oxygen permeation through perovskite-type oxides[J]. *Chemistry Letters*, 1985, 14(11): 1743-1746.
- [50] JULIAN A, JUSTE E, GEFFROY P M, et al. Elaboration of La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>O<sub>3-δ</sub>/La<sub>0.8</sub>M<sub>0.2</sub>FeO<sub>3-δ</sub> (M=Ca, Sr and Ba) asymmetric membranes by tape-casting and co-firing[J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 333(1): 132-140.
- [51] SHAO Z, YANG W, CONG Y, et al. Investigation of the permeation behavior and stability of a Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> oxygen membrane [J]. *Journal of Membrane Science*, 2000, 172(1): 177-188.
- [52] SUNARSO J, HASHIM S S, ZHU N, et al. Perovskite oxides applications in high temperature oxygen separation, solid oxide fuel cell and membrane reactor: A review [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2017, 61: 57-77.
- [53] 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]. *Advanced Materials*, 2016, 28(18): 3511-3515.
- [54] GUIRONNET L, GEFFROY P M, TESSIER-DOYEN N, et al. The surface roughness effect on electrochemical properties of La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>O<sub>3-δ</sub> perovskite for oxygen transport membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 588: 117199.
- [55] LIU Y, CHENG H, CHEN S, et al. Oxygen vacancy, permeability and stability of Si doping Pr<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>FeO<sub>3-δ</sub> ceramic membrane for water splitting [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(12): 5947-5956.
- [56] MADHURI C, VENKATARAMANA K, SHANKER J, et al. Effect of La<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, and Sm<sup>3+</sup> triple-doping on structural, electrical, and thermal properties of ceria solid electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 849: 156636.
- [57] ACCARDO G, DELL AGLI G, SPIRIDIGLIOZZI L, et al. On the oxygen vacancies optimization through Pr co-doping of ceria-based electrolytes for electrolyte-supported solid oxide fuel cells [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(38): 19707-19719.
- [58] YI J, ZUO Y, LIU W, et al. Oxygen permeation through a Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub>-La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>CrO<sub>3-δ</sub> dual-phase composite membrane [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 280(1): 849-855.
- [59] ZHU X, YANG W. Composite membrane based on ionic conductor and mixed conductor for oxygen permeation [J]. *AIChE Journal*, 2008, 54(3): 665-672.
- [60] ZHU X, LI Q, CONG Y, et al. Syngas generation in a membrane reactor with a highly stable ceramic composite membrane [J]. *Catalysis Communications*, 2008, 10(3): 309-312.
- [61] YI J, SCHROEDER M, WEIRICH T, et al. Behavior of Ba(Co, Fe, Nb)O<sub>3-δ</sub> perovskite in CO<sub>2</sub>-containing atmospheres: Degradation mechanism and materials design [J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(23): 6246-6253.
- [62] XUE J, LIAO Q, WEI Y, et al. A CO<sub>2</sub>-tolerance oxygen permeable 60Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub>-40Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> dual phase membrane [J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 443: 124-130.
- [63] WANG S, SHI L, BOUBECHÉ M, et al. Influence of Ln elements (Ln=La, Pr, Nd, Sm) on the structure and oxygen permeability of Ca-containing dual-phase membranes [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 251: 117361.
- [64] ZHANG C, SUNARSO J, ZHU Z, et al. Enhanced oxygen permeability and electronic conductivity of Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub> membrane via the addition of sintering aids [J]. *Solid State Ionics*, 2017, 310: 121-128.
- [65] FANG W, LIANG F, CAO Z, et al. A mixed ionic and electronic conducting dual-phase membrane with high oxygen permeability [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(16): 4847-4850.
- [66] WANG X, HUANG Y, LI D, et al. High oxygen permeation flux of cobalt-free Cu-based ceramic dual-phase membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 633: 119403.
- [67] JIA L, LIU M, XU X, et al. Gd-doped ceria enhanced triple-conducting membrane for efficient hydrogen separation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 256: 117798.
- [68] LUO H, EFIMOV K, JIANG H, et al. CO<sub>2</sub>-stable and cobalt-free dual-phase membrane for oxygen separation [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(3): 759-763.
- [69] LUO H, JIANG H, KLANDE T, et al. Rapid glycine-nitrate combustion synthesis of the CO<sub>2</sub>-stable dual phase membrane 40Mn<sub>1.5</sub>Co<sub>1.5</sub>O<sub>4-δ</sub>-60Ce<sub>0.9</sub>Pr<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub> for CO<sub>2</sub> capture via an oxy-fuel process [J]. *Journal of*

- Membrane Science, 2012, 423-424: 450-458.
- [70] LUO H, JIANG H, EFIMOV K, et al. CO<sub>2</sub> tolerant oxygen-permeable Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub> dual phase membranes [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(23): 13508-13517.
- [71] RAMASAMY M, PERSON E S, BAUMANN S, et al. Structural and chemical stability of high performance Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub>-FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dual phase oxygen transport membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2017, 544: 278-286.
- [72] PIROU S, BERMUDEZ J M, HENDRIKSEN P V, et al. Stability and performance of robust dual-phase (ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.89</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.01</sub>(Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.10</sub>-Al<sub>0.02</sub>Zn<sub>0.98</sub>O<sub>1.01</sub> oxygen transport membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2017, 543: 18-27.
- [73] ZHU X, LIU H, CONG Y, et al. Novel dual-phase membranes for CO<sub>2</sub> capture via an oxyfuel route [J]. Chemical Communications, 2012, 48(2): 251-253.
- [74] LUO H, KLANDE T, CAO Z, et al. A CO<sub>2</sub>-stable reduction-tolerant Nd-containing dual phase membrane for oxyfuel CO<sub>2</sub> capture [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(21): 7780-7787.
- [75] PARTOVI K, RÜSCHER C H, STEINBACH F, et al. Enhanced oxygen permeability of novel Cu-containing CO<sub>2</sub>-tolerant dual-phase membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2016, 503: 158-165.
- [76] WANG S, SHI L, XIE Z, et al. High-flux dual-phase percolation membrane for oxygen separation [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39(15): 4882-4890.
- [77] WANG S, SHI L, BOUBECHE M, et al. The effect of Fe/Co ratio on the structure and oxygen permeability of Ca-containing composite membranes [J]. Inorganic chemistry frontiers, 2019, 6(10): 2885-2893.
- [78] WANG X, SHI L, HUANG Y, et al. CO<sub>2</sub>-tolerant oxygen permeation membranes containing transition metals as sintering aids with high oxygen permeability [J]. Processes, 2021, 9(3): 528.
- [79] VIVET A, GEFFROY P M, CHARTIER T, et al. La<sub>(1-x)</sub>Sr<sub>x</sub>Fe<sub>(1-y)</sub>Ga<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> perovskite membrane: Oxygen semi-permeation, thermal expansion coefficient and chemical stability under reducing conditions [J]. Journal of Membrane Science, 2011, 372(1-2): 373-379.
- [80] SHI L, WANG S, LU T, et al. High CO<sub>2</sub>-tolerance oxygen permeation dual-phase membranes Ce<sub>0.9</sub>Pr<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub>-Pr<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 806: 500-509.
- [81] SHI L, WANG S, LU T, et al. Effects of Al content on the oxygen permeability through dual-phase membrane 60Ce<sub>0.9</sub>Pr<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub>-40Pr<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Fe<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> [J]. Ceramics International, 2019, 45(16): 20033-20039.
- [82] REICHMANN M, GEFFROY P M, FOULETIER J, et al. Effect of cation substitution at the B site on the oxygen semi-permeation flux in La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.7</sub>B<sub>0.3</sub>O<sub>3-δ</sub> dense perovskite membranes with B=Al, Co, Cu, Mg, Mn, Ni, Sn, Ti and Zn (part II) [J]. Journal of Power Sources, 2015, 277: 17-25.
- [83] LI D, WANG X, TAN W, et al. Influences of Al substitution on the oxygen permeability through 60wt% Ce<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub>-40wt%La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> composite membranes [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 274: 119042.
- [84] DONG X, XU Z, CHANG X, et al. Chemical expansion, crystal structural stability, and oxygen permeability of SrCo<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.6-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> oxides [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2007, 90(12): 3923-3929.
- [85] DU Z, MA Y, ZHAO H, et al. High CO<sub>2</sub>-tolerant and Cobalt-free dual-phase membranes for pure oxygen separation [J]. Journal of Membrane Science, 2019, 574: 243-251.
- [86] CHEN G, ZHAO Z, WIDENMEYER M, et al. Synthesis and characterization of 40wt% Ce<sub>0.9</sub>Pr<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub>-60wt% Nd<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>Fe<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> dual-phase membranes for efficient oxygen separation [J]. Membranes, 2020, 10(8): 183.
- [87] CHI J, LI K, ZHANG S, et al. Process simulation and integration of IGCC systems with novel mixed ionic and electronic conducting membrane-based water gas shift membrane reactors for CO<sub>2</sub> capture [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(27): 13884-13898.
- [88] CAI L, HU S, CAO Z, et al. Dual-phase membrane reactor for hydrogen separation with high tolerance to CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S impurities [J]. AIChE journal, 2019, 65(3): 1088-1096.
- [89] LI W, CAO Z, ZHU X, et al. Effects of membrane thickness and structural type on the hydrogen separation performance of oxygen-permeable membrane reactors [J]. Journal of Membrane Science, 2019, 573: 370-376.
- [90] LIU Y, CHENG H, SUN Q, et al. Investigation on different valence B-site ions doped Pr<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>FeO<sub>3-δ</sub> ceramic membrane for hydrogen production from water splitting [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(55): 30689-30702.
- [91] XU X, CHENG H, LIU Y, et al. Oxygen permeability and stability of dual-phase Ce<sub>0.85</sub>Pr<sub>0.15</sub>O<sub>2-δ</sub>-

- Pr<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> membrane for hydrogen production by water splitting [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(54): 27307-27318.
- [92] JIA L, HE G, ZHANG Y, et al. Hydrogen purification through a highly stable dual-phase oxygen-permeable membrane [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(10): 5204-5208.
- [93] CAI L, LI W, CAO Z, et al. Improving oxygen permeation of MIEC membrane reactor by enhancing the electronic conductivity under intermediate-low oxygen partial pressures [J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 520: 607-615.
- [94] LIANG W, CAO Z, HE G, et al. Oxygen transport membrane for thermochemical conversion of water and carbon dioxide into synthesis gas [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(10): 8657-8662.
- [95] ZHANG S, WANG S, JIN Y, et al. One stone two birds: Simultaneous realization of partial oxidation of methane to syngas and N<sub>2</sub> purification via robust ceramic oxygen-permeable membrane reactors [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 419: 129462.

## Research Progress on Anti-CO<sub>2</sub> Dual-phase Mixed Conductor Oxygen Transport Membranes for Carbon Peak and Carbon Neutralization

HUANG Yanhao<sup>1</sup>, ZHANG Chao<sup>1</sup>, ZENG Lingyong<sup>1</sup>, HE Yiyi<sup>1</sup>, LI Kuan<sup>1</sup>, YU Peifeng<sup>1</sup>, LUO Huixia<sup>1,2,3,4\*</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China; 2. State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China; 3. Key Lab of Polymer Composite & Functional Materials, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China; 4. Guangzhou Key Laboratory of Flexible Electronic Materials and Wearable Devices, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China)

**Abstract:** The dual-phase mixed conductor oxygen transport membrane (DMCOTM) is an inorganic ceramic material with both oxygen ionic and electronic conductivity at high temperatures. It can efficiently separate oxygen from oxygen-containing gas, and has attracted much attention in high-temperature oxygen-demanding industries such as oxygen-enriched combustion, pure oxygen preparation, and solid fuel cells. Coupling the DMCOTM with oxygen-enriched combustion helps to capture CO<sub>2</sub> and reduce CO<sub>2</sub> emission, which is one of the effective ways to achieve the national goal of "Carbon Peak and Carbon Neutralization". However, CO<sub>2</sub> may destroy the DMCOTM structure and weaken the oxygen permeability in the practical application environment. So the membranes are required to have excellent anti-CO<sub>2</sub> performance. This paper introduces the oxygen permeation mechanism of the DMCOTM and the influencing factors of the anti-CO<sub>2</sub> performance. The research progress of single-phase and dual-phase anti-CO<sub>2</sub> mixed conductor oxygen-permeable membrane materials in recent years is systematically reviewed. Meanwhile, the application progress of the DMCOTM in many fields is reported, such as coupling membrane reactors with hydrogen production and partial oxidation of methane. It is proved that the DMCOTM can effectively improve the energy utilization efficiency as well as the capture and reuse of CO<sub>2</sub>. Finally, the status and development of DMCOTM are summarized and prospected.

**Key words:** dual-phase mixed conductor oxygen transport membrane; gas separation; anti-CO<sub>2</sub>; CO<sub>2</sub> capture; oxygen-enriched combustion

(学术编辑:宋琛)