

湿法纺丝工艺制备 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 中空纤维陶瓷透氧膜及其改性研究

张旭晨¹, 程继贵^{1,2}, 李世松¹, 王 语¹

(1. 合肥工业大学材料科学与工程学院, 合肥 230009; 2. 先进功能材料与器件安徽省重点实验室, 合肥 230009)

摘 要: 采用固相反应法合成 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF)粉, 并以其为原料, 采用湿法纺丝工艺及烧结处理制备出外径为 3 mm、壁厚为 400 μm 的 BSCF 中空纤维膜, 通过涂覆法, 在中空纤维膜的外表面负载 BSCF 多孔层, 以进一步改善其透氧性能。利用 X 射线衍射对 BSCF 粉末与中空纤维膜的相组成进行分析, 采用扫描电子显微镜对中空纤维膜的微观组织进行观测, 对修饰后 BSCF 膜的透氧性能进行测试。结果表明: 固相反应法可制备出具有单一钙钛矿相的 BSCF 粉体, 湿法纺丝所制备的 BSCF 中空纤维膜具有非对称结构; 在空气/真空梯度下, 未经表面修饰的 BSCF 膜在 700 和 900 $^{\circ}\text{C}$ 时的透氧速率分别为 0.382 和 1.284 $\text{mL}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ 。表面负载 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 多孔层后, 其 700 和 900 $^{\circ}\text{C}$ 的透氧速率分别增加到 1.250 和 2.426 $\text{mL}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ 。表面负载使 BSCF 的中空纤维透氧膜的透氧表观活化能从 49.23 降低至 24.74 kJ/mol 。

关键词: 中空纤维膜; 陶瓷透氧膜; 表面改性

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2016)03-0392-05

网络出版时间: 网络出版地址:

Preparation and Modification of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Hollow Fiber Membranes for Oxygen Permeation by Wet Spinning Process

ZHANG Xuchen¹, CHENG Jigui^{1,2}, LI Shisong¹, WANG Yu¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. Key Laboratory of Advanced Functional Materials and Devices of Anhui Province, Hefei 230009, China)

Abstract: $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) powders were synthesized by a solid-state reaction method. The BSCF hollow fiber membranes with a diameter of 3 mm and a thickness of 400 μm were prepared by wet spinning and subsequently sintering processes. A BSCF porous layer was coated onto the outer surface of the BSCF hollow fiber membrane to modify the performance of oxygen permeation. The phase compositions of synthesized powders and hollow fiber membranes were analyzed by X-ray diffraction. The microstructure of the hollow fiber membrane was observed by scanning electron microscopy. The oxygen permeability of hollow fiber membranes were examined at different temperatures. The results indicate that the BSCF synthesized powders have a single perovskite phase. The BSCF hollow fiber membranes prepared by the wet spinning process have an asymmetric structure. The oxygen permeations of BSCF hollow fiber membrane in air/vacuum gradient are 0.382 and 1.284 $\text{mL}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ at 700 and 900 $^{\circ}\text{C}$, respectively. After the surface modification, the oxygen permeation increases to 1.250 and 2.426 $\text{mL}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$, respectively. The activation energy of oxygen permeation decreases nearly a half after the surface modification, *i.e.*, decreasing from 49.23 to 24.74 kJ/mol at 800–900 $^{\circ}\text{C}$.

Keywords: hollow fiber membrane; ceramic oxygen permeable membrane; surface modification

收稿日期: 2015-12-09。 修订日期: 2015-12-30。

基金项目: 中航工业产学研创新工程项目(213XKTH006)资助。

第一作者: 张旭晨(1990—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 程继贵(1963—), 男, 教授。

Received date: 2015-12-09. Revised date: 2015-12-30.

First author: ZHANG Xuchen (1990—), male, Master candidate.

E-mail: shakenzhang@msn.cn

Correspondent author: CHENG Jigui (1963—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: jgcheng63@sina.com

化学工业及医疗等行业需要使用大量纯氧, 如何低成本地从空气中分离制备高纯度氧气, 对整个用氧工业有着重要的意义^[1-2]。目前, 工业上制备纯氧的主要方法有低温分馏技术^[3-4]、变压吸附分离技术^[5-7], 以及聚合物膜分离技术等^[8-10]。低温分馏技术利用氧气和氮气的不同沸点而分离出氧气, 但制氧过程需要专业设备并且能耗较高; 变压吸附分离技术利用分子筛吸附剂分离氧气和氮气而制氧, 但是其制氧效率较低且纯度不高, 从而限制了其用途; 聚合物膜分离技术利用不同气体在膜中具有不同的渗透速率, 实现对气体分离, 但其制备的氧浓度太低, 难以满足实际需求。近年来, 利用混合导体陶瓷透氧膜在高温下渗透制氧有望成为一种新的制氧方法^[11-12]。在一定温度下, 当陶瓷透氧膜两侧存在氧浓度梯度时, 氧会以氧离子的形式通过体相由高氧分压侧向低氧分压侧迁移, 同时电子反向移动。致密的混合导体陶瓷膜只允许氧离子通过, 制备理论纯度为 100% 的氧气。

片状陶瓷透氧膜由于制备工艺简单而常用于透氧膜性能的测试研究^[13-15]。但由于其膜面积有限及膜厚度大, 使得透氧速率较低且组装困难, 从而限制了其实际应用。利用相转化法制备中空纤维陶瓷膜具有比表面积大、有效厚度小优点。相转化法是一种使聚合物溶液以某种控制方式从液态转化为固态的过程, 溶液由稳态转化为非稳态, 从而产生液-液分相, 在分相到达一定程度时, 富聚合物相固化, 形成了固体膜结构。与传统片状膜比较, 中空纤维膜具有较高的透氧速率, 同时还可以组装成阵列式元件, 获得更大的透氧量, 因而具有非常良好的工业应用前景^[16]。

混合导体陶瓷透氧膜透氧过程由体扩散和表面交换反应 2 个步骤控制。若膜厚度较大, 氧渗透速率主要受体扩散影响, 厚度越小, 透氧速率越高^[17]。但当透氧膜厚度低于特征厚度(L_c)时, 表面氧交换反应则会成为透氧过程的主要控制因素, 继续减小膜厚度并不能有效增加透氧速率^[18]。因此, 通过表面改性, 可以提高膜表面交换反应速率, 从而提高陶瓷透氧膜透氧性能^[14]。

目前, 中空纤维膜直径基本都在 1 mm 以下。但由于纤维膜强度太低, 很容易在安装测试时被破坏, 因此, 需要制备较大尺寸中空膜, 以保证其在安装使用中的机械稳定性。此外, 为获得氧分压梯度, 通常在膜的一侧通入 He 气, 这样会使得到的气体中存在大量的 He 气, 而必须 2 次分离。

为解决上述问题, 通过湿法纺丝制备了直径 3 mm 的 BSCF 中空纤维陶瓷膜, 对其结构性能进行研究, 并在空气/真空梯度下进行检测, 即通过膜内抽真空的方法产生氧分压, 在中空纤维膜外表面负载 BSCF 多孔层, 探讨表面负载对 BSCF 陶瓷透氧膜透氧性能的影响。

1 实验

1.1 样品制备

$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) 粉末由固相反应法制备, 将分析纯的 BaCO_3 、 SrCO_3 、 Co_2O_3 和 Fe_2O_3 按照化学计量比进行球磨混合, 将混合物在 1100 °C 煅烧 10 h, 随后将烧结后的粉体在乙醇中湿磨 6 h, 最后干燥得到 BSCF 粉末。

BSCF 中空纤维膜生坯利用相转化法制备。首先制备均一稳定的铸膜液。具体步骤如下: 在烧杯中将一定量的分析纯聚醚砜(PESf)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP-K30)加入 N-甲基吡咯烷酮(NMP)中搅拌 6 h, 待其完全溶解后, 加入 BSCF 粉末, 强烈搅拌 24 h, 以保证其均匀性。各原料加入质量分数分别为 6.21% 的 PESf、0.68% 的 PVP、24.83% 的 NMP 和 68.28% 的 BSCF 粉末。将搅拌均匀的铸膜液倒入浆料罐中, 真空脱气 30 min 后, 进行纺丝。在 0.05 MPa 的 N_2 压力下, 铸膜液通过外径为 5 mm、内径为 3 mm 的喷丝头, 制得 BSCF 中空纤维膜生坯, 内外凝聚液均为自来水, 芯液流量为 1.5 L/h。将中空纤维膜生坯在自来水中浸泡 48 h, 以完成固化。随后, 将 BSCF 中空纤维膜生坯切成每段长约 20 cm, 在空气中干燥 12 h 以上, 然后将每段生坯的一端浸入上述的铸膜液中, 取出后, 再次浸泡在自来水中 12 h 进行分相, 干燥后制得一端密封的 BSCF 中空纤维膜生坯。

将制得的 BSCF 中空纤维膜生坯进行烧结。先 5 °C/min 升温至 500 °C, 然后 2 °C/min 升温至 800 °C, 保温 2 h, 以完全去除有机物, 再 2 °C/min 升温至 1110 °C, 保温 10 h 后, 降至室温, 完成烧结。

为了进一步改善 BSCF 中空纤维膜透氧性能, 在外表面涂覆改性进行对比实验。涂覆浆料由 BSCF 粉与一定比例的松油醇、乙基纤维素制得。在中空纤维膜外表面涂覆上述浆料, 然后在红外烤灯下烘烤使松油醇挥发, 最后在 1050 °C 煅烧 2 h, 得到表面涂覆的 BSCF 中空纤维管。

1.2 样品表征

用 X'Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪对 BSCF

粉末和膜的晶型结构进行了测定。用 JSM-6490LV 型扫描电子显微镜观察 BSCF 中空纤维膜涂覆改性前后断面。

BSCF 中空纤维膜在不同温度下氧渗透性能通过自制装置进行测试。将中空纤维膜放置在垂直放置的管状炉内，炉膛直径为 6 cm、高度 20 cm。检测使用的中空纤维膜长度为 9 cm。将中空纤维膜的开口端插入内径 5 mm 的刚玉管中，然后用陶瓷密封剂密封，再在密封处加一个灌满银浆的石英盖，升温至 1 050 °C 使银熔融，银会自然流动填充微小孔隙，降温固化后即可达到在高温下的完全密封。刚玉管的另一端连接到 DA-60S 型无油干式涡旋真空泵，用于产生膜内的真空低氧分压环境。中空纤维膜检测时直接在炉膛内测试，由于大气侧和膜内侧存在氧分压差，空气中的氧会渗透进入中空纤维膜内侧，可以获得高纯度的氧气。通过 D07-1913 型质量流量计测量抽出气体流量，氧气体积分数通过 GC9720 型气相色谱仪进行分析计算。透氧速率 $J(\text{O}_2)$ 通过式(1)计算：

$$J(\text{O}_2) = \frac{V(\text{Gas})x(\text{O}_2)}{S_m} \quad (1)$$

式中： $V(\text{Gas})$ 为抽出气体流量，mL/min； $x(\text{O}_2)$ 为氧气体积分数，%； S_m 为透氧膜有效膜面积， cm^2 。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为 BSCF 粉末与烧结后的 BSCF 中空纤维膜的 X 射线衍射(XRD)谱。从图 1 可以看出，BSCF 粉末为钙钛矿相(PDF75-0273)，无杂质峰，说明经过固相反应法制备出了 BSCF 粉末。烧结后的 BSCF 中空纤维膜的晶型结构与粉体一致，但是峰强有所

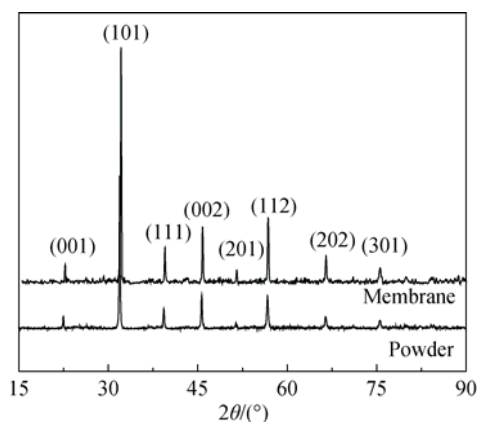


图 1 BSCF 粉末与 BSCF 中空陶瓷膜 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) powders and BSCF hollow fiber membrane

提高，半峰宽下降，表明烧结使 BSCF 晶粒长大。

2.2 形貌及微观结构分析

通过纺丝工艺制备的 BSCF 中空纤维膜一端是密封的，而另一端是开放的。在制备过程中，中空纤维膜经过相转化过程固化，密封端由中空纤维膜浸入铸模浆料中。中空纤维膜与铸模浆料润湿性良好，通过相转化过程固化后，2 个部分牢固连接。在 1 110 °C 烧结 10 h 后，中空纤维膜、密封端部分以及接合处都变得致密。

图 2 为 BSCF 中空纤维膜截面微观形貌扫描电子显微镜(SEM)照片。从图 2 可以看出，通过相转化法制备的中空纤维管外径约为 3 mm，具有指状孔与致密层的非对称结构。这种非对称结构是由于分相时管内各区域分相机制不同所导致的，而且对于厚壁的中空管，致密层厚度较宽，中间致密层厚度约为 100~200 μm ，而整体厚度约为 400 μm 。从图 2 还可以看出，涂覆修饰的多孔层均匀分布在纤维膜外表面，多孔层厚度为 20~30 μm ，涂覆层与中空膜表面紧密连接，颗粒与管表面产生烧结颈，说明已发生烧结现象。涂覆层为多孔海绵状结构，其中的孔洞是松油醇和乙基纤维素高温挥发分解后产生的，这样的结构可以增大中空膜表面积，使表面与氧接触时吸附反应面积增加，从而增加氧吸附速率。

2.3 透氧性能分析

图 3 为 BSCF 中空纤维膜在表面修饰 BSCF 多孔层前后不同测试温度下的透氧速率。由图 3 可见，未经表面修饰的 BSCF 中空管透氧速率很低，900 °C 下只有 1.284 $\text{mL}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ ，而经过修饰后，900 °C 下透氧速率可达 2.426 $\text{mL}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ ，提升近 1 倍。低温下提升更加明显，700 °C 下，未涂覆样品的透氧速率只有 0.382 $\text{mL}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ ，涂覆后样品的透氧速率升高到 1.250 $\text{mL}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ ，是涂覆前 3 倍以上。这是由于表面涂覆多孔层可以增加透氧膜的比表面积，增加反应位点，促进表面氧交换反应过程，从而增加透氧速率。在较低温度下透氧过程主要由表面交换反应过程控制，故表面改性对低温下的透氧速率的提升效果要比高温下明显。

由于 BSCF 中空膜直径大、膜壁厚，故透氧速率较传统的小直径中空膜稍小些，但经过 BSCF 多孔层表面修饰后，透氧速率有了明显的提升。根据 Arrhenius 公式：

$$\ln K = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (2)$$

式中： K 为温度 T 时的反应速率常数； A 为 Arrhenius

常数； E_a 为活化能，kJ/mol； T 为温度，K； R 为气体常数，kJ/mol·K。

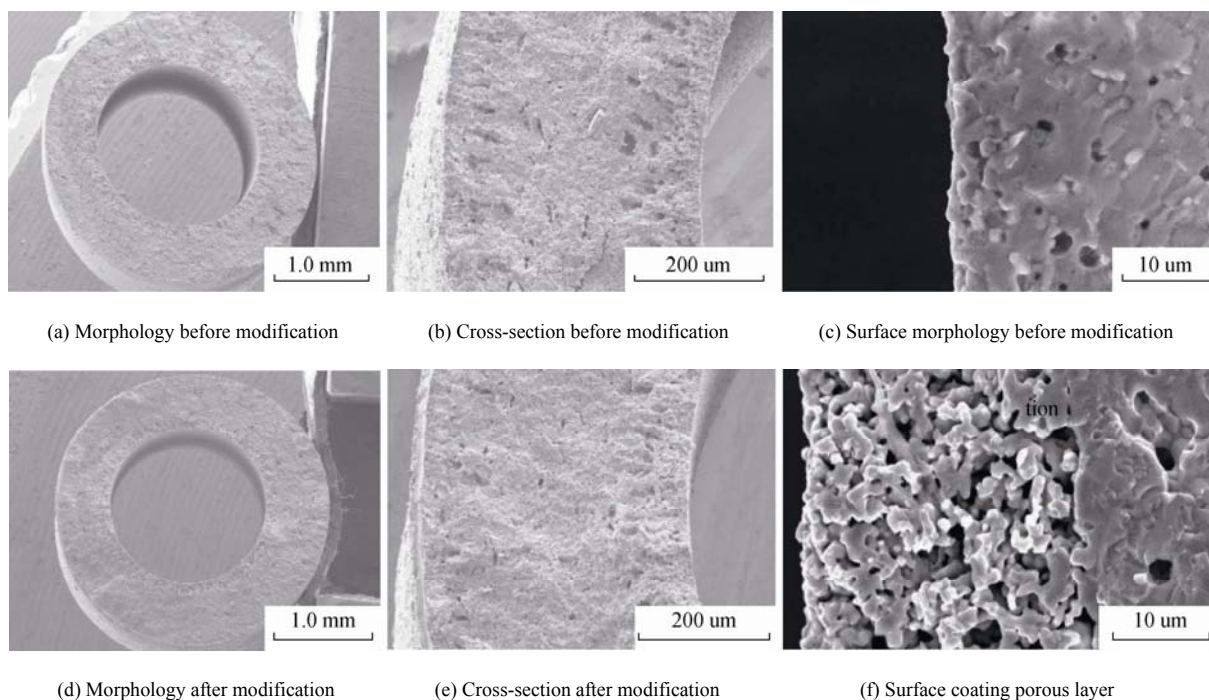


图 2 BSCF 中空纤维膜涂覆前后形貌 SEM 照片

Fig. 2 SEM micrographs of BSCF hollow fiber membranes

将图 3 坐标轴改为 $\log J(O_2)$ 与 $1000/T$ ，绘制成如图 4 所示的透氧量 Arrhenius 曲线。从图 4 可看出，在 800 °C 时，线段斜率发生变化，故将曲线分成 2 部分进行线性拟合，以获取 700~800 °C 和 800~900 °C 温度区间的活化能。通过线性拟合得到的活化能数据如表 1 所示，不管是否经过表面修饰，800~900 °C 的活化能都比 700~800 °C 的稍低，这与文献[14,18]报道的相一致。对于同样的温度区间，涂覆后中空膜的活化能大约是涂覆前的一半。在 800~900 °C，未修饰样品活化能为 49.23 kJ/mol，而

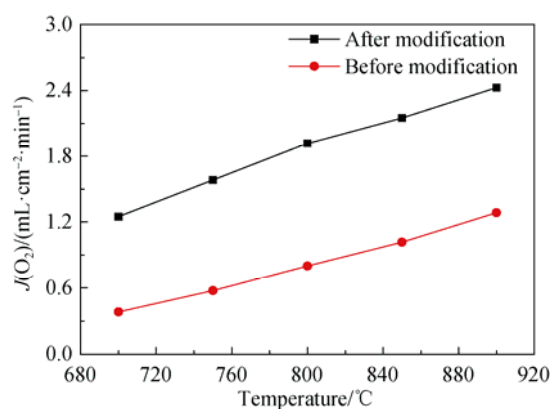


图 3 未经表面改性与经过表面改性的中空纤维膜透氧速率
Fig. 3 Oxygen permeation rate $J(O_2)$ of BSCF hollow fiber membranes before and after modification

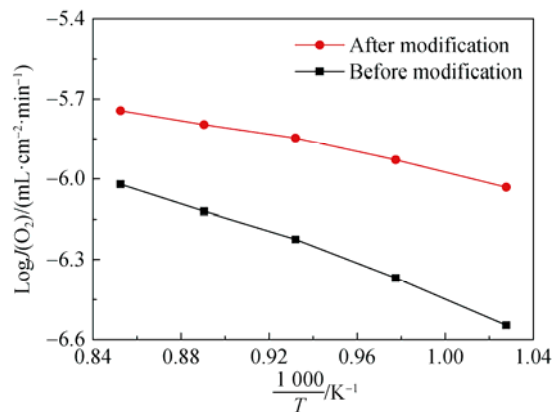


图 4 涂覆修饰前后透氧速率的 Arrhenius 曲线

Fig. 4 Arrhenius type plots of oxygen permeation rate before and after modification

修饰后为 24.74 kJ/mol；700~800 °C，未修饰样品活化能为 64.39 kJ/mol，而修饰后为 37.03 kJ/mol，说明表面涂覆改性使透氧膜氧渗透性能得到明显改善，大大降低了氧渗透过程表观活化能。

表 1 修饰前后氧渗透的活化能
Table 1 Activation energy of oxygen permeation

Sample	E_a /(kJ·mol ⁻¹)	
	700~800 °C	800~900 °C
Before modification	64.39±1.95	49.23±0.83
After modification	37.03±1.22	24.74±0.99

3 结论

固相法制备的 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) 粉末为单一钙钛矿相。用 BSCF 粉末制备的中空膜具有特有的非对称结构, 密封端密封良好, 并且表面均为致密。在中空纤维管表面涂覆 BSCF 多孔层进行改性, 获得了均匀的多孔涂覆层, 涂覆层与基体接触紧密, 厚度大约在 $20\ \mu\text{m}$ 。通过涂覆改性后中空纤维膜的透氧量有较大提升, $900\ ^\circ\text{C}$ 时的透氧速率从 1.284 提升到 $2.426\ \text{mL}/(\text{cm}^2\cdot\text{min})$, $700\ ^\circ\text{C}$ 的透氧速率提升更明显, 从 0.382 升高到 $1.250\ \text{mL}/(\text{cm}^2\cdot\text{min})$ 。通过对修饰前后透氧活化能计算可知, 涂覆改性通过提升氧接触反应面积从而使活化能显著下降, 低温时从 64.39 下降到 $37.03\ \text{kJ}/\text{mol}$, 高温时从 49.23 降低至 $24.74\ \text{kJ}/\text{mol}$ 。

参考文献:

- [1] BURGGRAFF A J. Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology [M]. Netherlands: Elsevier Science Publisher B.V., 1997: 435–515.
- [2] WANG H H, SCHIESTEL T, TABLET C, et al. Mixed oxygen ion and electron conducting hollow fiber membranes for oxygen separation [J]. Solid State Ionics, 2006, 177(26–32): 2255–2259.
- [3] SARMA V V S S, ABE O, SAINO T. Chromatographic separation of nitrogen, argon, and oxygen in dissolved air for determination of triple oxygen isotopes by dual-inlet mass spectrometry [J]. Anal Chem, 2003, 75(18): 4913–4917.
- [4] NARINSKII G B. Component distribution in a mixture of oxygen, argon, and nitrogen in the lower column of an air-separating apparatus [J]. Chem Pet Eng, 1968, 4(6): 471–475.
- [5] JASRA R V, CHOUDARY N V, BAHT S G T. Separation of gases by pressure swing adsorption [J]. Sep Sci Technol, 1991, 26(7): 885–930.
- [6] VEMULA R R, KOTHARE M V. Anatomy of a rapid pressure swing adsorption process performance [J]. AIChE J, 2015, 61(6): 2008–2015.
- [7] YAVARY M, EBRAHIM H A, FALAMAKI C. The effect of number of pressure equalization steps on the performance of pressure swing adsorption process [J]. Chem Eng Process: Process Intensif, 2015, 87: 35–44.
- [8] MATSON S L, WARD W J, KIMURE S G, et al. Membrane oxygen enrichment: II. Economic assessment [J]. J Membr Sci, 1986, 29(1): 79–96.
- [9] MURALI R S, SANKARSHANA T, SRIDHARA S. Air separation by polymer-based membrane technology [J]. Sep Pur Rev, 2013, 42(2): 130–186.
- [10] RAMACHANDHRAN V, HANRA M S, MISRA B M. Polymers in membrane based separation technology [J]. Indian Chem Eng, 1998, 40(4): 375–381.
- [11] SUNARSO J, BAUMANN S, SERRA J M, et al. Mixed ionic-electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation [J]. J Membr Sci, 2008, 320(1/2): 13–41.
- [12] SNIJKERS F, BUYASSE C, MIDDELKOOP V, et al. Mixed conducting ceramic capillary membranes for catalytic membrane reactors: performance of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ capillaries [J]. Adv Mater Res, 2012, 560–561: 853–859.
- [13] HONG W, CHOI G. Oxygen permeation of BSCF membrane with varying thickness and surface coating [J]. J Membr Sci, 2009, 346(2): 353–360.
- [14] HAYAMIZU Y, KATO M, TAKAMURA H. Effects of surface modification on the oxygen permeation of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ membrane [J]. J Membr Sci, 2014, 462: 147–152.
- [15] YAREMCHENKO A A, KHARTON V V, VISKUP A P, et al. Mixed electronic and ionic conductivity of $\text{LaCo}(\text{M})\text{O}_{3-\delta}$ (M=Ga, Cr, Fe or Ni): Oxygen permeability of Mg-doped $\text{La}(\text{Ga}, \text{Co})\text{O}_{3-\delta}$ perovskites [J]. Solid State Ionics, 1999, 120(1): 65–74.
- [16] TAN X, LIU S, LI K. Preparation and characterization of inorganic hollow fiber membranes [J]. J Membr Sci, 2001, 188(1): 87–95.
- [17] BOUWMEESTER H, KRUIDHOF H, BURGGRAAF A. Importance of the surface exchange kinetics as rate limiting step in oxygen permeation through mixed-conducting oxides [J]. Solid State Ionics, 1994, 72(2): 185–194.
- [18] HONG W, CHOI G. Oxygen permeation of BSCF membrane with varying thickness and surface coating [J]. J Membr Sci, 2009, 346(2): 353–360.