



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107930415 A

(43)申请公布日 2018.04.20

(21)申请号 201711281435.8

B01D 53/86(2006.01)

(22)申请日 2017.12.07

B01D 53/46(2006.01)

(71)申请人 山东理工大学

B01J 23/50(2006.01)

地址 255086 山东省淄博市高新技术开发区高创园A座313室

(72)发明人 刘少敏 韩宁 王晓斌 靳昀
张曙光 孟波

(74)专利代理机构 青岛中天汇智知识产权代理有限公司 37241

代理人 袁晓玲

(51)Int.Cl.

B01D 71/02(2006.01)

B01D 69/08(2006.01)

B01D 69/02(2006.01)

B01D 67/00(2006.01)

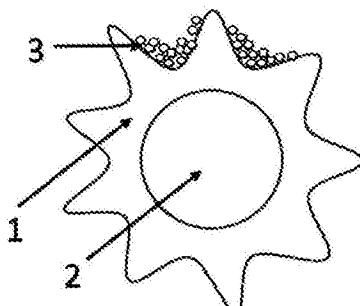
权利要求书2页 说明书12页 附图3页

(54)发明名称

表面负载催化剂的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜的制备方法

(57)摘要

本发明属于陶瓷膜技术领域，具体涉及一种表面负载催化剂的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜的制备方法。该方法包括制备聚合物溶液、制备陶瓷-聚合物铸膜液、制备中空纤维陶瓷膜胚体、制备中空纤维陶瓷膜、制备表面负载催化剂的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜。本发明的中空纤维陶瓷膜外表面不再是光滑的圆弧，而是均匀起伏的曲面。这种中空纤维陶瓷膜在一定程度上增大了陶瓷膜的外表面积。另外，本发明采用催化剂对中空纤维陶瓷膜外表面进行修饰，大大增加了中空纤维陶瓷膜外表面三相界面反应位点的数量，提升了中空纤维陶瓷膜对氧气的分离效果以及透氧速率，促进了表面反应。



1. 一种表面负载催化剂的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜的制备方法，其特征在于包括以下步骤：

(1) 制备聚合物溶液

将有机聚合物、添加剂A、添加剂B溶解在有机溶剂中，得到聚合物溶液；

(2) 制备陶瓷-聚合物铸膜液

将陶瓷粉体加入到步骤(1)得到的聚合物溶液中，搅拌均匀，形成陶瓷-聚合物铸膜液；

(3) 制备横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜胚体

将步骤(2)得到的陶瓷-聚合物铸膜液抽真空，然后置于纺丝设备罐中，通过喷丝头纺入外凝结液中浸泡，在内凝结液和外凝结液的共同作用下，经相转化固化得到横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜胚体；

(4) 制备横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜

将步骤(3)得到的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜胚体拉直晾干，再经烧结，得到横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜；

(5) 制备表面负载催化剂的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜

将步骤(4)得到的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜表面负载上催化剂，得到表面负载催化剂的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜。

2. 根据权利要求1所述的表面负载催化剂的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜的制备方法，其特征在于：步骤(1)中，所述的有机聚合物、添加剂A、添加剂B、有机溶剂的质量比为12.5-25:0.1-5:0.5-25:50-100；所述的添加剂A为聚丙烯酰胺，添加剂A以混合溶液的形式加入，混合溶液中添加剂A、水、醇的质量比为0.1-10:0.1-50:0.1-100；所述的醇为乙二醇或丙三醇。

3. 根据权利要求1所述的表面负载催化剂的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜的制备方法，其特征在于：步骤(1)中，所述的有机聚合物为聚砜、聚醚砜、聚丙烯腈、聚碳酸酯、聚乙亚胺、聚醚酰亚胺或醋酸纤维素中的一种或多种。

4. 根据权利要求1所述的表面负载催化剂的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜的制备方法，其特征在于：步骤(1)中，所述的添加剂B为聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇缩丁醛、聚甲基丙烯酸铵、聚丙烯酸盐、 γ -丁内酯、聚甲基丙烯酸甲酯或磷酸酯中的一种或多种。

5. 根据权利要求1所述的表面负载催化剂的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜的制备方法，其特征在于：步骤(1)中，所述的有机溶剂为N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺-d₇、N,N-二甲基乙酰胺-d₉或二甲基亚砜-d₆中的一种或多种。

6. 根据权利要求1所述的表面负载催化剂的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜的制备方法，其特征在于：步骤(2)中，所述的陶瓷粉体为La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}、Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}、La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-δ}或La_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{3-δ}中的一种或多种；陶瓷粉体与聚合物溶液的质量比为6-12:5，陶瓷粉体的平均粒度0.05-10μm，陶瓷-聚合物铸膜液的黏度25000-55000MPa·s。

7. 根据权利要求1所述的表面负载催化剂的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜的制备方法，其特征在于：步骤(3)中，抽真空压力为0.01-0.1MPa，抽真空时间为1-2h，纺丝压力为0-0.25MPa，浸泡温度为20-80℃，浸泡时间为12-48h。

8. 根据权利要求1所述的表面负载催化剂的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜的制备

方法,其特征在于:步骤(3)中,所述的内凝结液为N,N-二甲基甲酰胺-d₇、N,N-二甲基乙酰胺-d₉、二甲基亚砜-d₆、水、乙醇、丙醇或乙二醇中的一种或多种;所述的外凝结液为水或乙醇。

9.根据权利要求1所述的表面负载催化剂的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜的制备方法,其特征在于:步骤(4)中,所述的烧结为:先以2-5°C/min的升温速度升温至600-800°C,焙烧1-8h;再以1-2°C/min的升温速度升温至1000-1600°C,烧结1-10h,然后以1-2°C/min的速度降温至750-850°C,最后降温至室温。

10.根据权利要求1所述的表面负载催化剂的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜的制备方法,其特征在于:步骤(5)中,所述的催化剂为Ag。

表面负载催化剂的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于陶瓷膜技术领域,具体涉及一种表面负载催化剂的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜的制备方法。

背景技术

[0002] 陶瓷膜是一种用陶瓷材料制备的具有高选择渗透性起分离作用的隔膜,具有良好的化学稳定性,可以在高温条件下使用,还具有抗微生物的能力;且由于其机械强度高,分离效率高,使用寿命长等优点,可以广泛应用于分离净化领域以及催化反应领域,如中国专利CN101733048A公开一种用于气相氧化反应的中空纤维膜反应器及其制备和应用;中国专利 CN106630109A公开一种陶瓷膜及其制备方法、陶瓷膜组件、废水处理系统;中国专利 CN106316359A公开一种利用净水污泥制备陶瓷膜支撑体的方法及制备的陶瓷膜支撑体;中国专利CN202052474U公开一种高效高强度波纹陶瓷膜过滤管以及陶瓷膜超滤机;中国专利 CN203750427U公开的一种陶瓷膜检测装置;中国专利CN203007023U公开一种往复旋转管式陶瓷膜生物反应器;中国专利CN1676198A公开一种用于空分制氧的陶瓷中空纤维膜反应器及其制法和应用。陶瓷膜技术研究已成为目前国内外材料、化工领域重点研究的方向之一。

[0003] 目前实验室研究中采用的片式或板式陶瓷膜在实际生产应用中存在膜表面积与体积比太小、膜厚度相对较厚的问题,因而导致表面反应的交换面积相对较低,分离效率较低。相对比而言,人们开发的相转化-烧结技术制备的中空纤维陶瓷膜,可以在相同的强度要求条件下达到降低膜厚度,增大膜面积的优点;同时,比传统管式陶瓷膜用料更少,比表面积更大;具有很高的膜面积/体积比,为降低陶瓷膜成本,实现工业化提供了新的方向。如 X.Tan, et al, Preparation of LSCF ceramic hollow fibre membranes for oxygen production by a phase-inversion/ sintering technique, Ind. Eng. Chem. Res., 2005, 44, 61; S.Liu, et al, Oxygen selective ceramic hollow fibre membranes, J. Membr. Sci., 2005, 246, 103。

[0004] 近几年,离子-电子混合导体陶瓷中空纤维膜用于气体分离、催化反应膜反应器等的研究受到世界各国的广泛关注。

[0005] 氧气是当今社会最重要的化学品之一,广泛应用于化工、金属加工、废物处理、医疗健康、军工等行业以及二氧化碳捕集与存储的新能源产业。然而目前工业用氧依旧通过低温蒸馏制备。为了适应当今社会发展的需要,越来越多的人开始研究更加节能、环保、高效的制氧工艺。陶瓷透氧膜作为氧离子-电子混合传导致密无机膜,在高温下(>700℃),氧气能够以氧离子的形式从高氧分压一侧传导至低氧分压一侧,实现氧气的分离,理论透氧选择性可达100%。近几年国内外学者就陶瓷膜应用于氧气分离进行了大量研究。如中国专利 CN101450861A公布一种不对称双相复合透氧膜的制备方法;中国专利CN102603298A公布一种高透氧率双相致密透氧材料的制备方法;C.Zhang, et al, Designing CO₂-resistant oxygen-selective mixed ionic-electronic conducting membranes:

guidelines, recent advances, and forward directions, Chem Soc. Rev., 2017, 46, 2941; C.Zhang, et al, Enhanced CO₂ Resistance for Robust Oxygen Separation Through Tantalum-doped Perovskite Membranes, ChemSusChem., 2016, 9, 505.

[0006] 氢气作为一种重要的化工生产原料,应用于盐酸、醇、人造石油以及人造烃的合成、也可作为高能清洁燃料应用于金属冶炼、航空航天等技术领域。氢多以化合物形式存在于自然界中,工业上应用的氢气需要经过制备、分离与提纯等多个化工过程才能获得。相对于传统的变压吸附技术,中空纤维陶瓷膜用于氢气分离不仅可以降低成本,减少制备步骤,还可以在高温条件下实现氢气的分离。如中国专利CN105195030A公开一种镍合金中空纤维膜及其制备方法和应用;T.Wang, et al, SrCe_{0.95}Y_{0.05}O_{3-δ}-ZnO dual-phase membranes for hydrogen permeation, RSC Adv., 2016, 6, 36786; J.Song, et al, Surface-modified proton conducting perovskite hollow fibre membranes by Pd-coating for enhanced hydrogen permeation, Int.J Hydrogen Energ., 2015, 40, 6118; X.Wang, et al, Formation of continuous and highly permeable ZIF-8membranes on porous alumina and zinc oxide hollow fibers, Chem. Commun., 2016, 52, 13448。

[0007] 近些年来,为了进一步提高中空纤维陶瓷膜性能,国内外众多研究机构对中空纤维陶瓷膜进行各种膜表面的催化改性。如中国专利CN106669440A公开一种陶瓷膜的修饰改性方法及改性陶瓷膜;CN101302121A公开一种表面纳米包覆改性陶瓷透氧膜及其制备;CN101279205A公开一种表面负载催化剂的陶瓷中空纤维透氧膜及其制备方法;C.Yacou, et al, Palladium surface modified La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}hollow fibres for oxygen separation., 2011, 380, 223; K.Zhang, et al, Novel CO₂-tolerant ion-transporting ceramic membranes with an external short circuit for oxygen separation at intermediate temperatures, Energy Environ. Sci., 2012, 5, 5257; N.Han, et al, Effect of enhanced oxygen reduction activity on oxygen permeation of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}membrane decorated by K₂NiF₄-type oxide, J Alloy Compd., 2016, 654, 280; K.Zhang, Robust ion-transporting ceramic membrane with an internal short circuit for oxygen production, J.Mater.Chem.A., 2013, 1, 9150。

[0008] 为了将中空纤维陶瓷膜更好的应用于工业生产,针对陶瓷膜结构的改良做了大量研究。如中国专利CN101318106A公开一种由多根中空纤维陶瓷膜并列连接构成的板状陶瓷膜及制法;中国专利CN102895886A公开一种双复合非对称结构中空纤维陶瓷透氧膜及其制备方法;中国专利CN105080359A公开一种陶瓷中空纤维透氧膜束的制备方法;中国专利CN106431446A公开一种双相独立规则分布的双输运通道片状陶瓷膜的制备方法;中国专利CN204352761U公开一种碟形陶瓷膜滤芯;中国专利CN102172477A公开一种组合式蜂窝陶瓷膜过滤元件;M.Zuo, Ionic conducting ceramic-carbonate dual phase hollow fibre membranes for high temperature carbon dioxide separation, J.Member.Sci., 2014, 458, 58; N.Han, The effect of microstructure and surface decoration with K₂NiF₄-type oxide upon the oxygen permeability of perovskite-type La_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{3-δ} hollow fiber membranes, RSC Adv., 2015, 5, 88602。

[0009] 中国专利CN105854632A公开一种硅藻土中空纤维陶瓷膜的制备方法,该方法以硅藻土作为原料,采用相转化法和干-湿法涂覆纺丝技术结合低温烧结制备硅藻土中空纤维

陶瓷膜。

[0010] 中国专利CN105536559A公开一种莫来石陶瓷中空纤维膜及其制备方法。该方法将中陶瓷粉体加入到由有机聚合物、添加剂和溶剂制成的聚合物溶液中制备铸膜浆料；搅拌获得分散均一的铸膜浆料；将其加入到纺丝装置上的浆料罐中，抽真空，通芯液，加氮气压力将抽真空后的铸膜浆料挤入喷丝头，从喷丝头挤出的纤维湿膜经过0-20cm的干纺程浸入外凝固浴胶凝固化形成陶瓷中空纤维膜生坯，自然干燥后置于高温炉中；升温至700℃除去有机聚合物，再升温至800-1600℃烧结，再降至500℃后自然降温即得。

[0011] 上述专利制备的中空纤维陶瓷膜与传统的片状和管状膜相比，在膜厚度以及膜面积体积比等方面均有很大改善，如能在此基础上进一步提高膜的外表面积，将会大大改善膜的分离与反应性能。因此，有必要研发一种外表面积大的中空纤维陶瓷膜的制备方法。

发明内容

[0012] 本发明的目的是提供一种表面可直接负载催化剂的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜的制备方法，制备得到的中空纤维陶瓷膜成本低、外表面积大，反应效果好，大大增加了中空纤维陶瓷膜外表面三相界面反应位点的数量，提升了中空纤维陶瓷膜对氧气的分离效果以及透氧速率，促进了表面反应。

[0013] 本发明所述的表面负载催化剂的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜的制备方法，包括以下步骤：

[0014] (1) 制备聚合物溶液

[0015] 将有机聚合物、添加剂A、添加剂B溶解在有机溶剂中，得到聚合物溶液；

[0016] (2) 制备陶瓷-聚合物铸膜液

[0017] 将陶瓷粉体加入到步骤(1)得到的聚合物溶液中，搅拌均匀，形成陶瓷-聚合物铸膜液；

[0018] (3) 制备横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜胚体

[0019] 将步骤(2)得到的陶瓷-聚合物铸膜液抽真空，然后置于纺丝设备罐中，通过喷丝头纺入外凝结液中浸泡，在内凝结液和外凝结液的共同作用下，经相转化固化得到横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜胚体；

[0020] (4) 制备横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜

[0021] 将步骤(3)得到的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜胚体拉直晾干，再经烧结，得到横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜；

[0022] (5) 制备表面负载催化剂的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜

[0023] 将步骤(4)得到的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜表面负载上催化剂，得到表面负载催化剂的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜。

[0024] 其中：

[0025] 步骤(1)中，所述的有机聚合物、添加剂A、添加剂B、有机溶剂的质量比为 12.5-25:0.1-5:0.5-25:50-100，优选12.5:0.1-3:0.5-10:50；

[0026] 所述的添加剂A为聚丙烯酰胺(PAM, $M_r \approx 150000$)，添加剂A以混合溶液的形式加入，混合溶液中添加剂A、水、醇的质量比为0.1-10:0.1-50:0.1-100，优选0.1-3:0.1-15:5-40；所述的醇为乙二醇或丙三醇。

[0027] 步骤(1)中,所述的有机聚合物为聚砜($M_r \approx 22000$)、聚醚砜、聚丙烯腈、聚碳酸酯、聚乙亚胺($M_r \approx 10000$)、聚醚酰亚胺(熔融指数:9g/min)或醋酸纤维素($M_r \approx 50000$)中的一种或多种。

[0028] 步骤(1)中,所述的添加剂B为聚乙烯吡咯烷酮(PVP, $M_r \approx 360000$)、聚乙烯醇缩丁醛(PVB,黏度(10%乙醇溶液) $>580\text{MPa} \cdot \text{s}$)、聚甲基丙烯酸铵、聚丙烯酸盐、 γ -丁内酯、聚甲基丙烯酸甲酯或磷酸酯中的一种或多种。

[0029] 步骤(1)中,所述的有机溶剂为N-甲基吡咯烷酮(NMP)、N,N-二甲基甲酰胺-d₇、N,N-二甲基乙酰胺-d₉或二甲基亚砜-d₆中的一种或多种。

[0030] 本发明在有机聚合物的选择上,选取了同系聚合物中数均分子量较高、熔融指数较低的聚合物;添加剂A、添加剂B以及有机溶剂也选取摩尔质量较大、黏度较大的物质来提高铸膜液黏度。

[0031] 步骤(2)中,所述的陶瓷粉体为La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}、Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}、La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-δ}或La_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{3-δ}中的一种或多种;陶瓷粉体与聚合物溶液的质量比为6-12:5,陶瓷粉体的平均粒度0.05-10μm,陶瓷-聚合物铸膜液的黏度25000-55000MPa · s。

[0032] 步骤(3)中,抽真空压力为0.01-0.1MPa,抽真空时间为1-2h,纺丝压力为0-0.25MPa;所述的浸泡温度为20-80℃,浸泡时间为12-48h。

[0033] 步骤(3)中,所述的内凝结液为N,N-二甲基甲酰胺-d₇、N,N-二甲基乙酰胺-d₉、二甲基亚砜-d₆、水、乙醇、丙醇或乙二醇中的一种或多种;所述的外凝结液为水或乙醇。

[0034] 步骤(4)中,所述的烧结为:先以2-5℃/min的升温速度升温至600-800℃,焙烧1-8h;再以1-2℃/min的升温速度升温至1000-1600℃,烧结1-10h,然后以1-2℃/min的速度降温至750-850℃,最后降温至室温。

[0035] 步骤(5)中,所述的催化剂为Ag。

[0036] 黏度是流体粘滞性的一种量度,是流体流动力对其内部摩擦现象的表示,黏度越大表示内摩擦力越大。从本质上讲,黏度是流体抗拒流动的一种性质,是流体分子间相互吸引而产生的阻碍分子间相对运动能力的量度,即流体流动的内部阻力。黏度与剪切力及剪切率关系式:黏度=剪切力/剪切率。铸膜液黏度越高,其剪切力越大,使用的力量也越大,流动性较差;反之,铸膜液黏度越低,其剪切力越小,使用的力量也越小,流动性较好。

[0037] 随着陶瓷粉体在铸膜液中含量的增加或一定程度上减小陶瓷粉体粒子半径,比表面积相对增大,其外表面的聚合物成分相对增多,铸膜液黏度上升。黏度较高时,铸膜液制备中空纤维膜胚体纺丝过程需要的压力较高,纺丝过程中摩擦力作用,使得制备的中空纤维陶瓷膜致密,失去体相孔结构。黏度过高时,导致铸膜液流动性极差,在纺丝成型过程中即使施加较大的压力也不能形成中空纤维膜胚体。然而通过提高铸膜液的黏度,才能制备出外表面积大的中空纤维陶瓷膜,因此,亟需制备流动性好,黏度高的铸膜液。

[0038] 本发明的有益效果如下:

[0039] 本发明中,当PAM加入时,体系的旋转黏度大大提高。由于PAM可分散于水中,形成稳定的体系,随后分散于乙二醇或丙三醇中,最终加入到有机溶剂中形成“油包水”的均一稳定的PAM-有机溶剂体系,这种固-液混合相的体系大大提升了铸膜液黏度。PAM自身所具有的降阻作用可以保证铸膜液体的良好流动性。与现有调节铸膜液黏度方法相比,本发明在PAM与添加剂B协同作用下,使高黏度的铸膜液成功纺制出横截面为花瓣型的中空纤维

陶瓷膜，确保了中空纤维陶瓷膜的多孔结构。

[0040] 本发明在引入PAM前提下，与添加剂B共同调节黏度，实现高黏度下成功纺制出中空纤维陶瓷膜。PAM可溶于水，微量PAM可以降低水溶液体系中50-80%的摩擦阻力。PAM可部分溶解于乙二醇或丙三醇，不溶于N,N-二甲基甲酰胺-d₇、N,N-二甲基乙酰胺-d₉或二甲基亚砜-d₆。本发明首先将PAM分散于水中，随后加入乙二醇或丙三醇中，形成均一稳定的混合溶液，然后将该混合溶液加入至有机溶剂体系内，形成“被水分子/醇包裹的颗粒”，且均匀分散于有机溶剂体系内，这种固-液混合体系大大增加了铸膜液黏度。

[0041] 本发明的中空纤维陶瓷膜外表面不再是光滑的圆弧，而是均匀高低起伏的曲面。这种新型中空纤维陶瓷膜在一定程度上增大了中空纤维陶瓷膜的外表面积。本发明采用催化剂对中空纤维陶瓷膜外表面进行修饰，大大增加了中空纤维陶瓷膜外表面三相界面反应位点的数量，提升了中空纤维陶瓷膜对氧气的分离效果以及透氧速率，促进了表面反应。

附图说明

[0042] 图1是本发明表面负载催化剂的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜的结构示意图；

[0043] 其中：1、中空纤维陶瓷膜管壁；2、中空纤维陶瓷膜内腔；3、催化剂；

[0044] 图2是实施例1中表面负载催化剂的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜的扫描电镜图；

[0045] 图3是实施例1中有无Ag催化剂修饰的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜的透氧速率图；

[0046] 其中：LSCF为无Ag催化剂修饰的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜，LSCF-Ag为有Ag催化剂修饰的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜；

[0047] 图4是实施例1中表面负载催化剂的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜对氧气分离的增强性能图；

[0048] 图5是本发明表面负载催化剂之前的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜的电子放大镜图；

[0049] 图6是本发明表面负载催化剂之前的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜的扫描电镜图。

具体实施方式

[0050] 以下结合实施例对本发明做进一步描述。

[0051] 实施例1

[0052] 所述的表面负载催化剂的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜的制备方法，包括以下步骤：

[0053] (1) 制备聚合物溶液

[0054] 将12.5g聚醚砜、0.2g聚丙烯酰胺、1g聚乙烯吡咯烷酮溶解在50g N,N-二甲基甲酰胺-d₇中，得到聚合物溶液；其中聚丙烯酰胺以混合溶液的形式加入：将0.2g聚丙烯酰胺溶于3g 水中，再将其加入15g乙二醇中，形成混合溶液。

[0055] (2) 制备陶瓷-聚合物铸膜液

[0056] 将159g $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 陶瓷粉体加入到75.6g步骤(1)得到的聚合物溶液中,充分搅拌24h,使其完全均匀地分散在聚合物溶液中,形成陶瓷-聚合物铸膜液,其黏度为26500MPa·s;其中陶瓷粉体的平均粒度为2μm。

[0057] (3) 制备横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜胚体

[0058] 将步骤(2)得到的陶瓷-聚合物铸膜液置于0.08MPa条件下抽真空1h,然后置于纺丝设备罐中,在纺丝压力为0.2MPa条件下,通过喷丝头纺入30℃的凝结液中浸泡15h,在内凝结液和外凝结液的共同作用下,经相转化固化得到横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜胚体;其中外凝结液为水,内凝结液为水和N,N-二甲基甲酰胺-d₇的混合物,两者质量比为1:4;

[0059] (4) 制备横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜

[0060] 将步骤(3)得到的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜胚体室温环境下拉直晾干32h,然后将其放入电炉中通过程序烧结处理,在空气中以5℃/min的升温速度升高到800℃下焙烧4h,烧除其中有机物;再以2℃/min的升温速度升高到1300℃下烧结8h,然后以2℃/min的速度降温到800℃,最后自然降温到室温,得到横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜,其电子放大镜图、扫描电镜图如图5、图6所示。

[0061] (5) 制备表面负载催化剂的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜

[0062] 取5g Ag胶置于烧杯中,加入50ml乙醇,利用磁力搅拌器搅拌1h,制备修饰液;

[0063] 将步骤(4)得到的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜的一端用聚四氟乙烯密封;通过提拉机浸入到长度40cm,内、外径分别为1.0cm和1.2cm,盛有修饰液的玻璃容器内;停留一定时间,再提拉出浸渍液,自然环境中晾干。

[0064] 将修饰晾干后的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜放入电炉中通过程序控温煅烧处理,在空气中以5℃/min的升温速度将炉温升高到900℃焙烧4h,烧除Ag胶中有机成分;然后以2℃/min的速度降温到700℃,最后自然降温到室温,得到表面负载Ag催化剂的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜。

[0065] 制得的表面负载催化剂的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜的结构如图1所示,中间为中空纤维陶瓷膜内腔,内腔的周围为中空纤维陶瓷膜的管壁,管壁周围均匀分布着催化剂Ag, Ag集中于管壁花瓣的谷部,顶端分布较少,管壁的花瓣型顶端至内腔的距离为300-350μm;

[0066] 图2是表面负载催化剂的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜的扫描电镜图(图中标尺为100μm),其中:两线条之间为中空纤维陶瓷膜管壁花瓣的谷部。

[0067] 图3是实施例1中有无Ag催化剂修饰的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜的透氧速率图;其中:LSCF为无Ag催化剂修饰的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜,LSCF-Ag为有Ag催化剂修饰的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜。

[0068] 图4是实施例1中表面负载催化剂的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜对氧气分离的增强性能图。

[0069] 实施例2

[0070] 所述的表面负载催化剂的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜的制备方法,包括以下步骤:

[0071] (1) 制备聚合物溶液

[0072] 将12.5g聚醚砜、0.6g聚丙烯酰胺、2.5g聚乙烯醇缩丁醛溶解在50g N,N-二甲基甲酰胺-d₇中,得到聚合物溶液;其中聚丙烯酰胺以混合溶液的形式加入:将0.6g聚丙烯酰胺溶于5g 水中,再将其加入25g乙二醇中,形成混合溶液。

[0073] (2) 制备陶瓷-聚合物铸膜液

[0074] 将156.5g Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}陶瓷粉体加入到80g步骤(1)得到的聚合物溶液中,充分搅拌32h,使其完全均匀地分散在聚合物溶液中,形成陶瓷-聚合物铸膜液,其黏度为 31400MPa·s;其中陶瓷粉体的平均粒度为5μm。

[0075] (3) 制备横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜胚体

[0076] 将步骤(2)得到的陶瓷-聚合物铸膜液置于0.07MPa条件下抽真空1.5h,然后置于纺丝设备罐中,在纺丝压力为0.18MPa条件下,通过喷丝头纺入25℃的凝结液中浸泡22h,在内凝结液和外凝结液的共同作用下,经相转化固化得到横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜胚体;其中外凝结液为水,内凝结液为水和二甲基亚砜-d₆的混合物,两者质量比为1:5;

[0077] (4) 制备横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜

[0078] 将步骤(3)得到的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜胚体室温环境下拉直晾干30h,然后将其放入电炉中通过程序烧结处理,在空气中以5℃/min的升温速度升高到800℃下焙烧 4h,烧除其中有机物;再以2℃/min的升温速度升高到1350℃下烧结8h,然后以2℃/min的速度降温到800℃,最后自然降温到室温,得到横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜。

[0079] (5) 制备表面负载催化剂的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜

[0080] 取10g Ag胶置于烧杯中,加入50ml乙醇,利用磁力搅拌器搅拌1h,制备修饰液;

[0081] 将步骤(4)得到的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜的一端用聚四氟乙烯密封,通过提拉机浸入到长度40cm,内、外径分别为1.0cm和1.2cm,盛有修饰液的玻璃容器内;停留一定时间,再提拉出浸渍液,自然环境中晾干。

[0082] 将修饰晾干后的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜放入电炉中,通过程序控温煅烧处理,在空气中以5℃/min的升温速度将炉温升高到900℃焙烧4h,烧除Ag胶中有机成分;然后以2℃/min的速度降温到700℃,最后自然降温到室温,得到表面负载Ag催化剂的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜。

[0083] 实施例3

[0084] 所述的表面负载催化剂的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜的制备方法,包括以下步骤:

[0085] (1) 制备聚合物溶液

[0086] 将12.5g聚乙亚胺、1.5g聚丙烯酰胺、5g聚甲基丙烯酸铵溶解在50g N,N-二甲基甲酰胺 -d₇中,得到聚合物溶液;其中聚丙烯酰胺以混合溶液的形式加入:将1.5g聚丙烯酰胺溶于 10g水中,再将其加入20g丙三醇中,形成混合溶液。

[0087] (2) 制备陶瓷-聚合物铸膜液

[0088] 将140g La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}陶瓷粉体加入到77g步骤(1)得到的聚合物溶液中,充分搅拌25h,使其完全均匀地分散在聚合物溶液中,形成陶瓷-聚合物铸膜液,其黏度为 28500MPa·s;其中陶瓷粉体的平均粒度为6μm。

[0089] (3) 制备横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜胚体

[0090] 将步骤(2)得到的陶瓷-聚合物铸膜液置于0.1MPa条件下抽真空2h,然后置于纺丝

设备罐中,在纺丝压力为0.15MPa条件下,通过喷丝头纺入26℃的凝结液中浸泡18h,在内凝结液和外凝结液的共同作用下,经相转化固化得到横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜胚体;其中外凝结液为水,内凝结液为水和N,N-二甲基甲酰胺-d₇的混合物,两者质量比为1:5;

[0091] (4) 制备横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜

[0092] 将步骤(3)得到的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜胚体室温环境下拉直晾干30h,然后将其放入电炉中通过程序烧结处理,在空气中以5℃/min的升温速度升高到800℃下焙烧4h,烧除其中有机物;再以2℃/min的升温速度升高到1300℃下烧结7h,然后以2℃/min的速度降温到800℃,最后自然降温到室温,得到横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜。

[0093] (5) 制备表面负载催化剂的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜

[0094] 取10g Ag胶置于烧杯中,加入50mL乙醇,利用磁力搅拌器搅拌1h,制备修饰液;

[0095] 将步骤(4)得到的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜的一端用聚四氟乙烯密封,通过提拉机浸入到长度40cm,内、外径分别为1.0cm和1.2cm,盛有修饰液的玻璃容器内;停留一定时间,再提拉出浸渍液,自然环境中晾干。

[0096] 将修饰晾干后的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜放入电炉中,通过程序控温煅烧处理,在空气中以5℃/min的升温速度将炉温升高到900℃焙烧4h,烧除Ag胶中有机成分;然后以2℃/min的速度降温到700℃,最后自然降温到室温,得到表面负载Ag催化剂的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜。

[0097] 实施例4

[0098] 所述的表面负载催化剂的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜的制备方法,包括以下步骤:

[0099] (1) 制备聚合物溶液

[0100] 将12.5g聚砜、0.9g聚丙烯酰胺、2g聚甲基丙烯酸铵溶解在50g二甲基亚砜-d₆中,得到聚合物溶液;其中聚丙烯酰胺以混合溶液的形式加入:将0.9g聚丙烯酰胺溶于8g水中,再将其加入15g乙二醇中,形成混合溶液。

[0101] (2) 制备陶瓷-聚合物铸膜液

[0102] 将160g La_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{3-δ}陶瓷粉体加入到85g步骤(1)得到的聚合物溶液中,充分搅拌24h,使其完全均匀地分散在聚合物溶液中,形成陶瓷-聚合物铸膜液,其黏度为38100MPa·s;其中陶瓷粉体的平均粒度为5μm。

[0103] (3) 制备横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜胚体

[0104] 将步骤(2)得到的陶瓷-聚合物铸膜液置于0.08MPa条件下抽真空2h,然后置于纺丝设备罐中,在纺丝压力为0.2MPa条件下,通过喷丝头纺入35℃的凝结液中浸泡15h,在内凝结液和外凝结液的共同作用下,经相转化固化得到横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜胚体;其中外凝结液为水,内凝结液为水和二甲基亚砜-d₆的混合物,两者质量比为1:4;

[0105] (4) 制备横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜

[0106] 将步骤(3)得到的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜胚体室温环境下拉直晾干33h,然后将其放入电炉中通过程序烧结处理,在空气中以5℃/min的升温速度升高到800℃下焙烧4h,烧除其中有机物;再以2℃/min的升温速度升高到1500℃下烧结4h,然后以2℃/min的速度降温到800℃,最后自然降温到室温,得到横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜。

[0107] (5) 制备表面负载催化剂的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜

[0108] 取5g Ag胶置于烧杯中,加入50ml乙醇,利用磁力搅拌器搅拌1h,制备修饰液;

[0109] 将步骤(4)得到的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜的一端用聚四氟乙烯密封,通过提拉机浸入到长度40cm,内、外径分别为1.0cm和1.2cm,盛有修饰液的玻璃容器内;停留一定时间,再提拉出浸渍液,自然环境中晾干。

[0110] 将修饰晾干后的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜放入电炉中,通过程序控温煅烧处理,在空气中以5℃/min的升温速度将炉温升高到900℃焙烧4h,烧除Ag胶中有机成分;然后以2℃/min的速度降温到700℃,最后自然降温到室温,得到表面负载Ag催化剂的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜。

[0111] 本发明中图5、图6分别为横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷透氧膜的电子放大镜图(图中标尺最小刻度为mm)、扫描电镜图(图中标尺为100μm),从图6可以发现中空纤维陶瓷透氧膜外表面凹进部分相当于陶瓷透氧膜整个截面厚度的30%-35%。

[0112] 实施例5

[0113] 由不同添加剂、水、乙二醇、12.5g聚砜、50g N-甲基吡咯烷酮(NMP)制得聚合物溶液,再进一步制备铸膜液,测试聚合物溶液黏度和铸膜液的黏度,如表1。

[0114] 表1测试数据表

[0115]

	添加剂	添加剂质量(g)	水(g)	乙二醇(g)	聚合物溶液黏度(MPa.s)	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$ 陶瓷粉体(g)	铸膜液黏度(MPa.s)

[0116]

1	PAM	0.5	3	10	1000	150	15000
2	PVB	0.5	3	10	0	150	6500
3	PVP	0.5	3	10	0	150	6000
4	PVB	1	3	10	0	150	10000
5	PVP	1	3	10	0	150	10500
6	PAM	1	3	10	900	150	18000
7	PVP+PVB	0.5+0.5	3	10	0	150	11500
8	PAM+PVP	0.5+0.5	3	10	1800	150	28000
9	PAM+PVB	0.5+0.5	3	10	1600	150	26500

[0117] 注:实验7-9为双组份实验,实验7中的添加剂A为PVP,添加剂B为PVB,其余参照实施例1的步骤进行;实验8的过程参照实施例1的步骤进行;实验9中的添加剂B为PVB,其余参

照实施例1的步骤进行。

[0118] 对实施例1-4中得到的表面负载催化剂的横截面为花瓣型的中空纤维陶瓷膜进行外表面积测定, 测定结果如表2。

[0119] 表2数据测定表

[0120]

实施例	1	2	3	4
外表面积 (cm ² /cm)	0.36	0.34	0.37	0.35

[0121] 对实施例1-4中得到的中空纤维陶瓷膜及文献[1]-[4]中的中空纤维膜进行透氧速率测定, 测定结果如表3。

[0122] 表3数据测定表

[0123]

材料	氦气吹扫速率 (ml·min ⁻¹ ·cm ⁻²)	测试温度(°C)	透氧速率 (ml·min ⁻¹ ·cm ⁻²)
文献[1] 中 LSCF 中空纤维膜	50	950	0.50
文献[2] 中 LSCF 中空纤维膜	100	950	0.61
文献[3] 中 LSCF 中空纤维膜	100	950	0.64
本发明实施例 1 步骤(4)制得的中空纤维陶瓷膜	50	950	0.62
文献[1] 中 Ag 修饰的 LSCF 中	52	900	0.62

[0124]

空纤维膜			
文献 [2] 中 Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.9} Nb _{0.1} O ₃ 修饰的 LSCF 中空纤维膜	100	900	0.60
文献[3] 中 LSC ₂₁₄ 修饰的 LSCF 中空纤维膜	100	900	0.78
文献[4] 中 HCl 修饰的 LSCF 中空纤维陶瓷膜	46	850	0.35
本发明实施例 1 中 Ag 修饰的中 空纤维陶瓷膜	50	950	1.48
本发明实施例 1 中 Ag 修饰的中 空纤维膜	50	900	1.27
本发明实施例 2 中 Ag 修饰的中 空纤维膜	50	950	1.45
本发明实施例 2 中 Ag 修饰的中 空纤维膜	50	900	1.23
本发明实施例 3 中 Ag 修饰的中 空纤维膜	50	950	1.47
本发明实施例 3 中 Ag 修饰的中 空纤维膜	50	900	1.26
本发明实施例 4 中 Ag 修饰的中 空纤维膜	50	950	1.46
本发明实施例 4 中 Ag 修饰的中 空纤维膜	50	900	1.25

[0125] 本发明中的参考文献如下：

[0126] [1] X.Tan ,Z.Wang ,H.Liu ,S.Liu .Enhancement of oxygen permeation through La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3- α} hollow fiber membranes by surface modifications .Journal of Membrane Science ,324 (2008) ,pp.128-135.

[0127] [2] D.Han ,J.Wu ,Z.Yan ,K.Zhang ,J.Liu ,S.Liu .La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3- α} hollow fiber membrane performance improvement by coating of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.9}Nb_{0.1}O_{3- α} porous

layer.RSC Advances ,4 (2014) ,pp.19999–20004.

[0128] [3]N.Han,S.Zhang,X.Meng,N.Yang,B.Meng,X.Tan,S.Liu.Effect of enhanced oxygen reduction activity on oxygen permeation of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\alpha}$ membrane decorated by K_2NiF_4 -type oxide.Journal of Alloys and Compounds,654 (2016) , pp.280–289.

[0129] [4]Z.Wang,H.Liu,X.Tan,Y.Jin,S.Liu.Improvement of the oxygen permeation through perovskite hollow fiber membranes by surface acid-modification.Journal of Membrane Science, 345 (2009) ,pp.65–73。

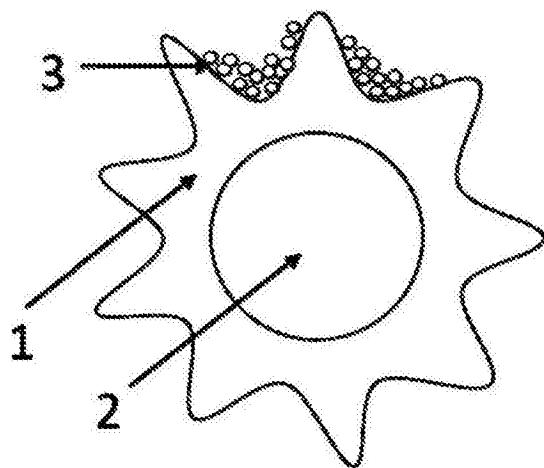


图1

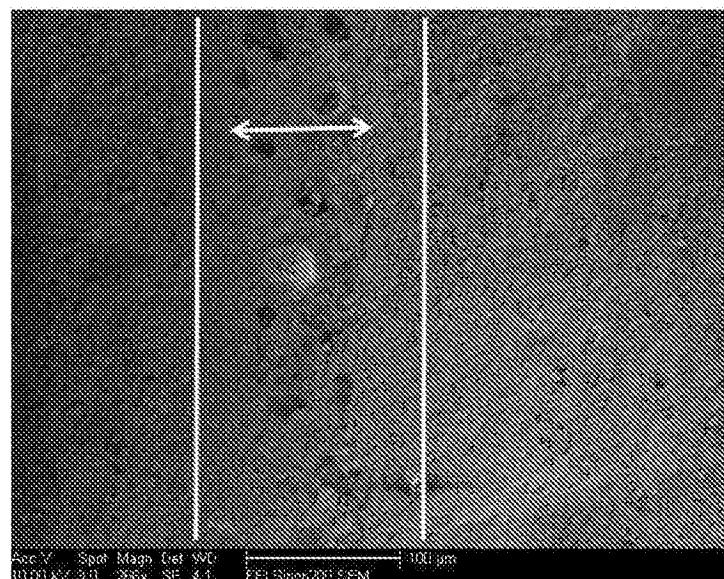


图2

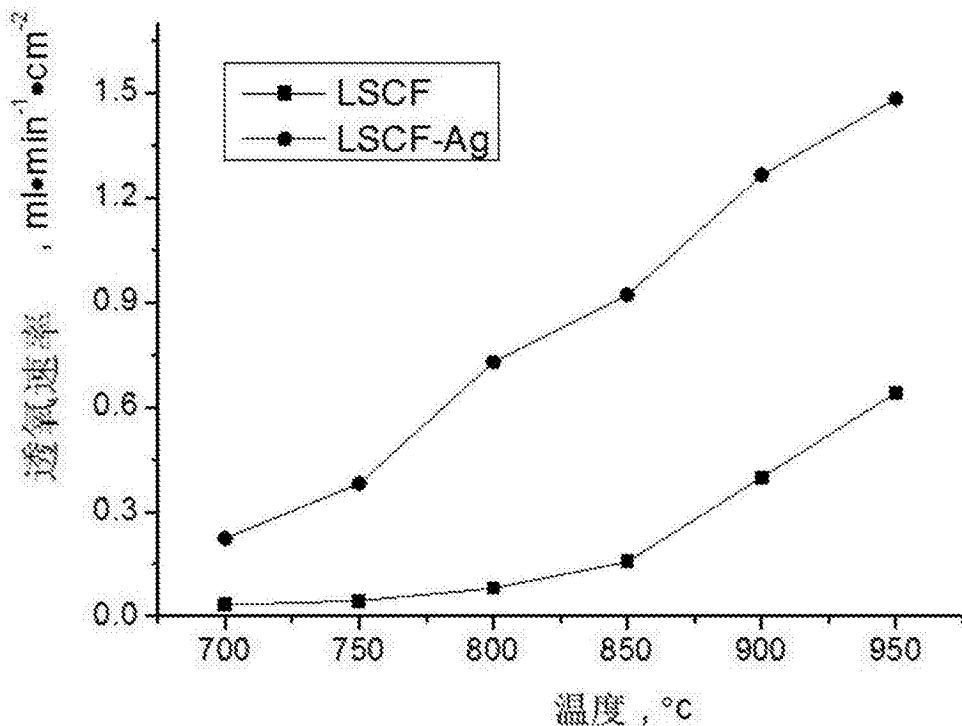


图3

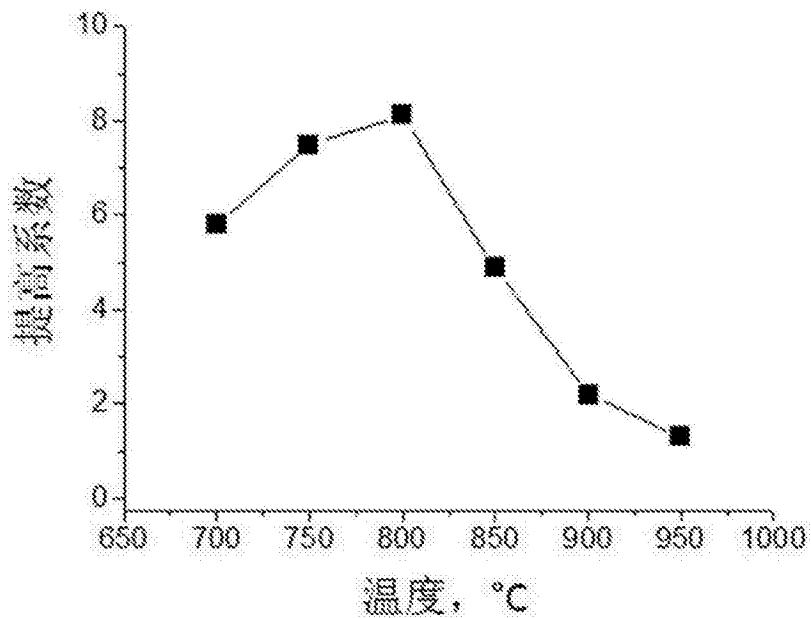


图4

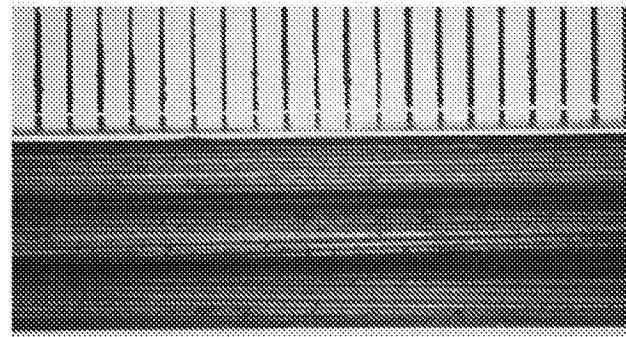


图5

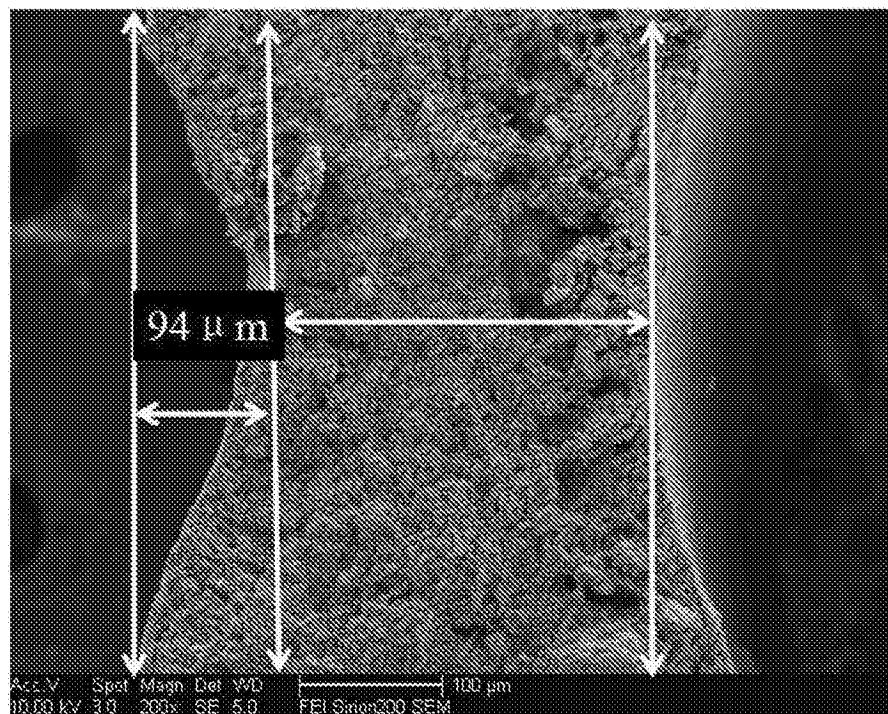


图6