第 49 卷第 4 期
2021 年 4 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 4
April，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200680

非对称 LSCF 中空纤维透氧膜的制备及性能

邹成贤，介志远，王 洋，王晓斌，孟 波，杨乃涛

(山东理工大学化学化工学院，山东 淄博 255000)

摘 要：采用溶胶–凝胶法制备了具有钙钛矿型结构的 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$(LSCF, y=0.2, 0.5 或 0.8)氧化物，然后以相转化烧结技术制备了 LSCF 中空纤维透氧膜，考察了凝固浴与 Co/Fe 摩尔比对 LSCF 中空纤维膜微结构及透氧性能的影响。使用 70%(质量分数) NMP 与 30%乙醇的混合液作为内凝固浴，去离子水为外凝固浴，制备了具有外表面薄而致密的分离层、同时具有贯穿内表面的众多指状孔结构的 LSCF 中空纤维陶瓷膜。指状孔结构会极大地降低扩散阻力，从而改善 LSCF 膜的透氧量。LSCF 中空纤维膜的透氧量随温度和吹扫气 He 吹扫速率的增加逐渐升高。Co/Fe 摩尔比对 LSCF 中空纤维膜的微观结构和透氧量具有重要影响，透氧量随 Co/Fe 摩尔比的增大而增加。950 ℃(透氧膜的测试温度)、吹扫气 He 的吹扫速率为 120 mL·min^{-1}、Co/Fe 摩尔比为 4 时，LSCF 透氧膜的氧气渗透通量达到 2.81 mL·min^{-1}·cm^{-2}。

关键词：中空纤维；钙钛矿型氧化物；透氧膜；透氧量
中图分类号：TQ174　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)04–0785–08
网络出版时间：2021–03–17

Preparation and Performance of Asymmetry LSCF Hollow Fiber Oxygen-permeable Membrane

ZOU Chengxian, *JIE Zhiyuan*, *WANG Yang*, *WANG Xiaobin*, *MENG Bo*, *YANG Naitao*
(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255000, Shandong, China)

Abstract: A series of $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ (LSCF, y=0.2, 0.5 or 0.8) oxides with perovskite structure was prepared by sol–gel method, and then the corresponding hollow fiber membranes with different microstructures were fabricated through the phase inversion/sintering method. The influence of the coagulant and Co/Fe molar ratio on the microstructure and oxygen permeability of LSCF hollow fiber membranes was investigated. LSCF hollow fiber membrane with a dense thin outer surface and large numbers of finger-like channels was prepared by using a mixture of 70% (mass fraction) NMP and 30% ethanol as internal coagulation and deionized water as outer coagulation. The finger-like pores could greatly reduce the diffusion resistance, and thus improving the oxygen permeability. With the increase of temperature and the rate of helium sweeping gas, the oxygen permeation flux of LSCF hollow fiber membrane increases gradually. The Co/Fe molar ratio has an important influence on the membrane microstructure and oxygen permeation. The O_2 permeation flux increased with increasing the Co/Fe molar ratio. The oxygen permeation flux reached up to 2.81 mL·min^{-1}·cm^{-2} at a helium sweeping rate of 120 mL·min^{-1} and Co/Fe molar ratio of 4 at 950 ℃ (the test temperature of oxygen-permeable membrane).

Keywords: hollow fiber; perovskite-type oxide; oxygen-permeable membrane; oxygen permeation flux

氧气在钢铁冶炼、化工生产、卫生医疗、国防等领域均有重要应用，在 CO_2 捕集与存储[1]、烃的部分氧化[2]及固体氧化物燃料电池[3]等方面已被广泛使用。目前工业制氧技术主要包括深冷分离法和变压吸附法[4]，能耗大、成本相对较高。与这些方法相比，膜分离技术具有操作方便、经济节能、可获得

收稿日期：2020–09–07。　修订日期：2020–10–14。
基金项目：国家自然科学基金(21776166)；山东省自然科学基金(ZR2016JL011)；山东省重点研发计划(2017GGX70105)；山东省高等学校青创科技支持计划(2019KJC030)。
第一作者：邹成贤(1995—)，男，硕士研究生。
通信作者：王晓斌(1980—)，男，副教授。

Received date: 2020–09–07.　**Revised date:** 2020–10–14.
First author: ZOU Chengxian (1995–), male, Master candidate.
E-mail: 1299420770@qq.com
Correspondent author: WANG Xiaobin (1980–), male, Ph.D., associate Professor.
E-mail: wangxiaobin@sdut.edu.cn

较高纯度的氧气及容易集成等优势，显示出了替代传统制氧技术的巨大潜力，受到广泛关注[5–9]。

混合离子电子导体(MIEC)空分制氧技术是利用某些陶瓷具有传导氧离子和电子的特性[10]，不需增加外接电路即可使氧气通过。而陶瓷膜在氧分压驱动力的作用下可将空气中的其他气体隔离在膜外，只允许氧气透过，理论上可获得 100%的纯氧。这项技术被称为离子传输膜(ITMs)或氧传输膜(OTM)[11–12]。ABO_3 型钙钛矿氧化物因具有较高的透氧性能，成为混合离子–电子导体透氧膜研究的重点[13–14]。特别是 $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ (LSCF)系列材料因具有较好的透氧性能受到人们的广泛关注[15]。在 LSCF 钙钛矿型氧化物中，由较低氧化态的阳离子(如 Sr^{2+}和 Fe^{3+})对 *A* 位 La^{3+}和 *B* 位 Co^{3+}进行部分或完全取代。在电中性条件下，Sr^{2+}对 La^{3+}的部分取代导致了 Co^{4+}和 Fe^{4+}的生成，*B* 位阳离子价态升高，形成了额外的氧离子空穴，增加了氧化物中的氧空位，从而提高了氧化物离子的传导性能[16–17]。LSCF 中的 *A* 位一般选择 6La:4Sr 的原子比，这是因为少量 Sr 元素取代 La 元素后，可以提高氧空位浓度，使其具备氧离子导电性，La 含量高于 Sr，可提高钙钛矿结构的稳定性，延长使用寿命[18–20]。同时锶元素的化学势低于钴元素和铁元素，易与二氧化碳反应生成碳酸盐，因此应尽量减少锶元素含量，以提高材料的抗二氧化碳性能[21]。Co 离子易变价，具有良好的催化活性，含 Co 钙钛矿化合物展现了较高的透氧性能[22–26]，而在 *B* 位掺杂 Fe 离子有利于抑制氧空穴规则化从而稳定钙钛矿结构[27]。Safakas等[28]研究了 LSCF 钙钛矿结构中 *B* 位钴对铁的逐渐取代作用。Wang 等[18]研究了 *B* 位组成对钙钛矿氧化物催化性能的影响。Hashimoto 等[29]探讨了 LSCF 晶格参数变化以及在热膨胀过程中对 *B* 位 Co/Fe 摩尔比的依赖关系。可见，Co/Fe 摩尔比对 LSCF 材料性能具有重要影响，对透氧膜的微结构及透氧性能也会产生重要作用。

目前，陶瓷透氧膜主要集中于片状膜、管式膜和中空纤维膜。其中，片状透氧膜具有相对简单的制备工艺，因此很多研究是基于片状膜[30–32]。相对于片状膜和管式膜，中空纤维膜具有更大的比表面积，同时可降低膜的壁厚，提高膜的透氧量，因此被科研工作者广泛关注[33–37]。相转化烧结法是中空纤维透氧膜的有效制备途径，可获得致密分离层和多孔层的非对称结构，具有比表面积大、有效厚度小等优点。LSCF 中空纤维陶瓷透氧膜的氧传输速率是由膜上氧浓度差、体相扩散阻力以及表面交换反应共同决定的[13, 38]。低温段时，表面交换过程是主要影响因素。随温度升高，体相扩散逐渐成为速控步骤。因此，提高高温透氧膜透氧量的一个重要途径是如何降低体相扩散阻力。目前，LSCF 中空纤维透氧膜的报道主要集中于内表面和外表面致密分离层、中间多孔层的“三明治”结构。如果能形成薄而致密的外表面分离层，同时形成贯穿内表面的大量指状孔结构，必将显著降低体相扩散阻力，从而提高氧气的渗透通量。因此，研制较薄分离层、较多指状孔结构的中空纤维膜对于实际应用至关重要。透氧膜的微观结构对膜的透氧性能也具有十分重要的影响[34]，因此，研究 Co/Fe 摩尔比对膜微观形貌的影响也非常必要。

为解决上述问题，采用相转化烧结法制备了具有薄而致密的外表面分离层、同时贯穿内表面指状孔结构的不同组成的 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ (y=0.2, 0.5, 0.8)中空纤维膜，考察了不同凝胶浴和 Co/Fe 摩尔比对透氧膜微观结构及透氧性能的影响。

1 实验

1.1 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ 粉体的制备

采用溶胶–凝胶法制备了不同 Co/Fe 摩尔比的钙钛矿型结构的 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ (y=0.2, 0.5, 0.8)氧化物粉体。按照 *B* 位 Co/Fe 摩尔比分别命名为 LSCF6482、LSCF6455 和 LSCF6428。

在去离子水中将硝酸镧、硝酸锶、硝酸钴和硝酸铁溶解直至混合均匀，然后加入一定量的柠檬酸和乙二醇作为络合剂(金属离子，柠檬酸和乙二醇的摩尔比为 1:1.5:1.8)，充分搅拌使其完全溶解。在 80 ℃的恒温水浴中搅拌 4~6 h，直至形成溶胶。然后在 400 ℃加热使水分逐渐蒸发、燃烧形成 LSCF 粉体前驱体。在高温炉中以 5 ℃/min 的速率升温至 900 ℃保持 4 h 进行焙烧，随后以 5 ℃/min 的速率降至室温，得到 LSCF 粉体。用无水乙醇做分散剂将粉体置于球磨机中湿磨 24 h，然后将粉体烘干并用 200 目的筛网进行过筛，收集过筛粉体。

1.2 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ 中空纤维膜的制备

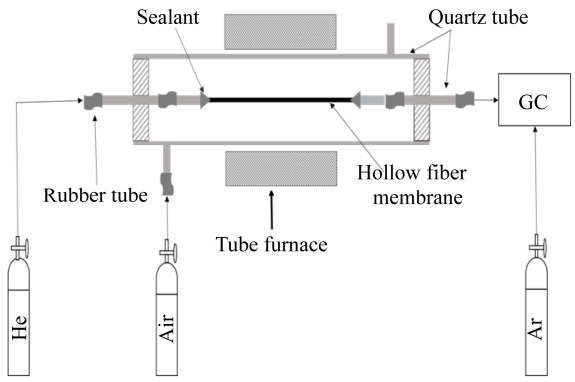
采用相转化烧结法制备钙钛矿型结构的 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ (y=0.2, 0.5, 0.8)中空纤维陶瓷透氧膜。按照 1 聚醚砜(PESf)：4-N-甲基吡咯烷酮(NMP)：0.5 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的质量比配制聚合物溶液，搅拌 24 h 使其充分溶解后再分批加入 LSCF 粉体，继续搅拌 48 h 形成铸膜液。将铸膜液

转入储料罐中抽真空脱泡 90 min，然后利用自制的纺丝装置通过相转化法制备 LSCF 中空纤维膜胚体(喷丝头内径 1.2 mm、外径 3.0 mm；压力控制在 0.06–0.08 MPa)。以自来水作为外凝固浴，分别采用 100% (质量分数)的去离子水和 70%NMP 与 30%EtOH 的混合液作为内凝固浴。以去离子水为内凝固浴制备的中空纤维膜分别记为 LSCF6482，LSCF6455 和 LSCF6428；以 NMP 与 EtOH 混合液为内凝固浴制备的中空纤维膜分别记为 LSCF6482–2，LSCF6455–2 和 LSCF6428–2。将得到的胚体置于水中固化，自然晾干。在高温炉中以 2 ℃/min 的速率升温至 800 ℃，然后以 1 ℃/min 的速率升温至 1 420 ℃保持 4 h 进行焙烧，以 1 ℃/min 的速率降温至 800 ℃，自然冷却至室温，即可得到 LSCF 中空纤维膜。

1.3　样品表征

用 FEI Sirion 20 型场发射扫描电子显微镜分析样品的形貌。用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪分析粉体及中空纤维的物相组成，测试条件：Cu 靶，管电压 35 kV，管电流 30 mA。

将 LSCF 中空纤维膜首先进行致密性测试[39]，然后将致密的透氧膜密封于膜分离器中进行氧气渗透性能测试，透氧装置示意图如图 1 所示。利用硅胶将中空纤维膜两端与玻璃管(内径 2.4 mm，外径 4 mm)密封连接，使用橡胶管将其与细玻璃管(内径 1.6 mm，外径 3 mm)相连，橡胶管可起到缓冲作用。将其放入长度为 400 mm 的石英管内，两端使用环氧树脂进行密封。硅胶和环氧树脂密封端都处于管式炉加热区外边，避免高温对密封的影响。将组装好的透氧膜分离器于 750~950 ℃下进行渗透性能测试。将空气作为原料气通入石英管内，膜内部通氦气作为吹扫气。用质量流量计调节原料气和吹扫气氦气的流速分别为 100 mL·min^{-1} 和 20~120 mL·min^{-1}。利用气相色谱仪(安捷伦 6890N)对其进行检测。



GC is gas chromatography.

图 1　中空纤维膜透氧装置示意图

Fig. 1　Diagram of hollow fiber oxygen-permeable membrane device

氧气渗透通量按式(1)计算：

$$J_{O_2}=\frac{V(x_{O_2}-(21/78)x_{N_2})}{A_m} \tag{1}$$

其中：J 为中空纤维膜的氧气渗透通量，mL·min^{-1}·cm^{-2}；V 为进入色谱的尾气流量，mL·min^{-1}；x 为尾气中的 O_2 和 N_2 含量；A_m 为有效膜面积，cm^2。

2　结果与讨论

2.1　$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ 材料表征

图 2 为 900 ℃煅烧温度下得到的 LSCF6428、LSCF6455 及 LSCF6482 3 种钙钛矿型氧化物粉体的 XRD 图。3 种粉体在(101)、(110)、(111)、(200)、(211)、(220)和(310)晶面都显示了典型的钙钛矿相特征峰，3 种 LSCF 粉体在 900 ℃煅烧 5 h 后均形成了良好的钙钛矿相。随着 B 位 Co/Fe 摩尔比的增加，LSCF 的特征峰向大角度发生了轻微移动，这是因为 Co 离子半径小于 Fe 离子半径，随着离子半径较小的 Co 离子逐渐取代离子半径较大的 Fe 离子，致使晶格体积和晶格常数逐渐收缩和减小[18, 40]。

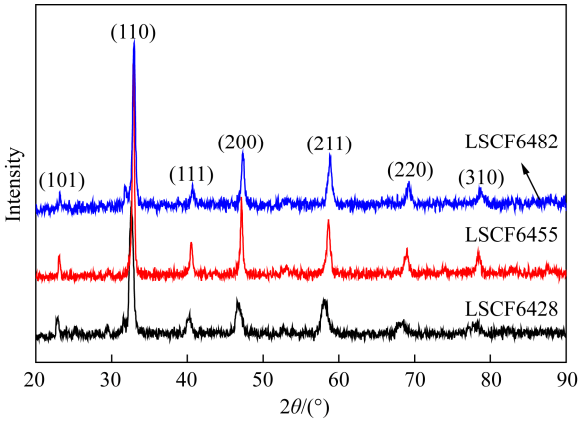
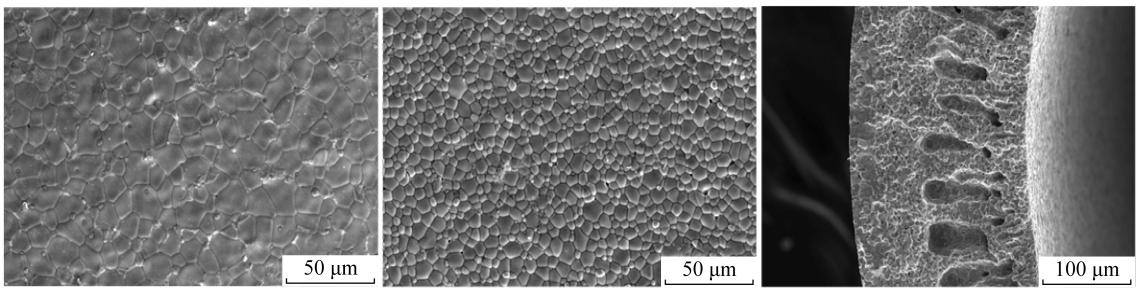


图 2　900 ℃下煅烧得到的 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ 粉体的 XRD 谱

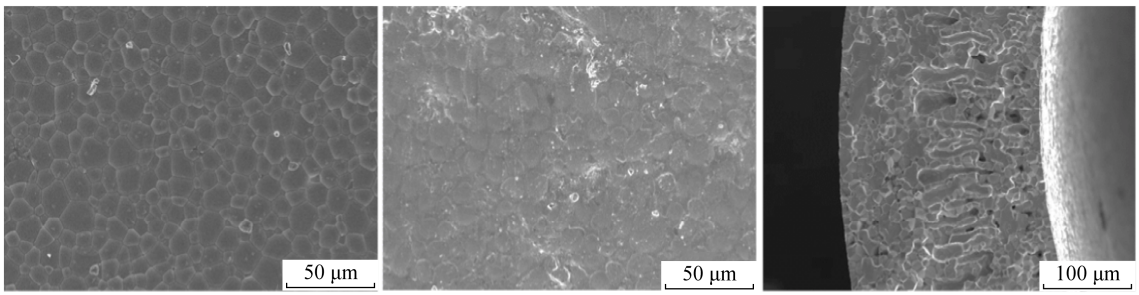
Fig. 2　XRD patterns of $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ powders calcined at 900 ℃

以不同比例的 LSCF 粉体为基础，以相转化烧结法制备了相应的中空纤维陶瓷透氧膜。为了获得不同微结构的中空纤维膜，分别以 100%的去离子水以及 70%NMP 和 30%EtOH 的混合液作为内凝固浴制备了 LSCF 中空纤维膜(外径 1.7~1.8 mm，内径 1.1~1.3 mm，长度 50 cm)。

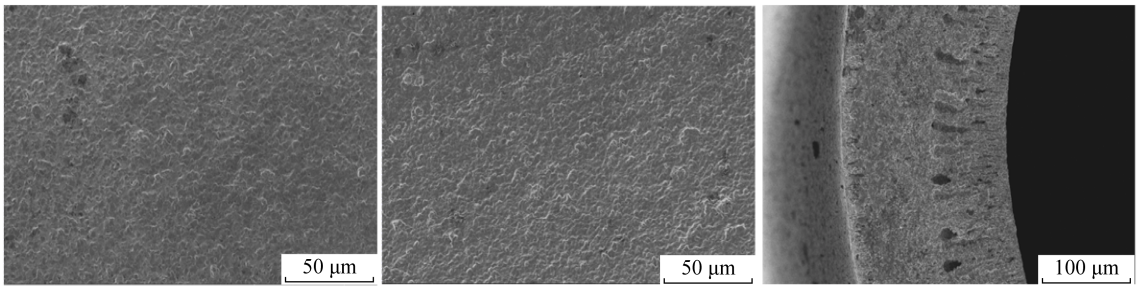
图 3 为以去离子水为内凝固浴制备的膜的 SEM 照片。由图 3 可以看出，该条件下可以制备外表面和内表面致密分离层、中间多孔层的“三明治”结构的中空纤维膜。内表面和外表面的致密分离层可以起到分离氧气的作用。在孔壁中形成了部分指状孔结构，可以降低物料的传输阻力。从图 3 中还可以看出，Co 和 Fe 的摩尔比对膜的微观结构具有一定的影响。Co 和 Fe 比例为 8:2 时，可以形成相对较大的指状孔，内表面和外表面显示了较为明显的晶粒分布。三点弯曲法测得该条件下制备的中空纤维膜的抗弯强度在 70 MPa 以上。而采用 70%的 NMP 与 30%的 EtOH 混合液为内凝固浴制备的 LSCF 膜的抗弯强度稍低，可达到 55 MPa 以上。这是因为用 NMP 与 EtOH 的混合液作为内凝固浴可以得到更多的指状孔，从而降低了强度。



(a) Outer surface of LSCF6482 (b) Inner surface of LSCF6482 (c) Cross-section of LSCF6482



(d) Outer surface of LSCF6455 (e) Inner surface of LSCF6455 (f) Cross-section of LSCF6455



(g) Outer surface of LSCF6428 (h) Inner surface of LSCF6428 (i) Cross-section of LSCF6428

图 3 去离子水为内凝固浴制备的 LSCF 中空纤维膜的 SEM 照片

Fig. 3 SEM micrographs of LSCF hollow fiber membranes prepared using pure deionized water as internal coagulation

图 4 为 70%NMP 和 30%EtOH 的混合液为内凝固浴制备的 LSCF 中空纤维膜的 SEM 照片。由图 4 可见，采用 NMP 与 EtOH 的混合液作为内凝固浴，可以得到一层薄而致密的外表面分离层，同时又具有大量的贯穿内表面指状孔结构的 LSCF 透氧膜。大量的指状孔虽然降低了中空纤维膜的机械强度，但会显著降低物料通过膜的传输阻力，从而提高渗透通量。

图 5 为以 NMP 与 EtOH 的混合液为内凝固浴制备的 LSCF 中空纤维透氧膜的 XRD 谱。从图 5 可看出，3 种 LSCF 中空纤维膜都显示了明显的钙钛矿型晶体结构，具有优异的结晶度。

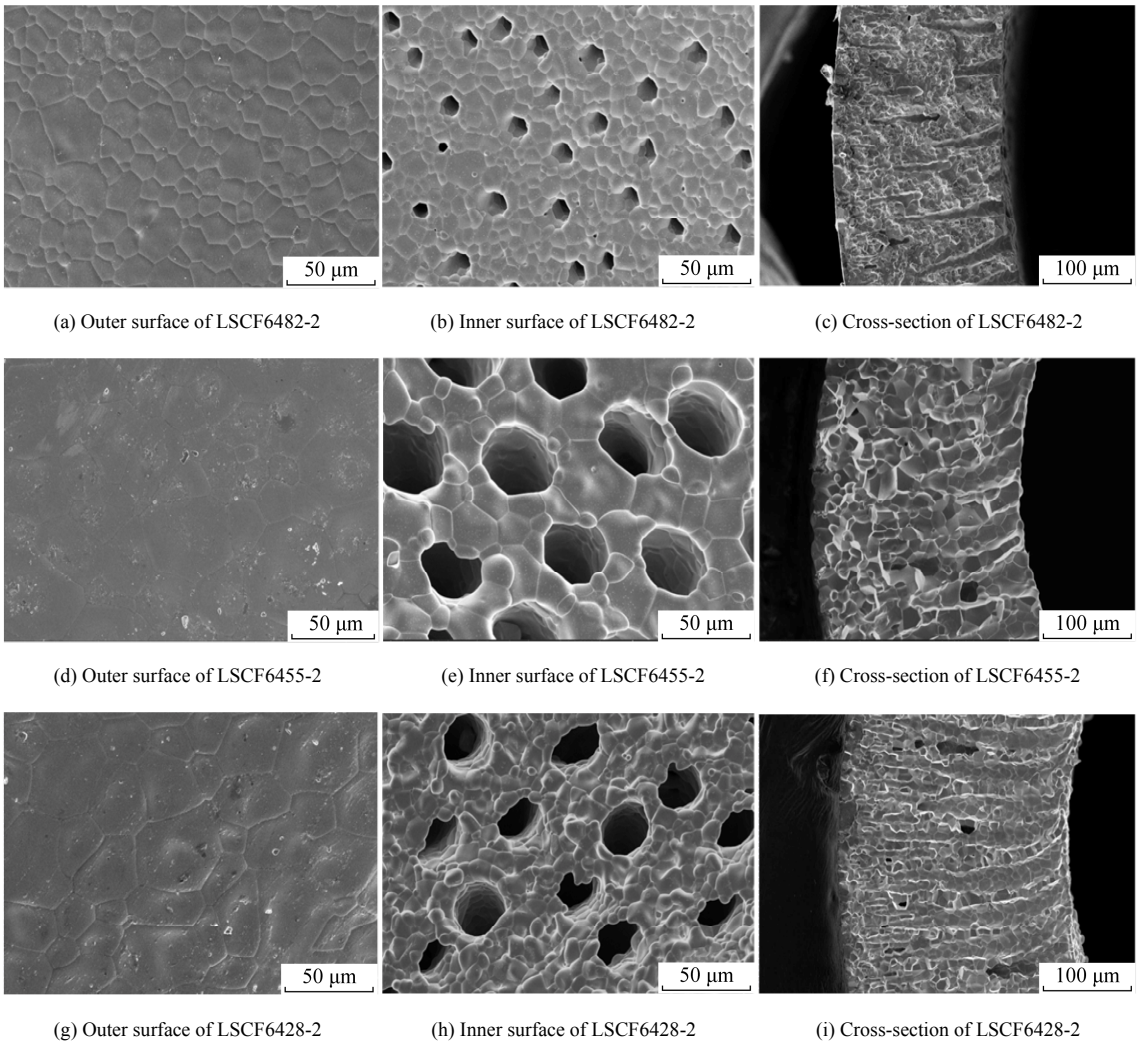


图 4　70%NMP 和 30%EtOH 的混合液为内凝固浴制备的 LSCF 中空纤维膜的 SEM 照片

Fig. 4　SEM micrographs of LSCF hollow fiber membranes prepared using a mixture of 70%NMP and 30%EtOH as internal coagulation

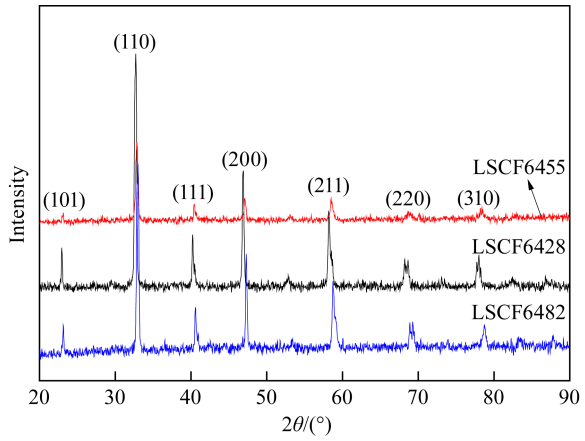


图 5　LSCF 中空纤维膜的 XRD 谱

Fig. 5　XRD patterns of LSCF hollow fiber membranes

2.2　$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ 中空纤维膜透氧性能

图 6 分别为采用 100%的去离子水、70%NMP 与 30%EtOH 的混合液作为内凝固浴制备的 LSCF 中空纤维陶瓷透氧膜的氧气渗透性能。如图 6 所示，相对于 LSCF6482，LSCF6455 和 LSCF6428，LSCF6482–2，LSCF6455–2 和 LSCF6428–2 中空纤维膜的透氧量分别提高了 83.4%，60.7%和 39%。这是因为以 70%的 NMP 与 30%的 EtOH 混合液为内凝固浴可以得到贯穿内表面的大量指状孔(见图 3 和图 4)，极大地降低了物料在中空纤维膜中的传质阻力，从而提高了透氧量。相对于文献报道中“三明治”结构的透氧膜[5, 7, 9–10, 21, 33–38]，制备的透氧膜具有大量的指状孔结构，从而显著提高了透氧量。本文制备的 LSCF 中空纤维膜和文献报道的多种透氧膜的透氧性能对比如表 1 所示。由图 6 也可发现，Co/Fe 摩尔比对透氧量也有显著影响。随金属钴的增加，LSCF 中空纤维膜的指状孔增多，从而带来透氧量的增加。950 ℃下(透氧膜的测试温度)，LSCF6482–2 中空纤维膜的透氧量可以达到 2.81 $mL \cdot min^{-1} \cdot cm^{-2}$。

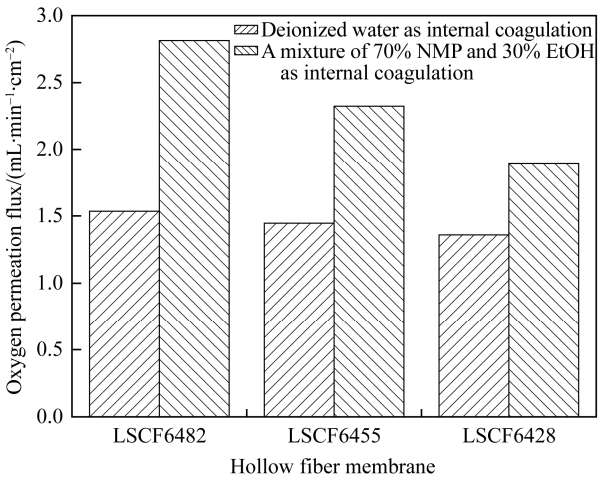


图 6 LSCF 中空纤维膜在 950 ℃条件下的氧气渗透通量

Fig. 6 Oxygen permeability of LSCF hollow fiber membranes at 950 ℃

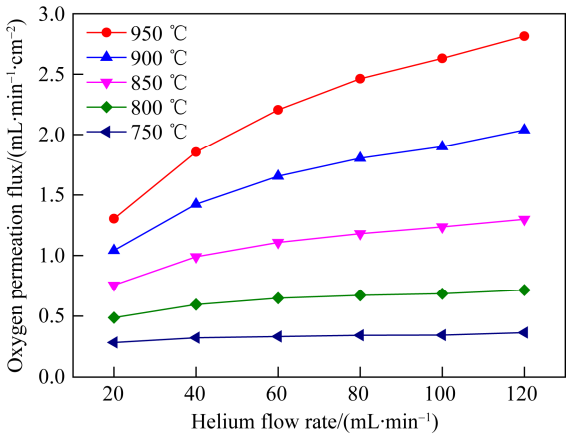
表 1 和相关文献透氧膜的透氧性能对比

Table 1 Comparison of O_2 permeability of O_2-permeable membranes in this work and in the literatures

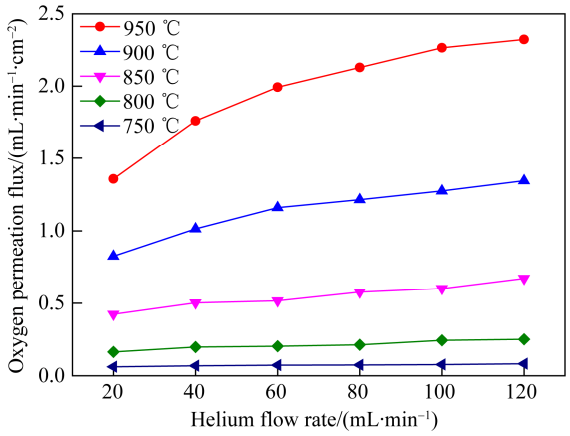
Sample	Test temperature/℃	O_2 permeation flux/ (mL·min^{-1}·cm^{-2})	Reference
LSCF hollow fibre membrane	950	0.47	[5]
BCBZ hollow fiber membrane	1 000	7.06	[7]
LSCF hollow fiber membrane	1 000	1.0	[9]
SCSc hollow fibre membrane	900	4.41	[10]
LSCF hollow fibre membrane	950	2.6	[21]
BSCFO disk membrane	950	1.4	[23]
LSCF hollow fiber membrane	650–1 000	0.15–4.08	[33]
LSCF-GDC dual-phase membrane	900	0.14	[34]
LSCF hollow fiber membrane	950	0.26	[36]
BSCF hollow fiber membrane	900	1.284	[37]
LSCF hollow fibre membrane	700–100	0.01–0.81	[38]
LSCF hollow fiber membrane	950	2.81	This work

BCBZ: $BaCo_{0.85}Bi_{0.05}Zr_{0.1}O_{3-\delta}$; SCSc: $SrCo_{0.9}Sc_{0.1}O_3$; BSCFO: $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$; GDC: $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-\delta}$; BSCF: $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$.

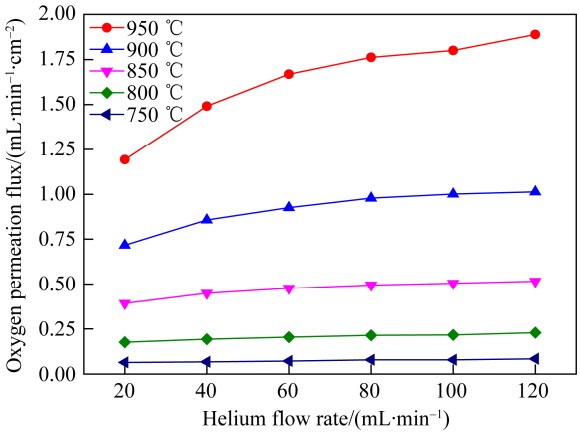
图 7 为 LSCF6482-2，LSCF6455-2 和 LSCF6428-2 中空纤维膜透氧量随温度和吹扫气流速的变化。3 种中空纤维膜的氧气渗透通量均随温度升高而增大。温度从 750 ℃升高至 950 ℃(透氧膜的测试温度)，吹扫气氦气的流速为 120 mL·min^{-1} 时，LSCF6482–2 的透氧量从 0.36 升高到 2.81 mL·min^{-1}·cm^{-2}，LSCF6455–2 的透氧量从 0.08 升高到 2.32 mL·min^{-1}·cm^{-2}，LSCF6428–2 的透氧量从 0.08 升高到 1.89 mL·min^{-1}·cm^{-2}。温度升高导致中空纤维膜表面交换系数和体相扩散系数的增大，从而减小了传质阻力，提高了透氧量。而 He 吹扫气流速的增加会增大管壁两侧的氧浓度差，提高氧渗透驱动力，从而改善了膜的透氧性能。随着 *B* 位 Co/Fe 摩尔比的增加，LSCF 中空纤维膜的氧气渗透通量逐渐增大，体现了优异的透氧性能。



(a) LSCF6482-2



(b) LSCF6455-2



(c) LSCF6428-2

图 7 LSCF 中空纤维膜透氧量随温度和吹扫气的变化

Fig. 7 Change of oxygen permeability of LSCF hollow fiber membrane with helium gas flow rate and temperature

3　结论

利用溶胶–凝胶法制备了钙钛矿型结构的 LSCF 氧化物粉体，进而通过相转化烧结法制备了 LSCF 中空纤维陶瓷透氧膜。

以 70%NMP 与 30%EtOH 的混合液作为内凝固浴成功获得了具有较薄的外表面分离层，同时形成了贯穿内表面大量指状孔的膜结构。该结构可以极大地降低物料在中空纤维膜中的扩散阻力，从而显著提高了氧气的渗透通量。随 Co/Fe 摩尔比增加，透氧量有了明显提高。He 吹扫气流速和温度对中空纤维膜透氧性能具有重要影响，特别是温度对透氧性能的影响更加明显。950 ℃(透氧膜的测试温度)、He 吹扫速率 120 mL·min^{-1}、Co/Fe 摩尔比为 4 时，氧气渗透通量可以达到 2.81 mL·min^{-1}·cm^{-2}。

参考文献:

[1] WU F, ARGYLE M D, DELLENBACK P A, et al. Progress in O_2 separation for oxy-fuel combustion-A promising way for cost-effective CO_2 capture: A review[J]. Prog Energy Combust Sci, 2018, 67: 188–205.

[2] ELBADAWI A H, GE L, ZHANG J X, et al. Partial oxidation of methane to syngas in catalytic membrane reactor: Role of catalyst oxygen vacancies[J]. Chem Eng J, 2020, 392: 123739.

[3] WANG W, QU J F, JULIAO P S B, et al. Recent advances in the development of anode materials for solid oxide fuel cells utilizing liquid oxygenated hydrocarbon fuels: a mini review[J]. Energy Technol, 2019, 7(1): 33–44.

[4] BELAISSAOUI B, LE MOULLEC Y, HAGI H, et al. Energy efficiency of oxygen enriched air production technologies: Cryogeny vs membranes[J]. Sep Purif Technol, 2014, 125: 142–150.

[5] WANG R Z, MENG B, MENG X X, et al. Highly stable $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ hollow fibre membrane for air separation swept by steam or steam mixture[J]. J Membr Sci, 2015, 479: 232–239.

[6] ZHU Y, LI W P, LIU Y, et al. Selection of oxygen permeation models for different mixed ionic-electronic conducting membranes[J]. AIChE J, 2017, 63(9): 4043–4053.

[7] SONG J, FENG B, TAN X Y, et al. Oxygen selective perovskite hollow fiber membrane bundles[J]. J Membr Sci, 2019, 581: 393–400.

[8] ZHUANG S J, HAN N, XING M, et al. Perovskite oxide and carbonate composite membrane for carbon dioxide transport[J]. Mater Lett, 2019, 236: 329–333.

[9] GAO J, LUN Y T, HAN N, et al. Influence of nitric oxide on the oxygen permeation behavior of $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ perovskite membranes[J]. Sep Purif Technol, 2019, 210: 900–906.

[10] MENG B, WANG Z G, TAN X Y, et al. $SrCo_{0.9}Sc_{0.1}O_{3-\delta}$ perovskite hollow fibre membranes for air separation at intermediate temperatures[J]. J Eur Ceram Soc, 2009, 29(13): 2815–2822.

[11] HUNT A, DIMITRAKOPOULOS G, GHONIEM A F. Surface oxygen vacancy and oxygen permeation flux limits of perovskite ion transport membranes[J]. J Membr Sci, 2015, 489: 248–257.

[12] LIAO M W, LIN T N, KAO W X, et al. Composite mixed ionic-electronic conducting ceramic for intermediate temperature oxygen transport membrane[J]. Ceram Int, 2017, 43(1): S628–S632.

[13] 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.

[14] DONG X L, XU Z, CHANG X F, et al. Chemical expansion, crystal structural stability, and oxygen permeability of $SrCo_{0.4}Fe_{0.6-x}Al_xO_{3-\delta}$ oxides[J]. J Am Ceram Soc, 2007, 90(12): 3923–3929.

[15] TERAOKA Y, ZHANG H M, OKAMOTO K, et al. Mixed ionic-electronic conductivity of $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ perovskite-type oxides[J]. Mater Res Bull, 1988, 23(1): 51–58.

[16] MAGNONE E, PARK J H. Influence of substitution of Co with Ti on the oxygen adsorption properties of La–Sr–Co–Fe–O perovskite-type oxide[J]. Mater Lett, 2014, 127: 56–58.

[17] GUNTUKA S, BANERJEE S, FAROOQ S, et al. A-and B-site substituted lanthanum cobaltite perovskite as high temperature oxygen sorbent. 1. Thermogravimetric analysis of equilibrium and kinetics[J]. Ind Eng Chem Res, 2008, 47(1): 154–162.

[18] WANG Z, TAN S P, XIONG Y P, et al. Effect of B sites on the catalytic activities for perovskite oxides $La_6Sr_4Co_xFe_{1-x}O_{3-\delta}$ as metal-air batteries catalysts[J]. Prog Nat Sci–Mater, 2018, 28(4): 399–407.

[19] CHEN D J, CHEN C, BAIYEE Z M, et al. Nonstoichiometric oxides as low-cost and highly-efficient oxygen reduction/evolution catalysts for low-temperature electrochemical devices[J]. Chem Rev, 2015, 115(18): 9869–9921.

[20] ZHU Y L, ZHOU W, SUNARSO J, et al. Phosphorus-doped perovskite oxide as highly efficient water oxidation electrocatalyst in alkaline solution[J]. Adv Funct Mater, 2016, 26(32): 5862–5872.

[21] TAN X Y, LIU N, MENG B, et al. Oxygen permeation behavior of $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ hollow fibre membranes with highly concentrated CO_2 exposure[J]. J Membr Sci, 2012, 389: 216–222.

[22] NAGAI T, ITO W, SAKON T. Relationship between cation substitution and stability of perovskite structure in $SrCoO_{3-\delta}$-based mixed conductors[J]. Solid State Ion, 2007, 177(39/40): 3433–3444.

[23] SHAO Z P, YANG W S, CONG Y, et al. Investigation of the permeation behavior and stability of a $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ oxygen membrane[J]. J Membr Sci, 2000, 172(1/2): 177–188.

[24] TAN L, YANG L, GU X H, et al. Influence of the size of doping ion on phase stability and oxygen permeability of $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ oxide[J]. J Membr Sci, 2004, 230(1/2): 21–27.

[25] ZENG P Y, RAN R, CHEN Z H, et al. Efficient stabilization of cubic perovskite $SrCoO_{3-\delta}$ by B-site low concentration scandium doping combined with sol–gel synthesis[J]. J Alloy Compd, 2008, 455(1/2): 465–470.

[26] CHEN X Z, HUANG L, WEI Y Y, et al. Tantalum stabilized $SrCoO_{3-\delta}$ perovskite membrane for oxygen separation[J]. J Membr Sci, 2011, 368(1/2): 159–164.

[27] YANG Z H, LIN Y S, ZENG Y. High-temperature sorption process for air separation and oxygen removal[J]. Ind Eng Chem Res, 2002, 41(11): 2775–2784.

[28] SAFAKAS A, BAMPOS G，BEBELIS S. Oxygen reduction reaction on $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_xFe_{1-x}O_{3-\delta}$ perovskite/carbon black electrocatalysts in alkaline medium[J]. Appl Catal B–Environ, 2019, 244: 225–232.

[29] HASHIMOTO S, FUKUDA Y, KUHN M, et al. Thermal and chemical lattice expansibility of $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ (y= 0.2, 0.4, 0.6 and 0.8)[J]. Solid State Ionics, 2011, 186(1): 37–43.

[30] RAN R, GUO Y, GAO D, et al. Effect of foreign oxides on the phase structure, sintering and transport properties of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$

as ceramic membranes for oxygen separation[J]. Sep Purif Technol, 2011, 81(3): 384–391.

[31] SUNARSO J, BAUMANN S, SERRA J M, et al. Mixed ionic-electronic conducting ceramic-based membranes for oxygen separation[J]. J Membr Sci, 2008, 320(1/2): 13–41.

[32] HAYAMIZU Y, KATO M, TAKAMURA H. Effects of surface modification on the oxygen permeation of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ membrane[J]. J Membr Sci, 2014, 462: 147–152.

[33] 姬春梅. 陶瓷基 LSCF 中空纤维透氧膜制备及其透氧性能研究[J]. 陶瓷, 2019(8): 13–21.
JI Chunmei. Preparation and oxygen-permeability properties of LSCF hollow fiber oxygen-permeable membranes based on ceramics[J]. Ceramic (in Chinese), 2019(8): 13–21.

[34] 常杰善, 朱腾龙, 杨志宾, 等. 烧结温度对 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$-$Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-\delta}$ 双相复合透氧膜性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(3): 311–315.
CHANG Jieshan, ZHU Tenglong, YANG Zhibin, et al. Effect of sintering temperature on oxygen permeable performance of $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$-$Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-\delta}$ dual-phase membrane[J]. J Chin Ceram Soc (in Chinese), 2015, 43(3): 311–315.

[35] HAN N, ZHANG C, TAN X Y, et al. Re-evaluation of $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ hollow fiber membranes for oxygen separation after long-term storage of five and ten years[J]. J Membr Sci, 2019, 587: 117180.

[36] HU Y, AN R, CHU Y, et al. Perovskite hollow fiber membranes supported in a porous and catalytically active perovskite matrix for air separation[J]. Sep Purif Technol, 2018, 192: 435–440.

[37] 张旭晨, 程继贵, 李世松, 等. 湿法纺丝工艺制备 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ 中空纤维陶瓷透氧膜及其改性研究[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(3): 392–396.
ZHANG Xuchen, CHENG Jigui, LI Shisong, et al. Preparation and modification of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ hollow fiber membranes for oxygen permeation by wet spinning process[J]. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(3): 392–396.

[38] TAN X Y, WANG Z G, LIU H, et al. Enhancement of oxygen permeation through $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ hollow fibre membranes by surface modifications[J]. J Membr Sci, 2008, 324(1/2): 128–135.

[39] TAN X Y, LIU Y T, LI K. Mixed conducting ceramic hollow-fiber membranes for air separation[J]. AIChE J, 2005, 51(7): 1991–2000.

[40] ZHU Y L, ZHOU W, CHEN Y B, et al. A High-performance electrocatalyst for oxygen evolution reaction: $LiCo_{0.8}Fe_{0.2}O_2$[J]. Adv Mater, 2015, 27(44): 7150–7155.