

# $\text{SrCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 混合导体中空纤维膜的制备及其 氧渗透性能

戚 律, 董学良, 刘郑堃, 张广儒, 金万勤

(南京工业大学 化学化工学院 材料化学工程国家重点实验室, 南京 210009)

**摘 要:** 基于相分离理论, 采用干湿法纺丝技术结合后续的烧结工艺, 制备出  $\text{SrCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (SCFZ) 混合导体中空纤维膜。借助于 XRD、SEM、热膨胀分析以及氧渗透性能分析等手段, 分别对样品的晶相结构, 膜的微观形貌, 中空纤维膜生坯的烧结行为以及膜的氧渗透通量进行了研究。结果表明, 中空纤维膜晶相结构由钙钛矿主体相、 $\text{SrZrO}_3$  相及  $\text{Co}_3\text{O}_4$  相组成,  $\text{SrZrO}_3$  相含量随烧结温度升高而增大。膜断面邻近内外皮层均存在指状孔, 膜壁中部区域为海绵孔, 此结构由聚合物溶液液相分离形成。综合烧结行为, XRD 及 SEM 结果, 再结合气密性和机械强度测试, 确定生坯适宜的烧结温度为  $1240^\circ\text{C}$ 。在此条件下制备的 SCFZ 中空纤维膜力学性能优异, 三弯矩断裂强度达到  $74.19\text{MPa}$ , 在  $850^\circ\text{C}$  时, 空气/氦气梯度下的氧渗透通量为  $2.9 \times 10^{-7} \text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ , 并且在 160 h 的测试周期内保持稳定。

**关 键 词:** 干湿法纺丝; 中空纤维膜; 混合导体氧化物; 氧渗透

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

## Preparation and Oxygen Permeation of $\text{SrCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Mixed-conducting Hollow Fibre Membrane

QI Lü, DONG Xue-Liang, LIU Zhen-Kun, ZHANG Guang-Ru, JIN Wan-Qin

(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

**Abstract:**  $\text{SrCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (SCFZ) mixed conducting hollow fibre membranes were prepared by a dry-wet spinning technology based on the phase separation theory combined with subsequent sintering process. XRD, SEM, thermal expansion technique and oxygen permeation test were utilized to characterize the crystal phase structures, microstructures, sintering behavior and oxygen permeation flux of SCFZ powder and/or hollow fibre membranes. XRD patterns show that the crystal phase of SCFZ hollow fibre membranes are composed of perovskite main phase,  $\text{SrZrO}_3$  and  $\text{Co}_3\text{O}_4$  impurity phases. The content of  $\text{SrZrO}_3$  increases with increasing the sintering temperature. The SEM images demonstrate that fingerlike pores exist adjacent to the inner and outer skin layer of membrane wall. Meantime, sponge-like pores appear in the middle zone of wall. This kind of morphology is caused by the immersion phase separation process. From the gastight, mechanical strength, sintering behavior, XRD and SEM results, the optimum sintering temperature of the green membranes is considered to be  $1240^\circ\text{C}$ . The SCFZ hollow fibre membranes are obtained under the optimum sintering schedule. The sintered SCFZ membranes exhibit high mechanical strength and the fracture strength reaches  $74.19\text{MPa}$ . At  $850^\circ\text{C}$ , the oxygen permeation flux of the membrane is  $2.9 \times 10^{-7} \text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$  under air/He gradient, and the flux is stable during the test for more than 160h.

**Key words:** dry-wet spinning; hollow fibre membrane; mixed conducting oxide; oxygen permeation

收稿日期: 2009-12-10, 收到修改稿日期: 2010-03-05

基金项目: 国家 973 计划项目(2009CB623406); 国家自然科学基金(20990222); 江苏省六大人才高峰项目(2007007)

作者简介: 戚 律(1983-), 男, 硕士研究生. 通讯联系人: 金万勤, 教授. E-mail: wqjin@njut.edu.cn

混合导体透氧膜是一类同时具有氧离子导电性能和电子导电性能的陶瓷膜。此类膜在高温下(特别在温度高于 700℃时),当膜两侧存在氧浓差梯度时,可以实现氧传递过程连续不断的进行,而且理论上对氧的选择性为 100%。早在 20 世纪 80 年代,日本科学家 Teraoka 等<sup>[1]</sup>就发现了钙钛矿材料具有透氧性能。之后经过 20 多年的研究,致密陶瓷透氧膜仍然没有得到大规模工业应用,主要原因有两个:一是膜的氧渗透性能不够理想;二是膜材料的稳定性不能满足工业化应用的要求。

为了提高膜的氧渗透性能,一种较可行的方法就是降低膜厚,如开发分离层厚度达微米级的担载膜<sup>[2-3]</sup>。然而,担载膜制备亟需克服一些技术难题,例如膜层与支撑层的热膨胀性能匹配,化学相容性和界面结合等问题。近年来,科学家们在研究思路另辟蹊径,将聚合物纺丝技术引入到陶瓷膜成型工艺当中,制备出非对称结构的陶瓷中空纤维膜<sup>[4]</sup>,该膜结构充分利用了中空纤维管径小、壁薄的特点,因而具有高装填面积,低渗透阻力以及便于密封等优点。Luyten 等<sup>[5]</sup>首次将相分离纺丝技术用于混合导体透氧膜制备,由于制膜条件仍需优化,他们并未对膜的透氧性能进行考察。Tan 等<sup>[6]</sup>采用类似的技术制备出致密的  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}(\text{LSCF6428})$  中空纤维膜,并对其透氧性能进行了考察,发现与对称型 LSCF6428 管式膜相比,氧通量提高了 2~3 倍。德国 Caro 教授课题组<sup>[7-8]</sup>也利用纺丝技术联合烧结工艺制备出  $\text{BaCo}_x\text{Fe}_y\text{Zr}_z\text{O}_{3-\delta}(x+y+z=1)$  中空纤维膜,并将其应用于富氧空气制备以及  $\text{H}_2\text{O}$  分解偶联 POM 反应,取得了好的分离及反应性能。

然而在纺丝过程中,中空纤维膜可能形成体相大孔结构,使得膜的机械强度相对偏低,实际应用过程中膜容易发生断裂。针对这一问题,基于课题组前期工作<sup>[9-10]</sup>,本工作选取了高温低氧分压下具有良好相结构稳定性和较高氧渗透通量的  $\text{SrCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6-x}\text{Zr}_x\text{O}_{3-\delta}(0 \leq x \leq 0.1)$  作为基体膜材料;从提高膜的机械强度的设计原则出发,对材料 B 位的化学组成进行调变,引入了 20% 的 Zr 离子;其次从膜制备过程控制参数的优化入手,考察制备工艺参数对膜微结构和性能的影响,制备具有单致密层(50~100  $\mu\text{m}$  厚度)的中空纤维膜,以期获得良好机械强度及氧渗透性能。

## 1 实验部分

### 1.1 粉体和中空纤维膜的制备

$\text{SrCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (SCFZ)氧化物采用柠檬酸-

EDTA 络合法制备,合成方法详见文献[11]。然后采用干湿法纺丝技术联合烧结工艺制备混合导体中空纤维膜,具体过程如下:首先以 N-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂,配制聚醚砜(PESf)为溶质的聚合物溶液,其中加入少量聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为增塑剂,再将一定量的 SCFZ 陶瓷粉料加入到聚合物溶液中,持续搅拌直至分散均匀。将聚合物溶液倾倒入至纺丝液储罐中,抽真空脱泡处理后开始纺丝。聚合物溶液在压缩氮气驱动下,通过纺丝头后经过 15cm 干纺程进入外凝固浴槽。整个纺丝过程在恒定的环境温度(30℃)下进行,氮气压强调节至 0.1MPa,内凝固浴采用去离子水,流速为 20mL/min,外凝固浴为自来水。纺制的中空纤维膜生坯在水中放置 24h,置换出残余溶剂。膜生坯在空气中自然干燥,之后放入高温炉中进行烧结,即得 SCFZ 混合导体中空纤维膜。

### 1.2 样品表征

中空纤维膜生坯的烧结行为采用热膨胀仪(Netzsch DIL402C, Germany)在静态空气中进行分析,升温速率 3℃/min。粉体及膜管的晶相结构采用 X 射线衍射仪(Bruker D8 Advance, Germany)进行测定。膜生坯和烧成的 SCFZ 中空纤维膜的微观形貌采用环境扫描电子显微镜(FEI, QUANTA-2000)进行分析。SCFZ 中空纤维膜样品的气密性检测在自制的实验装置上进行。中空纤维膜的机械强度测试在 SANS-CMT6203 型电子材料万能试验机(深圳市新三思材料检测有限公司)上进行。

### 1.3 中空纤维膜的氧渗透性能测试

膜的氧渗透性能评价在实验室前期自建的高温氧渗透装置上进行<sup>[12]</sup>。膜管由两根致密氧化铝管固定,采用银胶进行密封,然后装入氧渗透组件内(如图 1 所示)。将膜的有效透氧部分(面积大约为 1.60cm<sup>2</sup>)置于电炉恒温区间,以 2℃/min 的速度升温至 930℃,保温 2h 后将电炉温度以 2℃/min 的速度调至测试温度,通入气体稳定 0.5h 以上,开始透氧性能的测定。氮气和空气分别引入膜的内侧和外侧,膜两侧氧分压梯度:21273Pa/5065Pa。渗透侧的氧气经氮气吹扫进入气相色谱仪(Shimadzu GC-8A),进行在线分析。膜的密封效果通过检测氧渗透器渗透侧气体中的氮气浓度进行判断。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SCFZ 中空纤维膜生坯的烧结行为

图 2 给出了 SCFZ 中空纤维膜生坯的烧结行为

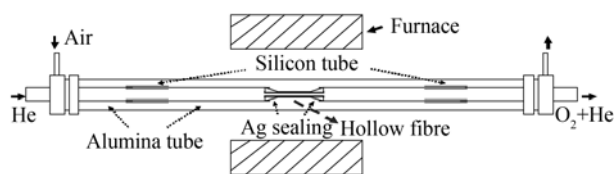


图1 氧渗透组件示意图

Fig. 1 Schematic diagram of oxygen permeation module

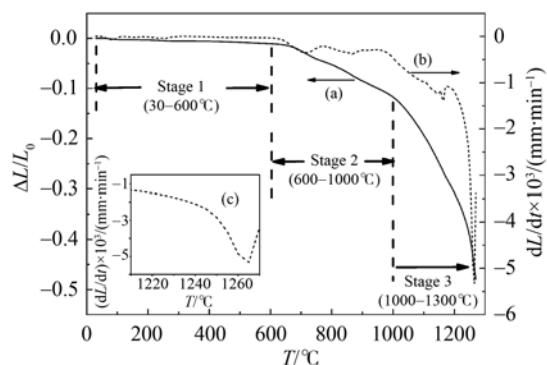


图2 中空纤维膜生坯的烧结性能曲线

Fig. 2 Sintering behavior of hollow fibre precursor heated from 30°C to 1270°C in air at a heating rate of 3°C/min

(a) sintering curve, (b) sintering rate curve, (c) sintering rate curve in the temperature range of 1200°C to 1270°C

曲线。由图可知，生坯的烧结过程历经三个阶段，第一阶段是 30~600°C 的过程，由收缩曲线(a)可以看出 250~600°C 生坯发生了轻微收缩，此为聚醚矾烧除的过程。第二阶段是 600~1000°C 的升温过程，样品发生了一定程度的收缩，主要是陶瓷粉体颗粒由松散堆积向紧密堆积的状态变化，颗粒之间逐渐形成融合态，烧结颈部开始形成。第三阶段是 1000~1300°C 的升温阶段，从烧结曲线(a)和烧结速率曲线(b)均可看出样品发生了快速收缩，曲线(c)显示样品在 1265°C 左右出现了最大的烧结收缩速率，可知膜生坯合适的烧结温度在 1260°C 左右。

## 2.2 SCFZ 氧化物和中空纤维膜的晶体结构分析

图3给出了 SCFZ 粉体和膜的 XRD 图谱，可知，SCFZ 氧化物具有钙钛矿主晶相和少量  $\text{SrZrO}_3$  相及  $\text{Co}_3\text{O}_4$  相。 $\text{SrZrO}_3$  相形成说明 20% 的 Zr 离子无法完全固溶进入主体相，因而过量 Zr 离子在高温下与主体相反应生成少量  $\text{SrZrO}_3$  相。类似现象在前期研究中也发现过<sup>[9]</sup>。 $\text{Co}_3\text{O}_4$  相出现可能是由于活泼的 Co 元素在高温焙烧过程中从主体相偏析出来所致<sup>[13]</sup>。图3(b)~(d)表明不同温度烧结的中空纤维膜与陶瓷粉料有相似的晶相组成，不同之处在于  $\text{SrZrO}_3$  相含量随烧结温度的升高而增加，在 1260°C 有明显增大。有研究表明，少量  $\text{SrZrO}_3$  相存在可以使材料在高温及低氧分

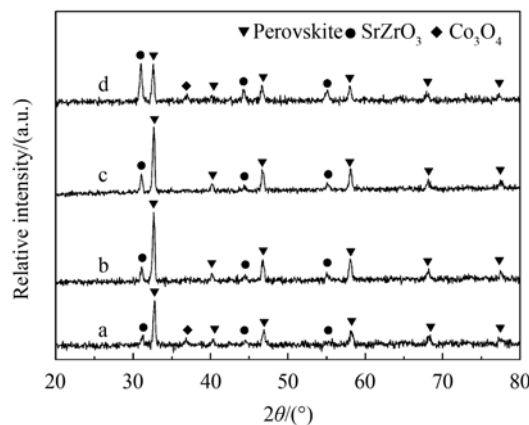


图3 SCFZ 陶瓷粉料(a)和不同烧结温度烧成的中空纤维膜(b, c, d)的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of SCFZ ceramic powder (a) and hollow fibre membranes sintered at different temperatures in air (b)1220°C; (c)1240°C; (d)1260°C

压下的相结构稳定，但由于不具备氧离子电子传导性能，过量  $\text{SrZrO}_3$  相存在会严重抑制材料的透氧性能<sup>[14]</sup>，因此较合适的烧结温度应在 1220~1240°C。

## 2.3 膜生坯和 SCFZ 中空纤维膜的微观形貌分析

图4给出了膜生坯和不同烧结温度烧成的 SCFZ 中空纤维膜的微观形貌。图4(a2,a3)显示生坯外皮层为致密结构，内表面存在微孔结构；图4(a4)表明区域 I 存在指状大孔，区域 II 为海绵孔，区域 III 形成了较狭长指状孔，此生坯结构与干湿法纺丝技术(内外凝固浴为强凝固剂)所得典型膜结构相吻合<sup>[15]</sup>，由图4(b~d)可知，膜生坯经不同温度烧结后，内表面保持了微孔结构；随着烧结温度升高，外表面由多孔向致密结构转变，断面指状孔发生收缩，而生坯中部海绵孔逐渐变为致密结构。由图4(c5)可得到陶瓷显微组织的细节特征，在 1240°C 烧结后，膜中部仍保持一定气孔率，邻近外表面的指状孔壁并非完全致密，只有处在膜最外层的 80~100μm 区域是致密结构。根据图4(b~d)，对膜内外表面的微观结构分析可知，生坯包含的陶瓷颗粒粒径在 600nm 左右，经不同温度烧结后，内、外表面的颗粒分别处于 1~2μm 和 2~3μm 的粒径范围，这是由于相分离过程导致了内外皮层区域陶瓷颗粒的堆积疏密程度不同，故烧结处理后呈现出各异的颗粒生长状态。陶瓷材料为多晶聚集体，其脆性断裂性质一般与晶粒尺寸密切相关，晶粒细化将显著提高断裂表面能，大幅增加材料的断裂强度<sup>[16]</sup>。SCFZ 中空纤维膜的显微结构表明陶瓷颗粒粒径分布在 1~3μm 的尺度，较小的晶粒尺寸无疑会极大提高膜的机械强度。

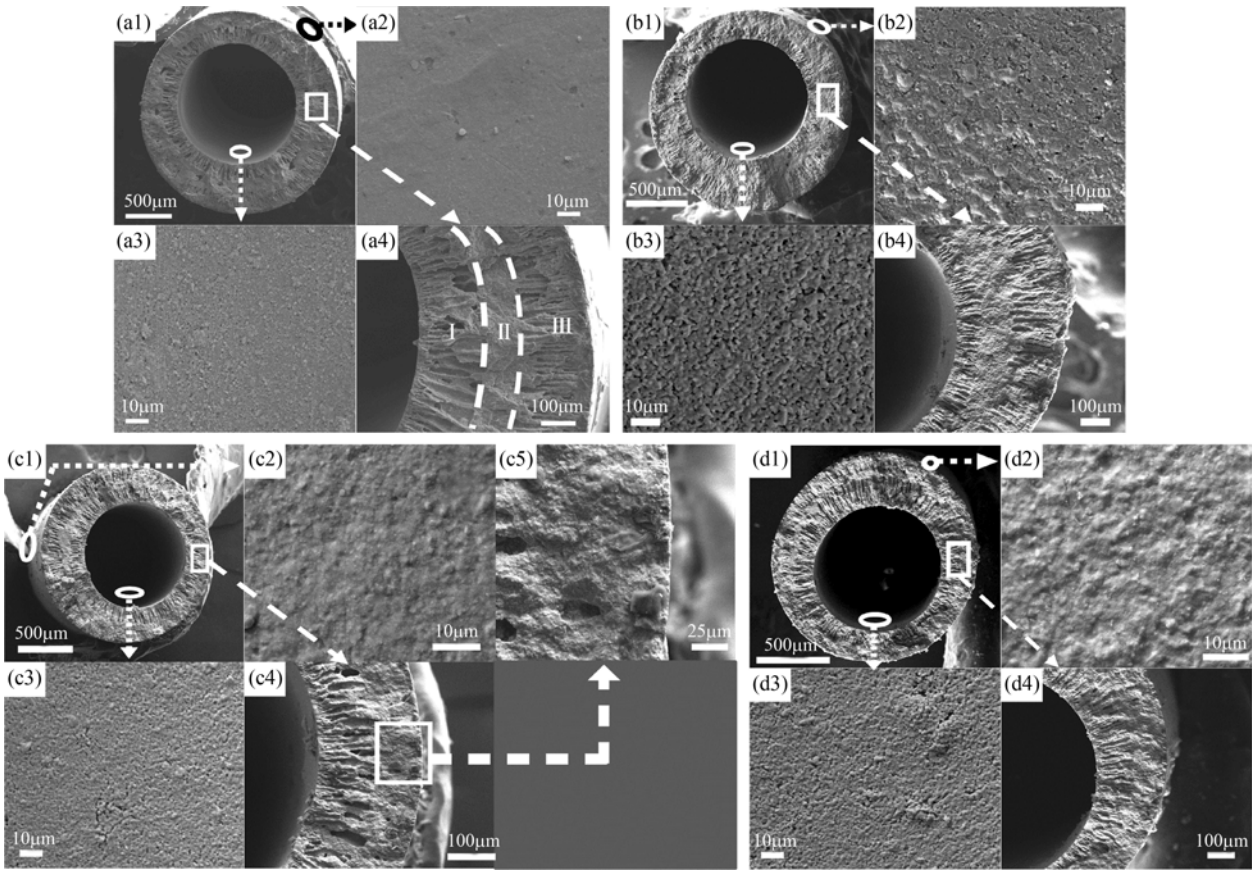


图 4 膜生坯和不同烧结温度烧成的 SCFZ 中空纤维膜的微观形貌

Fig. 4 Microstructures of green fibre and SCFZ hollow fibre membranes sintered at different temperatures (a-green fibre; b,c,d- hollow fibre membranes sintered at 1220°C, 1240°C and 1260°C; 1- cross section; 2- outer surface of fibre; 3- inner surface of fibre; 4- local magnification of cross section; 5- external layer)

2.4 中空纤维膜的机械强度测试与气密性检测

表 1 给出了不同烧结温度制成的中空纤维膜的机械强度和气密性测试结果. 膜管在烧结温度为 1240°C 时形成气密结构, 并具备了膜组件装配的机械强度, 结合 XRD 图谱分析, 可以确定 1240°C 为最适宜的膜生坯烧结温度.

与文献报道的混合导体中空纤维透氧膜的机械强度进行了比较, 结果表明本工作中制备的 SCFZ 中空纤维膜具有较高的断裂应力, 而断裂强度略低. 在实际应用中, 断裂应力能够更直观地反应出膜管承受瞬时外力的能力, 故实验得到的中空纤维膜有明显的实用优势.

表 1 不同烧结温度制成的中空纤维膜的机械强度和气密性测试结果

Table 1 Mechanical strength and gas-tight test result of fresh membranes sintered at different temperatures

Membranes sintered at different temperatures	$R_{outer}, R_{inner}/mm$	Fracture load /N	Three point bending strength /MPa	Property of gastight
1220°C	1.6, 1.1	1.7557	42.1868	Gas leak
1240°C	1.5, 0.9	2.8512	74.1851	Gastight
1260°C	1.5, 1.0	3.9743	112.1605	Gastight

表 2 不同混合导体透氧膜材料制备的中空纤维膜的机械强度比较

Table 2 Mechanical strength comparison of hollow fibre membranes prepared with different mixed ionic and electronic conductive oxide

Membrane material	$R_{outer}, R_{inner}/mm$	Span length /cm	Fracture load /N	Three point bending strength /MPa	Ref.
$BaCo_xFe_yZr_{2-x-y}O_{3-\delta}$	0.88, 0.53	10	0.4064	175	[17]
$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$	1.40, 1.18	5	1.21	113.22	[18]
$SrCo_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.2}O_{3-\delta}$	1.50, 0.90	3	2.8512	74.1851	Present work

## 2.5 中空纤维膜的氧渗透性能测试

图 5 给出了 SCFZ 中空纤维膜的氧渗透性能随温度的变化曲线. 可知, 中空纤维膜的氧渗透通量随温度升高平稳上升, 在  $900^\circ\text{C}$  时, 氧渗透通量为  $4.2 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ , 应用阿伦尼乌斯方程计算中空纤维膜的氧渗透表观活化能  $E_a = 37.77 \text{ kJ/mol}$ , 与课题组前期制备的  $\text{SrCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.5}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  片式对称膜(膜厚  $1 \text{ mm}$ )相比, 降低了 22% 左右<sup>[19]</sup>, 这主要是由于中空纤维膜的多孔非对称结构大幅度提高了膜表面与气体之间的接触面积, 有效提高了表面交换过程的效率, 显著减小了氧渗透过程的表面交换阻力.

同时, 对 SCFZ 中空纤维膜的氧渗透过程长期稳定性也作了初步考察, 结果如图 6 所示. 可知, 膜的氧渗透通量在 160h 的测试周期内基本维持在  $2.9 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ . 说明 SCFZ 中空纤维膜在氧渗透过程中表现出较好的长期稳定性. 氧渗透测试结束后对膜内表面进行 XRD 分析, 结果如图 7 所示.

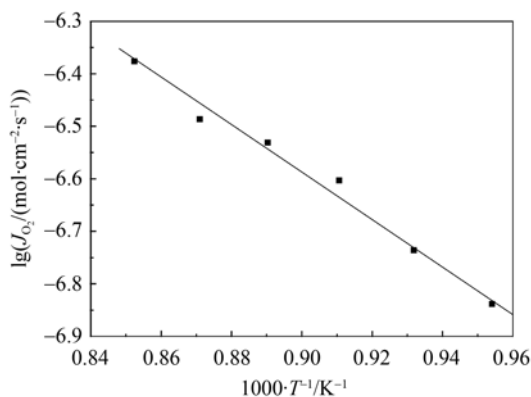


图 5  $1240^\circ\text{C}$  烧成的 SCFZ 中空纤维膜的氧渗透性能与温度关系

Fig. 5 Plot of oxygen permeability of SCFZ hollow fibre membrane sintered at  $1240^\circ\text{C}$  vs temperature

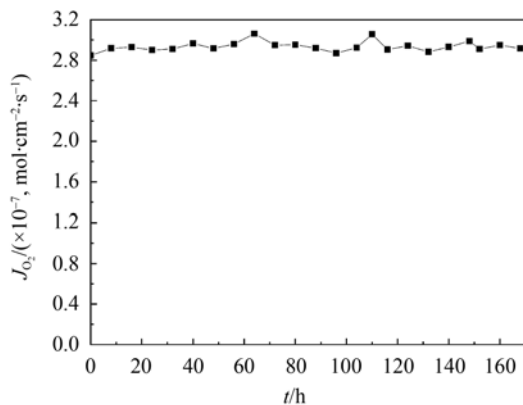


图 6 SCFZ 中空纤维膜在  $850^\circ\text{C}$  下的氧渗透稳定性

Fig. 6 Oxygen permeation stability of SCFZ hollow fibre membrane at  $850^\circ\text{C}$

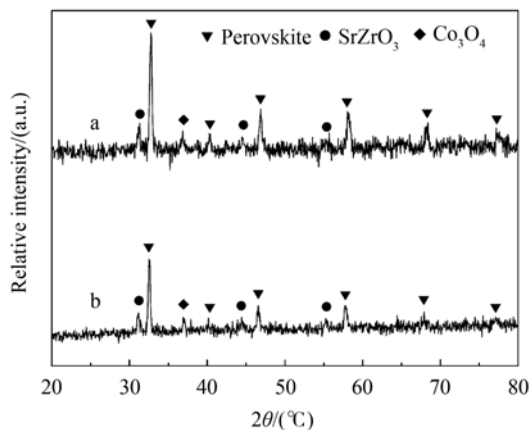


图 7 (a)  $1240^\circ\text{C}$  烧成的 SCFZ 中空纤维膜内表面和(b)历经 160h 氧渗透实验后膜的内表面的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD patterns of (a) fresh hollow fibre membrane sintered at  $1240^\circ\text{C}$  and (b) membrane after oxygen permeation test for more than 160h

可知, 160h 测试过后膜内表面的晶体结构没有明显的改变, 只是特征峰强度有所下降, 这也进一步证明该材料在高温及低氧分压下具有较好的稳定性.

## 3 结论

采用干湿法纺丝技术结合高温烧结工艺制备了 SCFZ 混合导体中空纤维膜. 研究显示, SCFZ 中空纤维膜生坯的最佳烧结温度为  $1240^\circ\text{C}$ ; 烧成的膜具有较高的机械强度(三弯矩断裂强度为  $74.19 \text{ MPa}$ );  $900^\circ\text{C}$  时, 膜的氧渗透通量为  $4.2 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ ; 在  $850^\circ\text{C}$  时, 膜的氧渗透通量在 160h 的测试周期内保持稳定. 研究表明, 所制备的 SCFZ 中空纤维膜可应用于空分制氧过程.

## 参考文献:

- [1] Teraoka Y, Zhang H M, Futukawa S, *et al.* Oxygen permeation through perovskite-type oxides. *Chem. Lett.*, 1985, **14**(11): 1743–1746.
- [2] Teraoka Y, Fukada T, Miura N, *et al.* Preparation of dense film of perovskite-type oxide on porous substrate. *J. Ceram. Soc. Jpn. Int. Ed.*, 1989, **97**(5): 533–538.
- [3] Jin W Q, Li S G, Huang P, *et al.* Preparation of an asymmetric perovskite-type membrane and its oxygen permeability. *J. Membr. Sci.*, 2001, **185**(2): 237–243.
- [4] Okubo T, Haruta K, Kusakabe K, *et al.* Preparation of a Sol-Gel derived thin membrane on a porous ceramic hollow fiber by the filtration technique. *J. Membrane Sci.*, 1991, **59**(1): 73–80.
- [5] Luyten J, Buekenhoudt A. Preparation of  $\text{LaSrCoFeO}_{3-x}$  membranes. *Solid State Ionics*, 2000, **135**(1-4): 637–642.
- [6] Tan X Y, Liu Y T, Li K. Preparation of LSCF ceramic hollow-fibre membranes for oxygen production by a phase-inversion/sintering

- technique. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, **44**(1): 61–66.
- [7] Wang H H, Werth S, Schiestel T, *et al.* Perovskite hollow-fibre membranes for the production of oxygen-enriched air. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**(42): 6906–6909.
- [8] Wang H H, Werth S, Schiestel T, *et al.* Simultaneous production of hydrogen and synthesis gas by combining water splitting with partial oxidation of methane in a hollow-fiber membrane reactor. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**(48): 9341–9344.
- [9] Yang L, Tan L, Gu X H, *et al.* A new series of  $\text{Sr}(\text{Co,Fe,Zr})\text{O}_{3-\delta}$  perovskite-type membrane materials for oxygen permeation. *Ind. & Eng. Chem. Res.*, 2003, **42**(11): 2299–2305.
- [10] Li S G, Jin W Q, Xu N P, *et al.* Mechanical strength, and oxygen and electronic transport properties of  $\text{SrCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$  YSZ membranes. *J. Membr. Sci.*, 2001, **186**(2): 195–204.
- [11] Shao Z P, Yang W S, Cong Y, *et al.* Investigation of the permeation behavior and stability of a  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  oxygen membrane. *J. Membr. Sci.*, 2000, **172**(1/2): 177–188.
- [12] Jin W Q, Zhang C, Zhang P, *et al.* Thermal decomposition of carbon dioxide coupled with POM in a membrane reactor. *AIChE J.*, 2006, **52**(7): 2545–2550.
- [13] Takeda Y, Kanno R, Takada T, *et al.* Phase relation and oxygen-non-stoichiometry of perovskite-like compound  $\text{SrCoO}_x$  ( $2.29 < x < 2.80$ ). *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1986, **540**(9/10): 259–270.
- [14] Poulsen F W, van der Puil N. Phase relations and conductivity of Sr- and La-zirconates. *Solid State Ionics*, 1992, **53-56**: 777–783.
- [15] Pinnau I, Koros W J. A qualitative skin layer formation mechanism for membrane made by dry/wet phase inversion. *J. Polym. Sci., Part B*, 1993, **31**(4): 419–427.
- [16] 宁青菊, 谈国强, 史永胜. 无机材料物理性能. 北京: 化学工业出版社, 2005: 74–75.
- [17] Schiestel T, Kilgus M, Peter S, *et al.* Hollow fibre perovskite membranes for oxygen separation. *J. Membr. Sci.*, 2005, **258**(1/2): 1–4.
- [18] Barbara Z, Wu Z T, Li K. Preparation of ultrathin  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  hollow fibre membranes for oxygen permeation. *Chem. Eng. Sci.*, 2009, **64**(21): 4383–4388.
- [19] Chang X F, Zhang C, Dong X L, *et al.* Effect of sintering atmospheres on sintering behavior, electrical conductivity and oxygen permeability of mixed-conducting membranes. *J. Membr. Sci.*, 2008, **316**(1/2): 128–136.