

直孔三明治结构 GDC-LSF 双相复合透氧膜制备和性能研究

郑启凡, 黎超群, 班孝款, 占忠亮, 陈初升

(中国科学技术大学 材料科学与工程系, 合肥 230026)

摘要: 致密陶瓷透氧膜因在氧气制备和涉氧化工过程中的潜在重要应用而备受关注。本研究采用相转化流延/叠层/烧结工艺制备了三明治结构 $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}\text{-La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ (GDC-LSF) 双相复合陶瓷透氧膜, 其中部为起氧分离作用、厚度 80 μm 的致密功能层, 两侧为厚度 420 μm 的直孔结构支撑层。采用浸渍法在支撑层内壁修饰 $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (NNO) 纳米颗粒。在膜的一侧通入空气, 另一侧通入氦气作为载气, 测得 900 $^{\circ}\text{C}$ 时氧渗透通量高达 $1.53 \text{ mL}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ 。将氦气切换为 CO_2 , 测得氧渗透通量为 $0.6 \text{ mL}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$, 氧渗透在长达 90 h 的时间内保持稳定。该透氧膜经历 70 余次热循环(800~900 $^{\circ}\text{C}$)后仍保持完好。本研究表明: 直孔三明治结构 GDC-LSF 透氧膜具有良好的氧渗透性能、化学稳定性和热机械性能, 有望用于氧气分离和富氧燃烧/ CO_2 捕获。

关键词: 氧分离膜; 双相复合材料; 相转化流延; 浸渍; 直孔; 三明治结构

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Preparation and Property of GDC-LSF Dual-phase Composite Membrane with Straight Pores and Sandwich Structure

ZHENG Qifan, LI Chaoqun, BAN Xiaokuan, ZHAN Zhongliang, CHEN Chusheng

(Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: The dense ceramic oxygen-permeable membrane has attracted much attention due to its potential applications in production of oxygen from air and manipulation of oxygen-consuming industrial chemical processes. In the present study, $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}\text{-La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ (GDC-LSF) dual-phase composite membrane was prepared using the phase-inversion tape casting/lamination/sintering method. The as-prepared membrane consisted of an 80 μm thick dense oxygen separation layer sandwiched between two 420 μm thick finger-like porous support layers. The inner surface of the support layers was further modified with $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (NNO) nanoparticles using the impregnation method. An oxygen permeation flux of $1.53 \text{ mL}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ was measured at 900 $^{\circ}\text{C}$ by exposing one side of the membrane to a flowing air stream and the other side to a flowing He stream. When CO_2 was used as sweep gas, an oxygen permeation flux of $0.6 \text{ mL}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ was obtained, and no decrease in the flux was observed during 90 h of testing. The membrane remained intact after experiencing over 70 thermal cycles between 800 and 900 $^{\circ}\text{C}$. GDC-LSF dual-phase composite membrane with straight pores and sandwich structure has demonstrated satisfactory combination of oxygen permeability, chemical stability and thermal mechanical strength, promising for applications in separation of oxygen from air and oxy-fuel combustion with CO_2 capture.

收稿日期: 2020-07-30; 收到修改稿日期: 2020-09-05; 网络出版日期: 2020-10-10

基金项目: 国家自然科学基金(91845202) National Natural Science Foundation of China (91845202)

作者简介: 郑启凡(1995-), 男, 硕士研究生. E-mail: zhengqf@mail.ustc.edu.cn

ZHENG Qifan(1995-), male, Master candidate. E-mail: zhengqf@mail.ustc.edu.cn

通信作者: 陈初升, 教授. E-mail: ccsm@ustc.edu.cn

CHEN Chusheng, professor. E-mail: ccsm@ustc.edu.cn

Key words: oxygen-permeable membrane; dual-phase composite; phase-inversion tape casting; impregnation; straight pores; sandwich structure

混合导体透氧膜是一类同时具有电子和氧离子两类导电性的陶瓷膜, 允许空气中的氧气以氧离子的形式渗透通过, 而氮气和其它气体分子则无法透过^[1]。基于陶瓷透氧膜的空气分离制氧技术预期具有很好的经济和环境效益^[2], 例如, 采用 CO_2 作为透氧膜的吹扫气, 制得 O_2 与 CO_2 的混合气, 替代空气与煤等碳基燃料发生燃烧反应, 所得产物含有高浓度 CO_2 , 便于 CO_2 捕获^[3]。

致密陶瓷透氧膜材料主要为钙钛矿结构过渡金属氧化物, 如 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ ^[4], $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ^[5]等。这些单相材料虽然氧渗透通量高, 但其化学稳定性和机械强度差^[6]。与单相透氧膜相反, 由氧离子导体和电子导体构成的双相复合材料, 如 $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{1.92}\text{-La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ^[7], $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}\text{-La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ^[8]等, 其稳定性好, 但是氧渗透通量偏低^[9]。因此, 当前陶瓷透氧膜研发的重点是协调优化膜的氧渗透通量、化学稳定性和机械强度, 以满足实际应用的要求。

陶瓷分离膜主要采用功能层与多孔支撑层相结合的非对称构型^[10]。多孔支撑层生胚中通常添加石墨、淀粉等作为造孔剂, 利用干压法、丝网印刷等方法于多孔支撑层生胚上制备功能层生胚, 然后共烧得到非对称膜^[11-12]。由于支撑层和功能层共烧时收缩速率不同, 在层间积累应力, 常常导致膜片翘曲^[13]。如果采用“支撑层-功能层-支撑层”三明治对称结构, 共烧时功能层两侧的界面处均会产生拉应力, 对称的应力分布使膜整体保持平整。Fang 等^[14]采用流延/叠层/共烧技术, 制备了对称型 $\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{1.925}\text{-Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ 透氧膜, 并将其用于水分解反应与甲烷部分氧化反应相耦合的膜反应器中。支撑层的孔道多采用石墨等造孔剂烧蚀得到, 曲折度高, 不利于气相物质运输, 容易出

现浓差极化, 限制氧渗透通量的提升。近年来研究者们开始采用相转化法制备支撑层, 其包含沿厚度方向排列的指状直孔, Meng 等^[4]研究表明, 与无孔隙相比, 指状直孔可有效减小浓差极化效应, 提升膜的氧渗透性能。

本工作采用相转化流延/叠层/烧结工艺, 制备直孔三明治结构 $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}\text{-La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ (GDC-LSF) 双相复合透氧膜, 采用浸渍法在膜表面修饰 $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (NNO) 纳米颗粒, 研究膜的氧渗透性能、 CO_2 耐受性和热循环性能。

1 实验方法

1.1 (GDC-LSF) 双相复合透氧膜制备

LSF 粉体由固相法制得, 合成方法详见文献^[15]。GDC(惠州瑞尔化学科技公司)粉体经 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ -2 h 预处理后使用, 透氧膜制备流程如图 1 所示。采用相转化双层流延技术制备 GDC-LSF 直孔结构支撑层生胚。GDC-LSF 浆料与石墨浆料的配比见表 1, 制备过程如下: 将聚醚砜(PESf)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)分散在 *N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中, 球磨 4 h 后加入 GDC、LSF 和石墨粉体, 继续球磨 24 h, 将所得浆料脱气 10 min, 再同时流延在薄膜载带上(石墨浆料在下层)。将所得铸膜液浸入水中 12 h 完成相转化过程, 取出干燥后备用。

采用普通流延法制备 GDC-LSF 致密功能层生胚, 浆料成分如表 2 所示。制备过程为: 将 GDC、LSF 粉体加入由乙醇、2-丁酮(2-Butanone)、三乙醇胺(TEOA)形成的溶液中, 球磨 24 h。再加入聚乙烯醇缩丁醛(PVB)、聚乙二醇-400(PEG-400)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP), 球磨 24 h 后得到浆料。将浆料流延在薄膜载带上, 干燥 24 h 后备用。

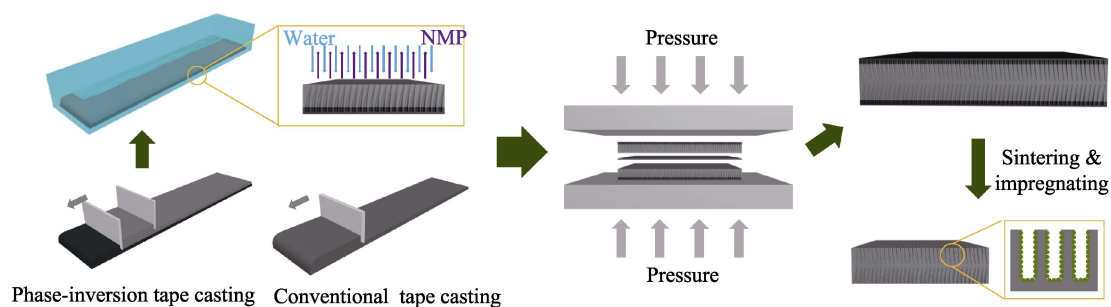


图 1 GDC-LSF 透氧膜制备流程图

Fig. 1 Schematic diagram of GDC-LSF membrane preparation process

表 1 相转化流延支撑层浆料组成(wt%)

Table 1 Composition of the slurries for the support prepared by phase-inversion tape casting (wt%)

Composition	Slurry 1 (Top)	Slurry 2 (Bottom)
GDC	35.92	—
LSF	20.58	—
Graphite	13.50	60.00
NMP	24.83	33.10
PESf	4.14	5.52
PVP	1.03	1.38

表 2 普通流延致密层浆料组成(wt%)

Table 2 Composition of the slurries for the dense layer prepared by conventional tape casting (wt%)

Composition	wt%
GDC	36.33
LSF	20.80
Ethanol	16.80
2-Butanone	12.60
TEOA	1.72
PVB	5.75
PEG-400	3.00
DBP	3.00

设置热压机模具温度为 80 °C, 将支撑层-功能层-支撑层生胚通过 3.2×10^6 Pa 压力叠压, 得到对称膜胚体, 经 850 °C-4 h 热处理、1500 °C-10 h 烧结, 得到直孔三明治结构 GDC-LSF 透氧膜。

按摩尔比 $\text{Nd}^{3+} : \text{Ni}^{2+} : \text{柠檬酸} = 2 : 1 : 3$ 的比例称取金属硝酸盐与柠檬酸, 溶于去离子水中得到 $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (NNO) 摩尔浓度为 0.3 mol/L 的前驱体溶液。透氧膜浸润 NNO 前驱体溶液后经干燥、800 °C-2 h 热处理, 重复 5 次。

将含 3wt% 聚乙烯醇的 GDC-LSF 粉体在 300 MPa 下压成条状, 经 1520 °C-10 h 烧结、打磨, 得到尺寸为 32.64 mm×5.70 mm×0.42 mm、致密度高于 97% 的条状试样, 条状试样的浸渍步骤如前所述。

1.2 样品表征

采用 X 射线衍射仪(χ' PertPro, Phillips, Netherlands)分析样品物相结构。利用扫描电镜(FEI, America)观察样品微观形貌。以汞为介质, 采用阿基米德法测量直孔结构支撑层的密度, 并利用公式 $\rho = 1 - \rho/\rho_{\text{th}}$ 计算其孔隙率, 其中 ρ 为测得的实际密度, ρ_{th} 为样品的理论密度。使用万能试验机(CMT-4103, MTS Sys., China)进行抗弯强度测试, 样品的抗弯强度由式(1)计算得到。

$$\delta_f = \frac{3FL}{2bd^2} \quad (1)$$

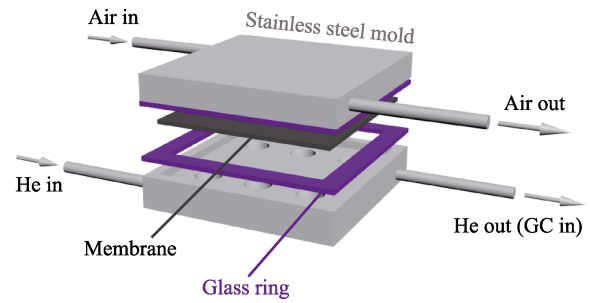


图 2 氧渗透测量装置示意图

Fig. 2 Experimental setup for oxygen permeation measurements

其中, F 为破坏载荷, L 为样品跨距, b 为样品宽度, d 为样品厚度。

采用电导弛豫法(Electrical Conductivity Relaxation, ECR)表征样品的表面氧交换过程, 将样品所处的环境气氛在空气与纯氧间迅速切换, 利用四端子法记录氧分压变化前后样品的阻值。

采用如图 2 所示装置测试氧渗透性能。采用自制蓝玻璃封接, 有效测试面积为 $2.8 \text{ cm} \times 2.8 \text{ cm}$ 。在膜的一侧通入空气($200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), 另一侧通入 He($440 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)或 CO_2 ($180 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)将渗透的氧带出, 用气相色谱(GC-4000A, EWAI, China)分析。

2 结果与讨论

2.1 相组成与微观形貌

图 3 为经固相法制得的 LSF 粉体、1200 °C-2 h 热处理的 GDC 粉体及制备的 GDC-LSF 透氧膜的 XRD 图谱。由图可知, LSF 粉体经 1100 °C-10 h、1150 °C-10 h 焙烧后已成 GDC-LSF 相。GDC-LSF 透氧膜的衍射峰为对应原料峰的简单叠加, 无杂质峰, 表明二者在高温下具有良好的化学相容性, 未反应生成新相。

相转化法制备的支撑层生胚具有典型的三层结构, 分别为孔隙率较低的皮肤层(上层), 含有直孔结构的指状孔层(中部), 含无序孔的海绵层(下层)(图 4(a))。将皮肤层分别贴合在致密层生胚两侧, 经热压叠压、烧结得到 GDC-LSF 透氧膜, 其中部为厚度 80 μm 的致密功能层, 两侧分别为厚度 420 μm 的直孔结构支撑层(图 4(b))。由于支撑层生胚的海绵层主要成分为石墨, 在烧结过程中去除, 使得指状孔与大气连通(图 4(c))。采用浸渍法引入的 NNO 纳米颗粒均匀附着在 GDC-LSF 基体上, 彼此间形成连通网络(图 4(d))。采用阿基米德法测得支撑层的孔隙率约为 51%。GDC-LSF 透氧膜的抗弯强度为 37.4 MPa。

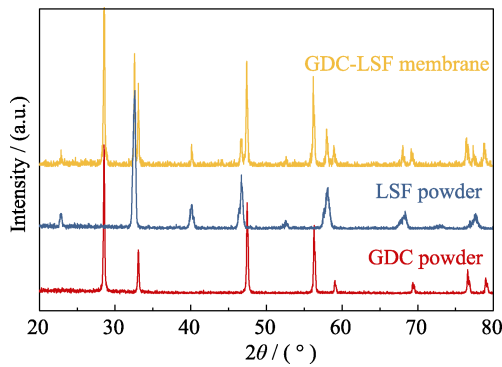


图3 GDC-LSF 透氧膜的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of GDC-LSF membranes

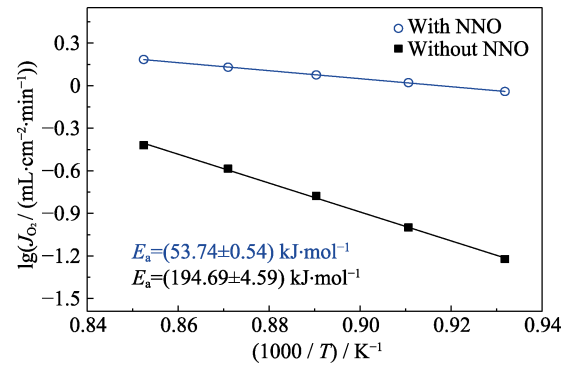


图5 氧渗透通量的阿伦尼乌斯曲线
Fig. 5 Oxygen permeation flux as a function of temperature when using He as sweep gas

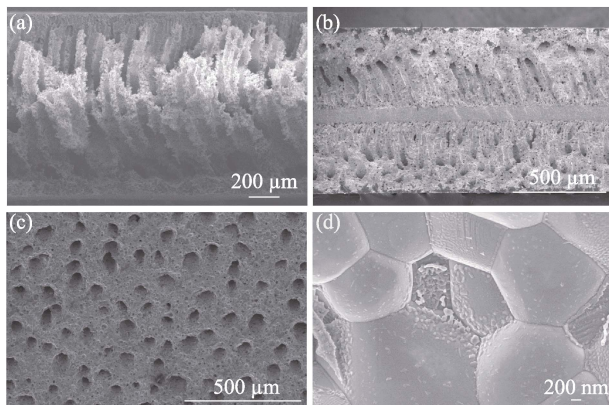


图4 GDC-LSF 透氧膜的 SEM 照片
Fig. 4 SEM images of GDC-LSF membrane
(a) Cross-section of the support green tape; (b) Cross-section of the sintered membrane; (c) Top-view of the support; (d) Magnified view of the NNO nano-particles in the support

2.2 氧渗透性能与表面氧交换过程

在 800~900 °C 温区测试 GDC-LSF 透氧膜的氧渗透性能, 空气和 He 注入速率分别固定为 200 和 440 mL·min⁻¹。如图 5 所示, 对于经 NNO 修饰的样品, 800 °C 时的氧渗透通量为 0.91 mL·cm⁻²·min⁻¹, 温度升至 900 °C 时达到 1.53 mL·cm⁻²·min⁻¹, 表观活化能为 (53.74±0.54) kJ·mol⁻¹。而对于未修饰样品, 其在 800 °C 时的氧渗透通量为 0.06 mL·cm⁻²·min⁻¹, 在 900 °C 时升至 0.38 mL·cm⁻²·min⁻¹, 表观活化能为 (194.69±4.59) kJ·mol⁻¹, 远高于 NNO 修饰的样品, 以及文献报道的 GDC 离子传导活化能 (0.47~0.77 eV)^[16-17]。氧渗透过程包括气相物质运输、体扩散和表面氧交换等步骤。由于透氧膜的支撑层为直孔结构, 有利于气相物质传输, 有效减小了浓差极化效应^[4]。致密层厚度较薄 (~80 μm), 有效降低了体扩散阻力。因此, 对于未修饰样品, 表面氧交换很可能是氧渗透的速率决定步骤。对于 NNO 修饰的样品, 其氧渗透通量远大于未修饰样品, 前者的表观活化能则远小于后者。显然, NNO 纳米粒子修饰促进了表面氧交换。

为进一步研究 NNO 纳米颗粒修饰对表面氧交换的促进作用, 采用电导弛豫法表征 GDC-LSF 透氧膜。当环境气氛由纯氧切换为空气时, GDC-LSF 晶格氧脱出(式(2)正向进行); 反之, 则气相氧溶入样品体相(式(2)逆向进行)。

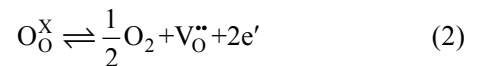


图 6(a)给出了 850 °C 时样品的电导弛豫曲线。经 NNO 修饰后, 氧溶入、脱出 GDC-LSF 体相的弛豫时间均显著缩短。在 800~900 °C 温区, 拟合电导弛豫曲线得到样品的表面氧交换系数 k_{ex} 。对应的 Arrhenius 曲线如图 6(b)所示。当环境氛围由空气切换至纯氧时, NNO 修饰样品在 800 和 900 °C 的 k_{ex} 分别为 1.97×10^{-3} 和 3.93×10^{-3} cm·s⁻¹, 对应的表观活化能为 (70.91±3.85) kJ·mol⁻¹。未修饰样品在 800 和 900 °C 时的 k_{ex} 分别为 0.33×10^{-3} 和 1.50×10^{-3} cm·s⁻¹, 对应的表观活化能为 (157.48±12.18) kJ·mol⁻¹。实验表明, NNO 纳米颗粒可显著促进空气侧膜表面的氧溶入及渗透侧的氧析出, 降低表面氧交换过程的活化能, 提高表面氧交换速率。

2.3 化学稳定性与热循环稳定性

透氧膜的稳定性是影响其实际应用的关键因素。如图 7 所示, 在 900 °C、空气和 He 流量分别为 200、180 mL·min⁻¹ 时, 膜的氧渗透通量为 1.1 mL·cm⁻²·min⁻¹。将渗透侧吹扫气由 He 切换为 CO₂ 后(流量保持 180 mL·min⁻¹ 不变), 氧渗透通量降为 0.6 mL·cm⁻²·min⁻¹, 这是由于 CO₂ 吸附在膜表面, 减少了氧析出的活性位点所致^[18]。尽管 GDC-LSF 在 CO₂ 气氛中的氧渗透通量低于 He 气氛, 但仍可保持稳定, 在长达 90 h 内无明显衰减, 这意味着 GDC-LSF 透氧膜可在空气/CO₂ 梯度条件下保持稳定, 有可能用于制备 O₂-CO₂ 混合气。以该混合气代替空气作为碳基燃料的助燃剂, 燃烧产物中的 CO₂ 浓度高, 便于捕获和储存。

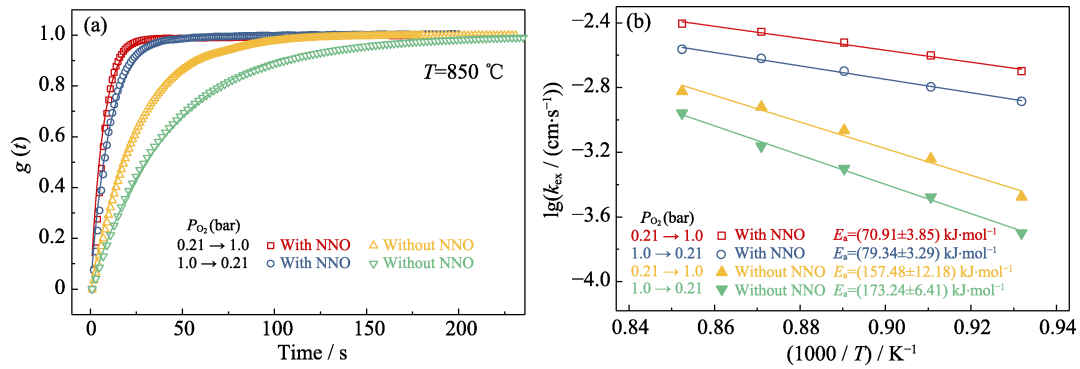


图6 不同气氛下各样品的归一化的电导弛豫曲线及拟合曲线(850 °C)(a)和800~900 °C下表面氧交换系数的阿伦尼乌斯曲线(b)
Fig. 6 Electrical conductivity relaxation curves (normalized conductivity as a function of time) of GDC-LSF bar at 850 °C (a) and Arrhenius plots of the surface exchange coefficient at 800~900 °C (b) (1 bar=10⁵ Pa)

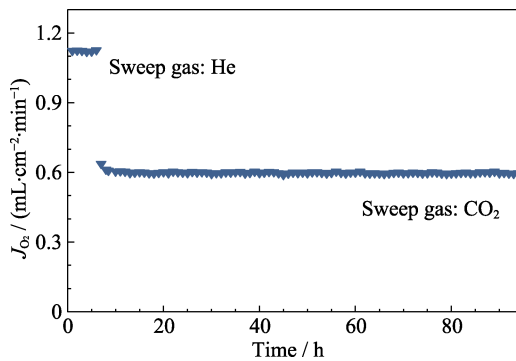


图7 900 °C时 GDC-LSF 氧渗透通量与时间的关系
Fig. 7 Temporal dependence of oxygen permeation flux of GDC-LSF membrane at 900 °C

在 800~900 °C 温度区间, 对 GDC-LSF 透氧膜在氧渗透条件下进行循环升降温试验。采用不同升降温速率(5、10 和 15 °C·min⁻¹), 依序进行 18、23 和 34 次循环, 渗透侧尾气中的 N₂ 浓度维持在较低水平(~0.5%), 表明透氧膜和密封件完好无损。由于采用对称构型, 样品在热循环过程中具有更均匀的应力分布, 且直孔结构支撑层较高的孔隙率(~51%)可有效缓解热应力的局部积累, 故而 GDC-LSF 透氧膜表现出优异的热循环稳定性。

3 结论

采用相转化流延/叠层/烧结工艺制备了直孔三明治结构 GDC-LSF 双相复合透氧膜, 采用浸渍法对其支撑层进行 NNO 纳米颗粒修饰。在 900 °C、空气/He 梯度下, 氧渗透通量高达 1.53 mL·cm⁻²·min⁻¹。直孔三明治结构 GDC-LSF 透氧膜具有良好的氧渗透性能、化学稳定性和热机械性能, 有望用于氧气分离和富氧燃烧/CO₂ 捕获。

参考文献:

[1] DYER P N, RICHARDS R E, RUSSEK S L, *et al.* Ion transport membrane technology for oxygen separation and syngas produ-

- ction. *Solid State Ionics*, 2000, **134**(1/2): 21–33.
- [2] TONZIELLO J, VELLINI M. Oxygen production technologies for IGCC power plants with CO₂ capture. *Energy Procedia*, 2011, **4**: 637–644.
- [3] ZENG Q, ZUO Y B, FAN C G, *et al.* CO₂-tolerant oxygen separation membranes targeting CO₂ capture application. *Journal of Membrane Science*, 2009, **335**(1/2): 140–144.
- [4] MENG Y Q, HE W, LI X X, *et al.* Asymmetric La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} membrane with reduced concentration polarization prepared by phase-inversion tape casting and warm pressing. *Journal of Membrane Science*, 2017, **533**: 11–18.
- [5] 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-δ} oxygen membrane. *Journal of Membrane Science*, 2000, **172**(1/2): 177–188.
- [6] YI J X, SCHROEDER M, WEIRICH T, *et al.* Behavior of Ba(Co, Fe, Nb)O_{3-δ} perovskite in CO₂-containing atmospheres: degradation mechanism and materials design. *Chemistry of Materials*, 2010, **22**(23): 6246–6253.
- [7] LIU J J, LIU T, WANG W D, *et al.* Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}-La_{0.8}Sr_{0.2}Cr_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-δ} dual-phase composite hollow fiber membrane targeting chemical reactor applications. *Journal of Membrane Science*, 2012, **389**: 435–440.
- [8] KHARTON V V, KOVALEVSKY A V, VISKUP A P, *et al.* Oxygen transport in Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ}-based composite membranes. *Solid State Ionics*, 2003, **160**(3/4): 247–258.
- [9] KHARTON V V, KOVALEVSKY A V, VISKUP A P, *et al.* Oxygen permeability of Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ}-La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-δ} composite membranes. *Journal of The Electrochemical Society*, 2000, **147**(7): 2814–2821.
- [10] HONG L, CHEN X F, CAO Z D. Preparation of a perovskite La_{0.2}Sr_{0.8}CoO_{3-x} membrane on a porous MgO substrate. *Journal of The European Ceramic Society*, 2001, **21**(12): 2207–2215.
- [11] IKEGUCHI M, ISHII K, SEKINE Y, *et al.* Improving oxygen permeability in SrFeCo_{0.5}O_x asymmetric membranes by modifying support-layer porous structure. *Materials Letters*, 2005, **59**(11): 1356–1360.
- [12] BÜCHLER O, SERRA J M, MEULENBERG W A, *et al.* Preparation and properties of thin La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ} perovskitic membranes supported on tailored ceramic substrates. *Solid State Ionics*, 2017, **178**(1/2): 91–99.
- [13] CHANG X F, ZHANG C, JIN W Q, *et al.* Match of thermal performances between the membrane and the support for supported dense mixed-conducting membranes. *Journal of Membrane Science*, 2006, **285**(1): 232–238.
- [14] FANG W, STEINBACH F, CAO Z W, *et al.* A highly efficient sandwich-like symmetrical dual-phase oxygen-transporting membrane reactor for hydrogen production by water splitting. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, **55**(30): 8648–8651.
- [15] LIN Q Y, LIN J, LIU T, *et al.* Solid oxide fuel cells supported on cathodes with large straight open pores and catalyst-decorated surfaces. *Solid State Ionics*, 2018, **323**: 130–135.
- [16] CHENG J G, ZHA S W, HUANG J, *et al.* Sintering behavior and electrical conductivity of Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} powder prepared by the gel-casting process. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, **78**(3): 791–795.
- [17] STEELE B C H. Appraisal of Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2} electrolytes for IT-SOFC operation at 500 °C. *Solid State Ionics*, 2000, **129**(1–4): 95–110.
- [18] LUO H X, EFIMOV K, JIANG H Q, *et al.* CO₂-stable and cobalt-free dual-phase membrane for oxygen separation. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, **50**(3): 759–763.