

# Der Einfluss von Wasserdampf auf den Sauerstofftransport in keramischen Hochtemperaturmembranen

Florian Thaler

Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 430

ISBN 978-3-95806-340-2





Forschungszentrum Jülich GmbH  
Institut für Energie- und Klimaforschung  
Werkstoffstruktur und -eigenschaften (IEK-2)

# **Der Einfluss von Wasserdampf auf den Sauerstofftransport in keramischen Hochtemperaturmembranen**

Florian Thaler

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 430

---

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-340-2

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.  
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der  
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten  
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber  
und Vertrieb:           Forschungszentrum Jülich GmbH  
                                  Zentralbibliothek, Verlag  
                                  52425 Jülich  
                                  Tel.: +49 2461 61-5368  
                                  Fax: +49 2461 61-6103  
                                  zb-publikation@fz-juelich.de  
                                  www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung:   Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck:                    Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright:              Forschungszentrum Jülich 2018

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 430

D 82 (Diss., RWTH Aachen University, 2018)

ISSN 1866-1793  
ISBN 978-3-95806-340-2

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)  
unter [www.fz-juelich.de/zb/openaccess](http://www.fz-juelich.de/zb/openaccess).



This is an Open Access publication distributed under the terms of the [Creative Commons Attribution License 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/),  
which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

# Kurzfassung

Keramische Hochtemperaturmembranen zur Sauerstoffabtrennung aus der Umgebungsluft bieten eine vielseitige und kosteneffiziente Alternative zu energieintensiven Prozessen wie der kryogenen Luftzerlegung (Linde-Verfahren). Insbesondere mischleitfähige Materialien besitzen bei hohen Temperaturen sowohl ionische als auch elektrische Leitfähigkeit (MIEC) und transportieren somit  $O^{2-}$ -Ionen über Leerstellen im Kristallgitter entlang eines Partialdruckgradienten über die gasdichte Membran, was eine hundertprozentige Selektivität ermöglicht. Als Werkstoffe für solcherart Membranen kommen meist Perowskite oder Fluorit- bzw. Spinell-Phasen zum Einsatz, da diese mitunter die höchsten Leitfähigkeiten aufweisen. Je nach Bedarf können diese Sauerstofftransportmembranen (OTMs) entweder direkt zur Sauerstoffgewinnung eingesetzt werden, oder finden Anwendung in sogenannten Membranreaktoren bei denen bestimmte chemische Reaktionen durch eine gezielte Oxidation gesteuert werden.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem sogenannten „Oxyfuel-Verfahren“, bei dem fossile Energieträger wie Kohle in einem Kraftwerk unter reinem Sauerstoff verbrannt werden, um die Effizienz des Prozesses zu steigern und die Bildung von Stickoxiden ( $NO_x$ ) zu verhindern. Der dafür benötigte Sauerstoff soll über ein OTM-Modul direkt im Kraftwerk bereitgestellt werden. Bei der  $N_2$ -freien Verbrennung entsteht, abgesehen von  $H_2O$  und leichten Verunreinigungen durch  $SO_2$ , ein nahezu reiner  $CO_2$ -Abgasstrom, welcher sich zur Sequestrierung im sogenannten „Carbon Dioxide Capture and Storage“ (CCS) Verfahren eignet. Um die erhöhten Prozesstemperaturen bei der Verbrennung in reinem Sauerstoff zu reduzieren wird meist Rauchgas aus dem Kraftwerk in den Verbrennungsprozess zurückgeführt. Dieses verursacht jedoch bei einigen Membranmaterialien eine starke Degradation der Sauerstoffpermeation. Daher gibt es Bestrebungen für ein neues Oxyfuel-Konzept, bei dem Wasserdampf anstelle von rezykliertem Rauchgas zum Transport des Sauerstoffs vom OTM-Modul in den Kessel verwendet werden soll.

Hier setzt die vorliegende Arbeit an, indem sie Experimente im Labormaßstab an verschiedenen Membranmaterialien mit Wasserdampf als Spülmedium für den über die Membran abgetrennten Sauerstoff behandelt. Es werden verschiedene OTM-Materialien auf ihre Langzeitstabilität und die Degradation der Sauerstoffpermeation durch den Ein-

satz von befeuchtetem Spülgas (Sweep) untersucht. Mit steigendem Wasserdampfanteil im Sweep sinkt die experimentell bestimmte Permeationsleistung nachweislich bei allen untersuchten Membrantypen. Diese Degradation ist bei den unterschiedlichen Materialien auf verschiedene Korrosionserscheinungen zurückzuführen, welche im Rahmen der Auswertung der Ergebnisse diskutiert werden.

# Abstract

Ceramic high temperature oxygen transport membranes (OTMs) represent a promising alternative for the extraction of oxygen from ambient air compared to conventional high-energy intensive processes like cryogenic air separation. Especially materials with a mixed ionic and electronic conductivity (MIEC) are of current interest as  $O^{2-}$ -ion conductors. The high number of vacancies and the high mobility for electrons at sufficient high temperature and partial pressure gradient, enables these materials to transport oxygen via the crystal lattice and achieve a 100% selectivity. Due to their high conductivities, mostly perovskites or a combination of fluorite- and spinel-phases are used as OTM-materials. Depending on the application, OTMs can be used either directly for the oxygen production or in a so-called membrane reactor where chemical reactions are controlled by selective oxidation of particular reactants.

This work examines the so-called „oxyfuel-combustion“, where fossil fuels like coal are combusted under pure oxygen atmosphere in a power plant, to reduce  $NO_x$ -emissions and make the combustion more efficient. A OTM-module implemented in the power plant should provide the needed amount of oxygen. The flue gas of such a oxyfuel power plant consist, except for  $H_2O$  and traces of  $SO_2$ , of a pure  $CO_2$ -stream which can be directly used for Carbon Dioxide Capture and Storage. To reduce the high temperatures occurring in the oxyfuel-combustion and to flush the oxygen from the membrane module, usually recycled flue gas is used. Unfortunately some of the most promising OTM-materials show degradations facing  $CO_2$  and  $CO$  from the flue gas. Therefore a new concept was invented, where water vapor is used to sweep the membrane instead of the aggressive flue gas.

On this point the current work deals with lab-scale experiments on different membrane materials in a permeation measurement setup with humidified sweep gas. Several OTM-materials are investigated concerning their long-term stability and the degradation of the permeation performance while using different amounts of water vapor in the sweep. All tested materials show a decreasing permeation rate for oxygen with increasing water content. The reason for this declined performance can be explained by miscellaneous materials corrosion and degradation mechanisms, which are discussed in the results part.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung und Zielsetzung</b>	<b>1</b>
<b>2. Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1. Sauerstoffzeugung . . . . .	5
2.1.1. Sauerstoffbedarf für Industrie- und Energieprozesse . . . . .	6
2.1.2. Konventionelle Verfahren zur Sauerstoffgewinnung . . . . .	7
2.1.3. Membranverfahren zur Gastrennung . . . . .	8
2.2. Sauerstofftransportmembranen . . . . .	8
2.2.1. Aufbau und Eigenschaften von Perowskiten . . . . .	9
2.2.2. Sauerstoffionentransport durch Mischionenleiter (MIEC) . . . . .	12
2.2.3. Aufbau und Funktionsweise von Dual-Phase Membranen . . . . .	17
2.3. Degradationsmechanismen an Perowskiten . . . . .	18
2.3.1. Temperaturstabilität und Phasenumwandlungen in Perowskiten . . . . .	19
2.3.2. Degradation durch CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, Karbonate und Alkalisulfate . . . . .	19
<b>3. Materialauswahl und experimentelle Methoden</b>	<b>23</b>
3.1. Membranmaterialien . . . . .	23
3.1.1. Membranaufbau und Herstellung . . . . .	24
3.2. Versuchsaufbau und Bestimmung der Sauerstoffpermeation . . . . .	25
3.3. Permeationsteststände . . . . .	28
3.3.1. CO <sub>2</sub> -Membranprüfstand . . . . .	28
3.3.2. H <sub>2</sub> O-Sweep Prüfstand im Vierrohrföfen . . . . .	29
3.3.3. Auswertung der Permeationsmessungen . . . . .	34
3.3.4. Quantitative Gasanalyse mittels Massenspektrometrie . . . . .	35
3.3.5. Quantitative Gasanalyse mittels Gaschromatographie . . . . .	37
3.4. Analytische Methoden zur Materialcharakterisierung . . . . .	39
3.4.1. Licht- und Elektronenmikroskopie mit EDXS . . . . .	39
3.4.2. Röntgendiffraktometrie . . . . .	43

<b>4. Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>45</b>
4.1. Temperaturabhängigkeit der Sauerstoffpermeation . . . . .	46
4.2. Auslagerung in H <sub>2</sub> O-Atmosphäre (Transportexperiment) . . . . .	47
4.3. Bestimmung der Sauerstoffpermeation mit Wasserdampf als Sweepgas . .	49
4.3.1. Ansteigender Gesamtvolumenstrom . . . . .	50
4.3.2. Konstanter Gesamtvolumenstrom . . . . .	52
4.4. Wasserdampf-Loop Experimente . . . . .	54
4.5. Langzeitpermeationsmessungen mit Wasserdampf im Sweep . . . . .	60
4.5.1. Langzeitpermeation BSCF5582 . . . . .	61
4.5.2. Langzeitpermeation LSCF6428 . . . . .	65
4.5.3. Langzeitpermeation CGO:FCO 85:15 . . . . .	68
4.6. Degradation der Membranmaterialien durch Permeationsbetrieb mit Was- serdampf . . . . .	70
4.6.1. Degradation BSCF5582 . . . . .	70
4.6.2. Degradation LSCF6428 . . . . .	75
4.6.3. Degradation CGO:FCO 85:15 . . . . .	80
4.7. Diskussion . . . . .	84
<b>5. Zusammenfassung</b>	<b>87</b>
<b>A. Diagramme und Tabellen</b>	<b>III</b>
A.1. Berechnung Wasserdampfgehalt . . . . .	III
<b>B. REM und EDX-Analysen</b>	<b>VII</b>
<b>C. Röntgenbeugungsuntersuchungen (XRD)</b>	<b>XI</b>
C.1. XRD an Spülgasrohr aus SiO <sub>2</sub> . . . . .	XI
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>XXII</b>
<b>Abkürzungen und Symbole</b>	<b>XXIII</b>
<b>Glossar</b>	<b>XXVIII</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>XXXI</b>

# 1. Einleitung und Zielsetzung

Stetiges Bevölkerungswachstum sowie die fortschreitende Industrialisierung von Schwellenländern führen derzeit zu einem kongruent ansteigenden Energiebedarf. Nach einer aktuellen Studie der International Energy Agency [1] werden derzeit etwa 80 % des weltweiten Primär-Energiebedarfs durch die Verbrennung fossiler Rohstoffe gedeckt. Die daraus resultierende ansteigende Emission von Treibhausgasen muss längerfristig drastisch reduziert werden, um dem globalen Klimawandel entgegenzuwirken.

Um die internationalen Ziele der Klimaschutzpolitik (Kyoto-Protokoll [2], Pariser Klimaabkommen) sowie die europäischen Vorgaben zur Reduzierung der Treibhausgasemissionen zu erfüllen, müssen neue technologische Maßnahmen in der Kraftwerkstechnologie ergriffen werden. Dabei nimmt Deutschland eine Führungsrolle bei der Umsetzung von Klimaschutzmaßnahmen ein. Die Europäische Kommission hat mit ihrer Energiewende ein ambitioniertes Programm zum Wandel in der Energieversorgung beschlossen, bei dem die Treibhausgasemissionen bis zum Jahr 2050 um 80-85 % im Vergleich zu 1990 gesenkt werden sollen [3]. Ein erhöhter Gehalt an Treibhausgasen wie Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ) und Stickoxiden ( $\text{NO}_x$ ) in der Atmosphäre ist nach Meinung vieler Experten der Auslöser für den globalen Klimawandel. Ambitionierte politische Bemühungen zielen auf eine Beschränkung der weltweiten Erwärmung um maximal  $2^\circ\text{C}$  gegenüber dem Temperaturspiegel des vorindustriellen Zeitalters des 19. Jahrhunderts. Mit einem jährlichen Ausstoß von über 32 Milliarden Tonnen macht  $\text{CO}_2$  heute über 90 % der weltweiten Treibhausgasemissionen aus [1, 4]. Etwa 40% davon entstehen durch die Verbrennung fossiler Energieträger zur Erzeugung von Wärme und Strom [5].

Neben der zunehmenden Nutzung von erneuerbaren Energiequellen hat vor allem die effizientere Gestaltung konventioneller Industrie- und Kraftwerksprozesse enorm an Bedeutung gewonnen. Eine nachhaltigere Umsetzung der begrenzten fossilen Rohstoffe zur Energieerzeugung ist dabei ebenso wichtig, wie die aktive Begrenzung der Emission umweltschädlicher Treibhausgase. Hierbei ist die Bereitstellung großer Mengen an Sauerstoff, beispielsweise in der Stahl- und Chemieindustrie, unerlässlich. Darüber hinaus wird reiner Sauerstoff zunehmend für moderne, alternative Kraftwerkskonzepte zur groß-

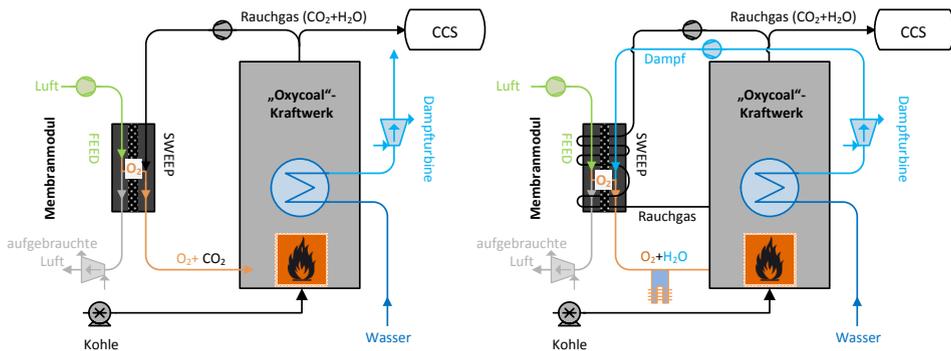
technischen Sequestrierung und Speicherung von  $\text{CO}_2$  (*engl.* Carbon Dioxide Capture and Storage (CCS)) benötigt. Im sogenannten „Oxycombustion“-Prozess werden fossile Energieträger wie Kohle oder Erdgas unter erhöhtem Sauerstoffgehalt verbrannt, um umweltschädliches  $\text{NO}_x$  im Abgas zu vermeiden und eine höhere Energieausbeute zu erzielen. Der dazu benötigte Sauerstoff lässt sich über einen im Kraftwerk integrierten Prozess mit Hilfe eines zusätzlichen Membranmoduls aus dem Luftsauerstoff gewinnen. Dazu bedarf es allerdings eines Spülgases, das den im Membranmodul abgetrennten Sauerstoff abtransportiert und zum Verbrennungsraum leitet. Nach dem aktuellen Stand der Technik wird dafür rezykliertes Rauchgas aus der Verbrennung verwendet, es ist aber auch denkbar, Wasserdampf dafür zu verwenden. Bei der Verbrennung in einer mit Sauerstoff angereicherten Atmosphäre entstehen als Abgas im Wesentlichen reines  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , welche sich durch Kondensation des Wassers mit wenig Aufwand trennen lassen. Das abgesonderte  $\text{CO}_2$  wird anschließend komprimiert und in geeigneten geologischen Formationen wie Salzstollen, Kohleflözen oder im Meeresboden gespeichert (CCS) [6, 7].

Der weltweite Marktwert an industriellem Sauerstoff betrug im Jahr 2015 insgesamt 17,9 Mrd. USD und es wird ein jährlicher Anstieg von 3,3% auf 20,9 Mrd. USD in 2020 vorausgesagt [8]. Neuartige Membranverfahren zur Abtrennung von Sauerstoff aus der Umgebungsluft stellen daher eine lukrative Alternative zur der bereits etablierten, jedoch sehr energieintensiven Methode der kryogenen Luftzerlegung (Linde-Verfahren) dar. Hierfür kommen sogenannte Sauerstofftransportmembranen (*engl.* Oxygen Transport Membranes (OTMs)) zum Einsatz, welche eingebunden in einen Hochtemperaturprozess zur selektiven Separation von  $\text{O}_2$  verwendet werden können. Besonders Perowskite mit ihren mischleitenden (*engl.* Mixed Ionic and Electronic Conductor (MIEC)) Eigenschaften stehen hierfür im Fokus. Gasdichte keramische Membranen aus diesem Material können ionischen Sauerstoff über Fehlstellen im Kristallgitter transportieren und die dabei entstehende Ladungsverschiebung durch eine gleichzeitige elektrische Leitfähigkeit ausgleichen. Die Temperatur und ein chemisches Potentialgefälle geben dabei die Richtung und die Geschwindigkeit der Transportvorgänge vor. Dabei müssen die Membranmaterialien sowohl eine hohe mechanische als auch chemische Stabilität in oxidierenden und reduzierenden Atmosphären aufweisen. Ebenso wird die Stabilität in entsprechenden Prozessgasatmosphären wie feuchter oder  $\text{CO}_2$ -haltiger Umgebung benötigt.

Ziel dieser Arbeit ist es, keramische Membranmaterialien für die Abtrennung von Luftsauerstoff auf ihre thermochemische Stabilität hinsichtlich neuer Betriebsbedingungen zu untersuchen. Als potentielle OTMs eignen sich besonders mischleitende (MIEC) Perowskite, da mit ihnen sowohl hohe Transportraten, als auch eine gute Selektivität für Sauer-

stoff erreicht werden. Viele dieser komplex aufgebauten Materialien zeigen jedoch unter prozessrelevanten Kraftwerksbedingungen signifikante Alterungserscheinungen, welche im Zusammenhang mit hohen  $\text{CO}_2$ -Gehalten stehen.

Aktuelle Forschungsarbeiten konzentrieren sich hauptsächlich auf den Betrieb der Membranen im „Oxyfuel-Kraftwerk“, bei dem die Verbrennung fossiler Energieträger durch einen erhöhten Sauerstoffgehalt hinsichtlich der Energieeffizienz und des Schadstoffausstoßes optimiert werden soll [9–11]. Durch die Verringerung des Stickstoffgehaltes reduziert sich der Abgasstrom bzw. bei der  $\text{N}_2$ -freien Verbrennung entstehen keine schädlichen Stickoxide, sodass theoretisch reines  $\text{CO}_2$  erzeugt wird, welches entweder industriell genutzt oder in komprimierter Form gespeichert werden kann. Dabei soll ein sogenanntes Membranmodul in das Kraftwerkskonzept integriert werden, mit dem Sauerstoff aus der Luft abgetrennt und durch Spülen mit rezykliertem Rauchgas der Verbrennung zugeführt wird (siehe Abb. 1.1 links). Die Membranmaterialien müssen bei diesem Prozess jedoch eine gute Widerstandsfähigkeit gegenüber dem Rauchgas und den darin enthaltenen Verunreinigungen ( $\text{SO}_2$ ) aufweisen.



**Abb. 1.1.** – Schematische Darstellung des „Oxyfuel Verfahrens“, bei dem fossile Energieträger unter erhöhtem Sauerstoffgehalt verbrannt werden der durch ein OTM-Modul bereitgestellt wird. Links: Konventionelles Verfahren mit Rauchgas als Transportmedium; Rechts: Neues Konzept mit Wasserdampf als Transportmedium für den Sauerstoff

Einen neuen prozesstechnischen Ansatz stellt der Einsatz von Wasserdampf anstelle des korrosiven Rauchgases als Spülmedium dar (siehe Abb. 1.1 rechts). Wasserdampf ist in einem Kohlekraftwerk leicht durch Nutzung der Abwärme zu erzeugen, was die Energiebilanz des Prozesses zusätzlich positiv beeinflusst. Durch den vergleichsweise niedrigen Sauerstoffpartialdruck  $p_{\text{O}_2}$  im Dampf wird eine starke Triebkraft für den ionischen Transport erzeugt, was letztendlich zu einer hohen Sauerstoffproduktion im Membranmodul

führt. Im Fokus dieser Arbeit steht daher die Messung der Sauerstoffpermeationsleistung an verschiedenen Membranmaterialien im Permeationsbetrieb mit Anteilen von Wasserdampf im Spülgas. Dazu ist ein experimenteller Versuchsaufbau zum Spülen von planaren Membranen im Labormaßstab mit unterschiedlichen Wasserdampfgehalten zu entwickeln. Die Permeationsrate in Abhängigkeit der Wasserdampfkonzentration soll damit an ausgewählten Membranmaterialien experimentell gemessen werden. Sowohl der direkte Einfluss der Wasserdampfmenge auf die Permeationsleistung bei konstanten Betriebsbedingungen, wie auch einsetzende Reaktionen der Materialien sollen dabei systematisch untersucht werden. Ebenso ist die Langzeitstabilität über mehrere 100 Stunden zu ermitteln und eventuelle Alterungserscheinungen zu dokumentieren. Mit Hilfe analytischer Methoden wie Elektronenmikroskopie und Röntgenbeugung sind die Membranen nach den Permeationstests auf mögliche mikrostrukturelle Veränderungen zu untersuchen, um die dabei festgestellten Degradationsmechanismen aufzuklären.

Letztlich sollen die gewonnenen Erkenntnisse dazu dienen, das Verständnis der Permeationsvorgänge in Sauerstoffionenleitenden Keramiken weiter auszubauen und die Eignung dieser Hochtemperaturwerkstoffe für neue prozesstechnische Anwendungen abzuschätzen.

## 2. Grundlagen

Das folgende Kapitel gibt einen Überblick über den Bedarf an Sauerstoff für großtechnische industrielle Prozesse sowie den Einsatz verschiedener Technologien für dessen Bereitstellung. Im ersten Teil werden zunächst Industrieprozesse beschrieben, bei denen große Sauerstoffmengen benötigt werden. Weiterhin werden gängige Verfahren zur Bereitstellung des Sauerstoffs beleuchtet und neue Verfahren aufgezeigt. Diese beinhalten moderne Membrankonzepte, deren Anwendungsgebiete ebenfalls erläutert werden. Anschließend werden im zweiten Teil Transportvorgänge von Sauerstoff durch gasdichte keramische Membranen sowie deren generellen Eigenschaften behandelt. Im letzten Abschnitt werden mögliche Degradationsmechanismen wie Phasenumwandlungen und Entmischungen an ausgewählten Membranmaterialien diskutiert.

### 2.1. Sauerstofferzeugung

Sauerstoff ist das häufigste Element auf der Erde. Seine Entdeckung wird meist auf den englischen Wissenschaftler Joseph Priestley 1774 zurückgeführt, welcher diesen erstmals in einer Veröffentlichung erwähnte<sup>1</sup>. Elementar tritt Sauerstoff als zweiatomiges Molekül ( $O_2$ ) in der Atmosphäre und in gelöster Form in Gewässern auf. In der Erdkruste bildet er als Bestandteil oxidischer Verbindungen das häufigste Element in der chemischen Zusammensetzung von Gesteinen. Zur Gewinnung von Sauerstoff für industrielle Zwecke bietet sich die Abtrennung aus der Luft an, welche neben 78,08 Vol.-%  $N_2$  und 0,9 Vol.-% Ar auch 20,95 Vol.-%  $O_2$  enthält. Die wichtigsten Einsatzgebiete und Herstellungsverfahren für industriellen Sauerstoff werden in den nachfolgenden Unterkapiteln dargestellt.

---

<sup>1</sup>Bereits 1771, also drei Jahre zuvor, entdeckte Carl Wilhelm Scheele in Schweden dasselbe Gas im Zusammenhang mit seinen Untersuchungen zu Verbrennungsvorgängen und nannte es damals „Feuerluft“. Er veröffentlichte seine Erkenntnisse allerdings erst 1777, weshalb Priestley meist der Vorzug für die Entdeckung gegeben wird. Der Name „Sauerstoff“ geht auf den Franzosen Antoine Lavoisier, welcher in seinen Experimenten die genaue Bedeutung des Gases bei der Verbrennung erläuterte. Er schlug auch 1779 den Namen „Oxygenium“ vor.

### 2.1.1. Sauerstoffbedarf für Industrie- und Energieprozesse

Große Mengen Sauerstoff werden gleichermaßen in der industriellen Fertigung, der Medizintechnik, der Luft- und Raumfahrttechnik sowie in steigendem Maße für Energieanwendungen beispielsweise in Kraftwerken benötigt. Mit einer jährlichen Produktionsrate von etwa 100 Megatonnen ist Sauerstoff nach Stickstoff eines der am meisten genutzten Industriegase. Etwa 55 % davon gehen in die Stahl- und Metallindustrie ein [12]. Bei der industriellen Herstellung von Stahl - dem sogenannten Frischen - wird Sauerstoff über eine Lanze in das geschmolzene Roheisen eingeblasen, um Verunreinigungen in Form von Schwefel, Kohlenstoff oder Phosphor zu entfernen [13]. Die Reinheit des verwendeten Sauerstoffs ist hierbei von besonderer Bedeutung, da schon geringe Mengen an Stickstoff die Eigenschaften des Stahls erheblich beeinflussen. Größere Mengen Sauerstoff werden auch zur Herstellung anderer Metalle wie Kupfer, Blei oder Zink benötigt. Das Beimischen von Sauerstoff zu verschiedenen Brenngasen wie Acetylen oder Wasserstoff, sorgt für ausreichend hohe Flammentemperaturen, welche für das Schmelzen, Schweißen und Löten von Metallen sowie die Formgebung von Glas erforderlich sind. Speziell in der Glasindustrie lassen sich durch gezieltes Einbringen von Sauerstoff in den Ofenraum bzw. durch Zugabe zum Brennstoff deutliche Verbesserungen hinsichtlich der Energieeffizienz, der Schadstoffemission und der Glasqualität erzielen [14]. Weitere 25 % finden Anwendung bei der Herstellung von Ethylenoxid sowie anderen wichtigen Grundstoffen in der chemischen Industrie. Die restlichen 20 % werden für medizinische Anwendungen, zur Wasseraufbereitung mit Aktivsauerstoff oder in flüssiger Form (*engl.* Liquid Oxygen (LOX)) für Raketentreibstoff verwendet [12].

Fortschrittliche Kraftwerkstechnologien wie das Oxyfuel-Verfahren, welches im Zusammenhang mit der Einsparung von CO<sub>2</sub>-Emissionen (CCS) Anwendung findet, werden mit der fortschreitenden Entwicklung ebenso zu den sauerstoffintensiven Prozessen gezählt. Im „*engl.* Gas-to-Liquids (GTL)“-Verfahren, bei welchem synthetische Kraftstoffe aus Erdgas gewonnen werden, sind ebenfalls größere Mengen an Sauerstoff für die partielle Oxidation von Methan (POM) notwendig. Solcherart Reaktionen können meist direkt in einem sogenannten Membranreaktor (MR) umgesetzt werden, wobei der für die Oxidation benötigte Sauerstoff über eine OTM bereitgestellt wird [10, 15–18].

Im Folgenden sollen zunächst einige konventionelle Verfahren zur Erzeugung von reinem Sauerstoff erläutert werden, bevor diesen die moderne Membranverfahren gegenübergestellt werden.

### 2.1.2. Konventionelle Verfahren zur Sauerstoffgewinnung

Derzeit wird der Hauptteil des industriell genutzten Sauerstoffs über großtechnische Anlagen erzeugt, welche nach dem im Jahr 1895 von Carl von Linde entwickelten Prinzip der kryogenen Destillation (Linde-Verfahren<sup>2</sup>) funktionieren [19, 20]. In einer solchen kryogenen **Luftzerlegungsanlage** (*engl.* Cryo-Air Separation Unit (C-ASU)) wird Umgebungsluft basierend auf dem Joule-Thomson-Effekt [21] durch Wärmetauscher, Kompression und Expansion bis zur Verflüssigung der Gase abgekühlt. Anschließend wird die flüssige Luft anhand der unterschiedlichen Siedepunkte von Stickstoff (-196°C) und Sauerstoff (-183°C) bei Normaldruck in einer isolierten Trennsäule in ihre Bestandteile zerlegt. Die flüssige Luft läuft dabei in einer Rektifikationskolonne über verschiedene Böden nach unten und gibt den bei geringerer Temperatur siedenden Stickstoff an den aufsteigenden Gasstrom ab. Sauerstoff konzentriert sich in der flüssigen Phase und wird als LOX abgetrennt und gelagert. Ein Liter flüssiger Sauerstoff (-182,96°C, 1 atm) entspricht dabei 860 Liter Gas bei Raumtemperatur (21°C, 1 atm) [22]. Durch eine mehrfache Rektifikation kann hochreiner Sauerstoff (>99 %) erzeugt werden. Heutige großtechnische C-ASU-Anlagen haben eine O<sub>2</sub>-Produktionsrate von bis zu 4000 TPD (*engl.* Tons Per Day) [23]. Der spezifische Energiebedarf für die Produktion über kryogene Destillation von Sauerstoff beträgt etwa 200 kWh · t<sup>-1</sup> [23, 24]. Der hohe Energieaufwand – hauptsächlich zum Verdichten der Gase – und die damit verbundenen hohen Kosten führen zu einem Verlust der Energieeffizienz um etwa 10 %-Punkte für ein Oxycoal-Kraftwerk mit C-ASU. Ein vergleichbares Kraftwerk mit „*engl.* High Temperature Membrane Air Separation Unit (HTM-ASU)“ verliert dagegen nur 6–8 %-Punkte im Vergleich zu einem konventionellen Kraftwerk ohne Oxyfuel-Technologie [25].

Eine weitere bereits etablierte Technologie zur Gewinnung von Sauerstoff ist die **Vakuum-Druckwechsel-Adsorption** (*engl.* Vacuum Pressure Swing Adsorption (VPSA)). Dabei durchströmt komprimierte Luft ein zeolithisches Molekularsieb, dessen Oberfläche Stickstoff und Kohlendioxid adsorbiert. Der verbleibende Gasstrom wird dabei mit Sauerstoff und Argon angereichert. Nachdem das Molekularsieb gesättigt ist, erfolgt eine Regeneration durch Druckabsenkung, wobei die gebundenen Gase wieder desorbieren. Mit dieser Methode lassen sich für gewöhnlich Gasreinheiten von bis zu 95 % erreichen, welche durch wiederholte Aufbereitung auf bis zu 99,5 % gesteigert werden können, was

---

<sup>2</sup>Die Entwicklung des Verfahrens der Luftzerlegung durch kryogene Destillation geht neben Carl von Linde auch auf die Arbeit des englischen Wissenschaftlers William Hampson zurück. Beide Wissenschaftler reichten unabhängig voneinander im Jahr 1895 ein Patent für das Verfahren ein. Im englischsprachigen Raum spricht man daher vom „Hampson-Linde cycle“, während im deutschen immer nur vom „Linde-Verfahren“ die Rede ist.

allerdings mit deutlich erhöhten Kosten verbunden ist. Moderne VPSA-Anlagen produzieren bis zu 300 TPD Sauerstoff mit Reinheiten von 95 %, bei einem spezifischen Energiebedarf von  $500 \text{ kWh} \cdot \text{t}^{-1}$  [23]. Weiterhin wird die VPSA hauptsächlich für „on-site“ Anwendungen eingesetzt, bei denen dezentral kleinere Mengen an Sauerstoff bereitgestellt werden sollen. Sobald hohe Ansprüche an die Gasreinheit gestellt werden ( $>95\%$ ) oder größere Mengen Sauerstoff benötigt werden, ist diese Methode weniger geeignet. Ein Beispiel hierfür sind tragbare Sauerstoffkonzentratoren für die Medizintechnik [26].

### 2.1.3. Membranverfahren zur Gastrennung

Moderne Methoden zur Sauerstoffabtrennung bedienen sich keramischer Membranen, welche unter bestimmten Bedingungen (hohe Temperaturen und chemisches Potentialgefälle) selektiv durchlässig für Sauerstoff sind, während sie Stickstoff und andere Bestandteile der Luft zurückhalten. Diese **Membranverfahren** beruhen auf dem Prinzip des Sauerstofftransports entlang von Fehlstellen - sogenannten Defekten - in einem perowskitischen Kristallgitter. Abhängig von der Performance der Materialien und der aktiven Membranfläche lässt sich mit Hilfe der Sauerstofftransportmembranen (siehe Abschnitt 2.2) hochreiner Sauerstoff im großen Maßstab herstellen. Im Gegensatz zu den konventionellen Methoden der Sauerstofferzeugung stellen Membranverfahren, welche direkt in einen Kraftwerksprozess eingebunden werden können, eine deutlich weniger energieintensive Alternative dar [27].

## 2.2. Sauerstofftransportmembranen

Membranen zur Abtrennung von Luftsauerstoff können aus verschiedenen Materialien hergestellt werden. Neben polymerbasierten oder metallischen Membranen sind vor allem ionenleitende oxidkeramische Materialien in den Fokus gerückt, wenn besonders hohe Ansprüche an die chemische und thermische Stabilität gestellt werden. Die populärsten Sauerstoffionenleiter, welche neben der ionischen auch eine elektrische Leitfähigkeit aufweisen, sind Perowskite [28], Fluorite [28–31], Brownmillerite [32], Ruddlesden-Popper Phasen [33, 34] sowie  $\text{Sr}_4\text{Fe}_{6-x}\text{Co}_x\text{O}_{13}$ -Verbindungen [35–37]. Die Perowskite weisen aufgrund ihrer ausgezeichneten ionischen Leitfähigkeiten die höchsten Sauerstoffpermeationsraten auf und werden deshalb bevorzugt als Sauerstofftransportmembranen (OTMs) für diverse Anwendungsgebiete eingesetzt. Die Struktur und die spezifischen Eigenschaften der Perowskite werden in Unterabschnitt 2.2.1 näher erläutert. Typische Werte für

die ionische ( $\sigma_i$ ) und elektrische Leitfähigkeit ( $\sigma_{el}$ ) ausgewählter Sauerstoffionenleiter können der Tbl. 2.1 entnommen werden. Am Beispiel des  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  lässt sich erkennen, dass  $\sigma_{el}$  um bis zu 2 Potenzen höher ausfällt als  $\sigma_i$ . Dies legt den Schluss nahe, dass der Sauerstofftransport in Perowskiten über den Membranquerschnitt im Wesentlichen durch die ionische und weniger durch die elektrische Leitfähigkeit limitiert wird. Der erste Nachweis für die geringen ionischen und vergleichsweise hohen elektrischen Leitfähigkeiten von Perowskiten geht auf Teraoka et al. [44] zurück.

Betrachtet man typische Sauerstofftransportraten ( $j_{O_2}$ ) von solchen Membranmaterialien, dann erreicht beispielsweise der am häufigsten untersuchte Vertreter BSCF5582 Werte für  $j_{O_2}$  von  $8,9 \cdot 10^{-8} - 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  [45, 46]. Die Permeationsrate von LSCF6428 liegt mit etwa  $4,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  in einem vergleichbaren Bereich [46, 47]. Vertreter der Fluorite, der allgemeinen Form  $\text{Bi}_{1,5-x}\text{Y}_{0,5}\text{Cu}_x\text{O}_3$ , liegen dagegen mit  $7 \cdot 10^{-10} - 1,1 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  deutlich niedriger [31].

Weiterhin stellen sogenannte Dual-Phase Membranen (vgl. Unterabschnitt 2.2.3) eine vielversprechende Alternative zu den Perowskiten (Unterabschnitt 2.2.2) dar, welche sich aus einer elektrisch- und einer ionisch leitfähigen Phase zusammensetzen. Die Permeationsraten dieser Art von Membranen sind in der Literatur mit etwa  $8,19 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  angegeben. Sie zeigen nach ersten Erkenntnissen eine höhere Stabilität - auch in aggressiven Kraftwerksbedingungen - als die perowskitischen MIECs [42].

### 2.2.1. Aufbau und Eigenschaften von Perowskiten

Perowskite haben die allgemeine Zusammensetzung des  $\text{ABO}_3$ -Strukturtyps, welcher nach dem natürlich vorkommenden Mineral „Perowskit“ ( $\text{CaTiO}_3$ ) benannt ist. Die Dotierung mit A- und B-Kationen ist von deren Valenzzustand und Ionenradius abhängig und kann die Kombinationen  $\text{A}^{1+}\text{B}^{5+}\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3^{2-}$  oder  $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3^{2-}$  annehmen. Die Summe der Ladungen von A- und B-Kationen muss immer +6 ergeben, um die elektrische Neutralität mit den Sauerstoffanionen (-6) zu gewährleisten. A-Kationen Plätze werden dabei durch Ionen mit geringer Ladung, wie Erdalkalimetalle und Seltene Erden besetzt, B-Kationen hingegen durch Ionen mit einer hohen Ladungszahl (Übergangsmetalle) [48].

Calciumtitanat ( $\text{CaTiO}_3$ ) kristallisiert aufgrund des geringen Ionenradius von  $\text{Ca}^{2+}$  im orthorhombischen Kristallsystem, wohingegen Strontiumtitanat ( $\text{SrTiO}_3$ ) ein unverzerrtes kubisches Kristallgitter ausbildet. Zur Beurteilung der Abweichung vom idealen kubischen Kristallgitter wurde der Toleranzfaktor  $t$  nach Goldschmidt [49] eingeführt. Nach

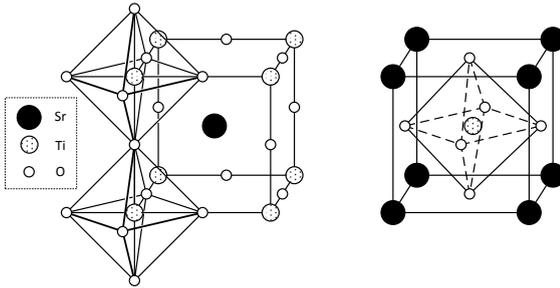
Tb1. 2.1. – Ionische  $\sigma_{el}$  und elektrische  $\sigma_{ion}$  Leitfähigkeiten von ausgewählten Membranimaterialien.

Material	Strukturtyp	$\sigma_{ion}$	$\sigma_{el}$	T	[°C]	Quelle
		[S·cm <sup>-1</sup> ]	[S·cm <sup>-1</sup> ]			
Ba <sub>0,2</sub> Sr <sub>0,8</sub> Co <sub>0,8</sub> Fe <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub> (BSCF2882)	Perovskit	–	81	800-900	[38, 39]	
Ba <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> Co <sub>0,8</sub> Fe <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub> (BSCF5582)		>1	36	600-900		
La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> Co <sub>0,2</sub> Fe <sub>0,8</sub> O <sub>3-δ</sub> (LSCF6428)	Perovskit	0,23	252	900	[40]	
La <sub>0,2</sub> Sr <sub>0,8</sub> Co <sub>0,8</sub> Fe <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub> (LSCF2882)	Fluorit	0,87	310	900	[30]	
(Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0,8</sub> (Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0,2</sub>		0,37	–	700		
Ce <sub>0,8</sub> Gd <sub>0,2</sub> O <sub>1,9</sub> (CGO)	Fluorit	0,065	0,069			
FeCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (FCO)	Spinell	–	18,5-20,5	800	[41-43]	
CGO:FCO 60:40	dual phase	–	9,7			
CGO:FCO 85:15		–	0,14			
Zr <sub>0,85</sub> Y <sub>0,15</sub> O <sub>1,93</sub> (YSZ)	Fluorit	0,05	–	800	[43]	

Gl. 2.1 gibt dies das Verhältnis der Ionenradien der Kationen  $r_A$ ,  $r_B$  sowie dem der Sauerstoff-Anionen  $r_O$  wieder:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} \cdot (r_B + r_O)} \quad (2.1)$$

Ein Toleranzfaktor von 1 entspricht der idealen kubischen Struktur von  $\text{SrTiO}_3$ , welche in Abb. 2.1 dargestellt ist. Das Strontium-Kation auf dem A-Gitterplatz hat den



**Abb. 2.1** – Die ideal kubische Kristallstruktur der Perowskite am Beispiel des Strontiumtitanat ( $\text{SrTiO}_3$ ), nach [50].

Valenzzustand  $2+$  und ist dabei 12-fach von Sauerstoff-Anionen in kuboktaedrischer Koordination umgeben. Titan auf dem B-Gitterplatz hat den Valenzzustand  $4+$  und wird von 6 Sauerstoff-Anionen oktaedrisch koordiniert. Das Sauerstoff-Anion wird dabei gleichzeitig von 2 eckenverknüpften  $\text{Ti}^{4+}$  und 4 kantenverknüpften  $\text{Sr}^{2+}$ -Kationen koordiniert.

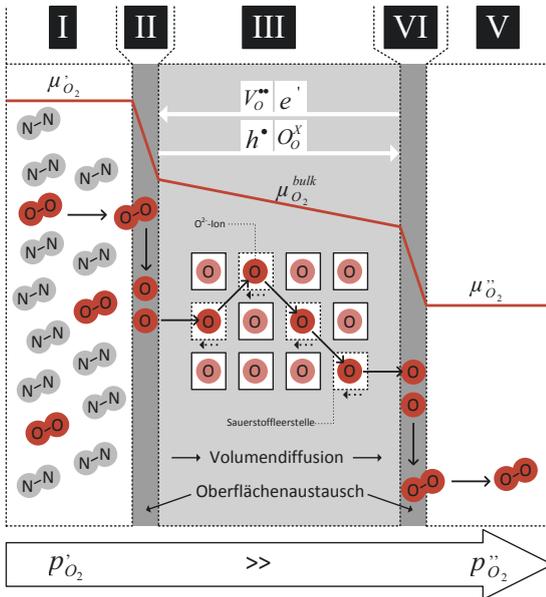
Durch Substitution der A- und B-Gitterplätze mit Kationen ( $A'$  und  $B'$ ) unterschiedlicher Ionenradien bzw. Valenzzustände entsteht ein verzerrtes Kristallgitter, was mit einer Sauerstoffunterstöchiometrie ( $\delta \neq 0$ ) einhergeht. Die allgemeine Schreibweise ändert sich daher zu  $A_{1-x}A'_x B_{1-y}B'_y O_{3-\delta}$ . Allerdings eignen sich nicht alle Erdalkalien und Übergangsmetalle zur Substitution, da mit zunehmender Abweichung von  $t = 1$  Phasenübergänge zu erwarten sind. Ein Toleranzfaktor  $< 1$  führt demnach zu ungeordneten Strukturen des tetragonalen, orthorhombischen oder rhomboedrischen Kristallsystems. Bei Werten  $> 1$  kristallisiert das Mischoxid in der hexagonalen Perowskitstruktur. Allgemein gelten Perowskite mit einem Toleranzfaktor von  $0,8 < t < 1$  als stabil und verfügen über die höchsten Sauerstoffpermeationsraten (vgl. Abschnitt 2.2) [46]. Unterhalb von  $0,8$  tritt das Gitter des Korundtypes auf [49]. Die kubische Perowskitstruktur ist nur bei Temperaturen oberhalb  $750^\circ\text{C}$  stabil, darunter bilden sich bei Langzeitpermeationstests hexagonaler Perowskit und trigonale Mischoxide [51].

### 2.2.2. Sauerstoffionentransport durch Mischionenleiter (MIEC)

Keramische OTMs zeichnen sich durch ihre Fähigkeit aus, bei Temperaturen von 600-1000°C durchlässig für Sauerstoffionen zu sein, jedoch andere Gasspezies der Luft zurückzuhalten. Die spezielle mischleitende Eigenschaft perowskitischer Keramiken ermöglicht es Sauerstoffionen entlang von Sauerstoffleerstellen im Kristallgitter durch die gasdichte Membran zu transportieren, und gleichzeitig die resultierende Ladungsverschiebung durch einen entgegengesetzten Elektronenfluss auszugleichen. MIEC steht für *engl.* „Mixed Ionic and Electronic Conductor“ und umschreibt eine Gruppe von Materialien, die neben ihrer ionischen auch eine hohe elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Dies unterscheidet sie signifikant von anderen sauerstoffionleitenden Materialien wie z. B. Yttriumstabilisiertem Zirkonoxid (YSZ) oder Gadolinium-dotiertem Ceroxid ( $\text{Gd:CeO}_2$ ), welche aufgrund von Ladungspolarisation eine externe Abführung der elektrischen Ladung benötigen. Die Sauerstoffpermeation in MIEC wird angetrieben durch den Gradienten des chemische Potentials ( $\nabla\mu_{\text{O}_2}$ ) zwischen sauerstoffreicher und sauerstoffarmer Seite der Membran. Dieser kann mit dem Gradienten des Sauerstoffpartialdrucks ( $\nabla p_{\text{O}_2}$ ) über den Membranquerschnitt gleichgestellt werden. Sauerstoff wandert bei anliegendem  $\nabla p_{\text{O}_2}$  über Kristalldefekte von der sauerstoffreichen zur sauerstoffarmen Seite, wobei gilt:  $p'_{\text{O}_2} \gg p''_{\text{O}_2}$ . Die Vorgänge beim ionischen Sauerstofftransport über die Membran lassen sich vereinfacht anhand von Abb. 2.2 erklären.

Hierbei wird unterschieden zwischen der Diffusion **I V** von Sauerstoffmolekülen in der Gasphase, der Dissoziation/Rekombination der Moleküle beim Ein- **II** und Ausbau **IV** (Oberflächenaustausch), und dem Sauerstoffionentransport **III** (Volumendiffusion) über Defekte im Kristallgitter. Da die Sauerstoffdiffusion im Gasraum außerhalb der Membran keine Materialkenngröße ist, wird auf diese im Folgenden nicht weiter eingegangen und es werden nur der Oberflächenaustausch und die Volumendiffusion betrachtet. Der langsamste dieser Schritte limitiert dabei den gesamten Stofftransport, und damit die Permeationsrate ( $j_{\text{O}_2}$ ) über die Membran.

Die Defekt-Theorie bildet die Grundlage für den ionischen Transport von Sauerstoff durch das Membranmaterial. Alle Oxide enthalten natürliche intrinsische Defekte, wie Fehlordnungen in der Kristallstruktur. Durch Dotierung des Materials mit Fremd-atomen, können zusätzliche extrinsische Punktdefekte, wie Leerstellen (Schottky-Defekt) oder interstitielle Atome (Frenkel-Defekt), erzeugt werden [48]. Diese führen zu einer Gitterdiffusion der ionischen Ladungsträger (Kationen und Anionen), was im Falle von Sauerstoffleerstellen eine Mobilität der Sauerstoffionen über Fehlstellen im Kristallgitter

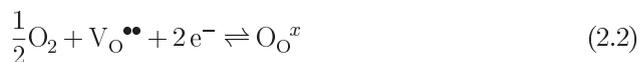


**Abb. 2.2** – Prinzip des Sauerstofftransports in perowskitischen Membranen.  $\mu_{O_2}$  ist das chemische Potential zwischen sauerstoffreicher (I) und sauerstoffärmer (V) Seite. Sauerstoffleerstellen ( $V_O^{\bullet\bullet}$ ) und Elektronen ( $e^-$ ) wandern im Kristallgitter (III) zur sauerstoffreichen Seite (nach Links) und in entgegengesetzter Richtung bewegen sich Sauerstoffionen auf Gitterplätzen ( $O_O^x$ ) und Elektronenlöcher ( $h^\bullet$ ).

ter ermöglicht. Daraus resultiert, dass mit Hilfe keramischer Membranen eine selektive Abtrennung von Sauerstoff aus der Luft gewährleistet werden kann.

### Oberflächenaustausch

Um Sauerstoff in das kristalline Gitter des Perowskits einbauen zu können, müssen zunächst die  $O_2$ -Moleküle zu Sauerstoffionen aufgetrennt (dissoziiert) werden. Dies erfolgt an der Grenzfläche zwischen dem Gasraum und dem Membranmaterial, der sogenannten „engl. Triple Phase Boundary (TPB)“. Durch das Aufbringen einer katalytischen Schicht auf die Membranoberfläche lässt sich die Dissoziation beschleunigen [52]. Der Übergang des Sauerstoffs von der Gasphase auf die Leerstellen im Kristallgitter wird allgemein mit der Kröger-Vink-Notation nach Gl. 2.2 bzw. Gl. 2.3 beschrieben [53].



Um ein Sauerstoffion ( $O^{2-}$ ) auf einen ungeladenen Sauerstoffgitterplatz ( $O_O^x$ ) einzubauen, werden neben einer Sauerstoffleerstelle ( $V_O^{\bullet\bullet}$ ) zwei freie, einfach geladene Elektronen

( $e^-$ ), benötigt. Bei der Diffusion von  $O_O^x$  hin zur sauerstoffarmen Seite ( $p''_{O_2}$ ) müssen zum Ladungsausgleich  $e^-$  in entgegengesetzter Richtung transportiert werden. Die  $e^-$  stehen im Gleichgewicht mit einer entsprechenden Anzahl positiv geladener Elektronenlöcher ( $h^\bullet$ ), welche auch Defektelektronen genannt werden.

Um die Vorgänge an der Grenzfläche zwischen Gasphase und Feststoff genauer zu beschreiben, werden zusätzlich folgende Gleichgewichtsbeziehungen in Betracht gezogen:



Hierbei beschreibt Gl. 2.4 die Adsorption (ads) von molekularem Sauerstoff an der Membranoberfläche. Gl. 2.5 gibt die Dissoziation der Sauerstoffmoleküle wieder und Gl. 2.6 den Einbau des Sauerstoffs in das perowskitische Kristallgitter.

Der Sauerstofffluss (Permeationsrate  $j_{O_2}$ ) über die Gas-Festkörper Grenzfläche ergibt sich – bei Oberflächenaustauschdominiertem Transport – im Gleichgewicht über die Onsager-Beziehung nach Gl. 2.7 [54]:

$$j_{O_2} = -j_{ex}^O \frac{\Delta\mu_{O_2}^{int}}{RT} \quad (2.7)$$

Mit der Oberflächenaustauschrate für Sauerstoff im Gleichgewicht ( $j_{ex}^O$ ), der chemischen Potentialdifferenz ( $\Delta\mu_{O_2}^{int}$ ) an der Gas-Festkörper Grenze, sowie der allgemeinen Gaskonstante  $R$  und der Temperatur  $T$ . Die Oberflächenaustauschrate  $j_{ex}^O$  lässt sich über Gl. 2.8 ermitteln, wobei der Oberflächenaustauschkoeffizient  $k_s$  durch isotopenmarkierte  $^{18}O/^{16}O$ -Austauschmessungen bestimmt wird. Zusammen mit der Gleichgewichtskonzentration  $c_O$  ergibt sich:

$$j_{ex}^O = \frac{1}{4} k_s c_O \quad (2.8)$$

Bei der Betrachtung von ausreichend dicken Membranen, ergibt sich für den Einfluss des Oberflächenaustausches nur eine untergeordnete Bedeutung, während die Kinetik der Volumendiffusion im „Bulk-Material“ dominiert. Es ist zu erwarten, dass  $j_{O_2}$  mit Verringerung der Membrandicke  $L$  nach der Wagner-Theorie (Gl. 2.20) zunimmt. Jedoch ist eine endlose Steigerung nicht möglich, da unterhalb einer bestimmten Dicke der Oberflächenaustausch limitierend für die Transportrate wird. Bei dieser, von Bouwmeester et al. [54] eingeführten charakteristische Membrandicke  $L_c$ , wird der Fluss gleichermaßen durch beide Transportvorgänge dominiert.  $L_c$  stellt damit eine materialspezifische

Kenngröße zur Charakterisierung von Membranmaterialien dar. Sie ist definiert als:

$$L_c = \frac{D_s}{k_s} \quad , \quad (2.9)$$

mit  $k_s$  und dem Selbstdiffusionskoeffizienten  $D_s$ . Für  $L \gg L_c$  bestimmt lediglich die Transportrate im Festkörper (Volumendiffusion) den Sauerstofffluss über die Membran.

### Volumendiffusion

Bei anliegendem Partialdruckgefälle findet nach dem Einbau in das perowskitische Kristallgitter eine Diffusion der Sauerstoffionen über Leerstellen in Richtung des fallenden chemischen Potentialgradienten für Sauerstoff ( $\mu_{O_2}$ ) statt. Wie bereits zuvor beschreiben setzt sich die Diffusion im Festkörper aus dem Transport von ionischen Ladungsträgern und dem dazu entgegen gerichteten elektrischen Ladungstransport zusammen. Die entsprechenden Teilleitfähigkeiten der jeweiligen Ladungsträger  $\sigma_i$  werden als  $\sigma_{ion}$  und  $\sigma_{el}$  bezeichnet.

Der Fluss der einzelnen Ladungsträger  $i$  durch das Oxid ist nach Gl. 2.10 definiert [55]:

$$j_i = -\frac{\sigma_i}{z_i^2 F^2} \nabla \eta_i \quad . \quad (2.10)$$

Dabei steht  $\eta_i$  für das jeweilige elektrochemische Potential bzw. dessen Differential für die Triebkraft des Ladungsträgerflusses,  $z_i$  für die Ladungszahl und  $F$  für die Faraday-Konstante. Bei der Betrachtung des Transports von Sauerstoffionen ( $j_{O^{2-}}$ ) bzw. den entgegen gerichteten Elektronenfluss ( $j_{e^-}$ ) ergeben sich:

$$j_{O^{2-}} = -\frac{\sigma_{O^{2-}}}{4F^2} \nabla \eta_{O^{2-}} \quad \text{bzw.} \quad j_{e^-} = -\frac{\sigma_{e^-}}{F^2} \nabla \eta_{e^-} \quad . \quad (2.11)$$

Der Gradient des elektrochemischen Potentials ( $\nabla \eta_i$ ) ergibt sich aus dem Gradienten des elektrischen Potentials ( $\nabla \phi$ ) und dem Gradienten des chemischen Potentials ( $\nabla \mu_i$ ) nach:

$$\nabla \eta_i = z_i F \nabla \phi + \nabla \mu_i \quad . \quad (2.12)$$

Die Flüsse der ionischen und elektrischen Defekte sind gekoppelt, was auch als dynamische Ladungsneutralität (Gl. 2.13) bezeichnet wird.

$$2j_{V\bullet\bullet} = j_{e^-} - j_{h\bullet} \quad (2.13)$$

Durch die Kombination von Gl. 2.13 mit Gl. 2.11 und Gl. 2.12 lässt sich der elektrische Potentialgradient eliminieren und der Sauerstoffionenfluss als reine Funktion des chemischen Potentialgradienten ausdrücken. Unter Gleichgewichtsbedingungen können die Potentialgradienten der einzelnen Spezies wie folgt dargestellt werden:

$$\frac{1}{2}\nabla\mu_{O_2} + \nabla\mu_{V_{O^{\bullet\bullet}}} + 2\nabla\mu_{e^-} = 0 \quad (2.14)$$

$$\nabla\mu_{h^{\bullet}} + \nabla\mu_{e^-} = 0 \quad , \quad (2.15)$$

mit  $\mu_{V_{O^{\bullet\bullet}}}$  als chemischem Potential der Sauerstoffleerstellen sowie  $\mu_{e^-}$  und  $\mu_{h^{\bullet}}$  als chemisches Potential der Elektronen bzw. Elektronenlöcher. Der Sauerstofffluss ist - unter Berücksichtigung der Massenbilanz - abhängig vom entgegengesetzten Fluss der Sauerstoffleerstellen.

$$j_{O_2} = -\frac{1}{2}j_{V_{O^{\bullet\bullet}}} \quad (2.16)$$

Zusammen mit Gl. 2.11–Gl. 2.16 kann der Sauerstofffluss entlang des Membranquerschnitts wie folgt beschrieben werden:

$$j_{O_2} = \frac{1}{4^2F^2} \left[ \frac{(\sigma_{e^-} + \sigma_{h^{\bullet}})\sigma_{V_{O^{\bullet\bullet}}}}{(\sigma_{e^-} + \sigma_{h^{\bullet}}) + \sigma_{V_{O^{\bullet\bullet}}}} \right] \nabla\mu_{O_2} \quad , \quad (2.17)$$

bzw. in zusammengefasster Form mit  $\sigma_{ion} = \sigma_{V_{O^{\bullet\bullet}}}$  und  $\sigma_{el} = \sigma_{e^-} + \sigma_{h^{\bullet}}$  nach

$$j_{O_2} = \frac{1}{4^2F^2} \frac{\sigma_{el}\sigma_{ion}}{\sigma_{el} + \sigma_{ion}} \nabla\mu_{O_2} \quad . \quad (2.18)$$

Integriert man Gl. 2.18 über die Membrandicke  $L$  und setzt die Beziehung

$$\nabla\mu_{O_2} = \frac{\partial RT \ln P_{O_2}}{\partial x} \quad (2.19)$$

ein ( $x =$  Ortskoordinate), ergibt sich die **Wagner-Gleichung** in ihrer bekannten Form [56]:

$$j_{O_2} = -\frac{RT}{16F^2L} \int_{\ln p'_{O_2}}^{\ln p''_{O_2}} \frac{\sigma_{el}\sigma_{ion}}{\sigma_{el} + \sigma_{ion}} d \ln p_{O_2} \quad . \quad (2.20)$$

Nach der Nernst-Einstein Beziehung ist die ionische Leitfähigkeit  $\sigma_{ion}$  in Perowskiten

entsprechend nach Gl. 2.21 definiert als

$$\sigma_{ion} = \frac{4F^2 c_{V_{\bullet\bullet}} D_V}{RTV_m} \quad , \quad (2.21)$$

mit dem Fehlstellendiffusionskoeffizienten ( $D_V$ ), der Sauerstofffehlstellenkonzentration ( $c_{V_{\bullet\bullet}}$ ), sowie dem molaren Volumen des Perowskits ( $V_m$ ). Unter der Annahme, dass in Perowskiten die ionische Leitfähigkeit sehr viel geringer als die elektrische Leitfähigkeit ist ( $\sigma_{ion} \ll \sigma_{el}$ ), lässt sich Gl. 2.20 weiter vereinfachen zu

$$j_{O_2} = -\frac{RT}{16F^2 L} \int_{\ln p'_{O_2}}^{\ln p''_{O_2}} \sigma_{ion} d \ln p_{O_2} \quad . \quad (2.22)$$

Diese Gl. 2.22 stellt die Kernformel für die Berechnung der Sauerstoffpermeation über ionischen Transport in Abhängigkeit eines Sauerstoffpartialdruckgradienten dar.

### 2.2.3. Aufbau und Funktionsweise von Dual-Phase Membranen

Die sogenannten „Dual-Phase“ Membranen unterscheiden sich von den perowskitischen Membranen dahingehend, dass sie aus zwei Phasen bestehen, welche beide unterschiedliche Eigenschaften und Funktionen für den Stofftransport aufweisen. Die Membranen in dieser Arbeit sind aus einer Kombination von Gd-dotiertem Ceroxid (CGO) und Eisen-Cobalt-Oxid (FCO) in einem variablem Mengenverhältnis zusammengesetzt. Das CGO weist mit seiner fluoritischen Kristallstruktur eine ausreichend hohe ionische Leitfähigkeiten auf, während das FCO ein ausgezeichneter elektrischer Leiter ist. Beide verfügen jeweils nur über ionische oder elektrische Leitfähigkeit, was beide für einen kontinuierlichen Sauerstofftransport über eine Membran unabdingbar macht. Abb. 2.3 zeigt schematisch den Aufbau einer Dual-Phase Membran sowie die Vorgänge beim Transport von Sauerstoffionen und Elektronen an der 3-Phasen Grenze (TPB) im Material.  $O^{2-}$ -Ionen wandern dabei über ein perkolierendes Netzwerk aus CGO-Körnern durch den Feststoff, während die Elektronen über die elektrisch leitfähige FCO-Phase transportiert werden. Aufgrund der begrenzten Anzahl an TPBs, den Punkten an denen CGO, FCO und Luft aneinander Grenzen, ist die Sauerstoff-Dissoziation durch den Oberflächenaustausch limitiert (vgl. 2.2.2). Durch die Beschichtung der Probenoberflächen mit einem perowskitischen MIEC-Material, beispielsweise mit LSCF, kann die Aufnahme von Sauerstoff in den Feststoff beschleunigt, und damit die Permeationsrate gesteigert

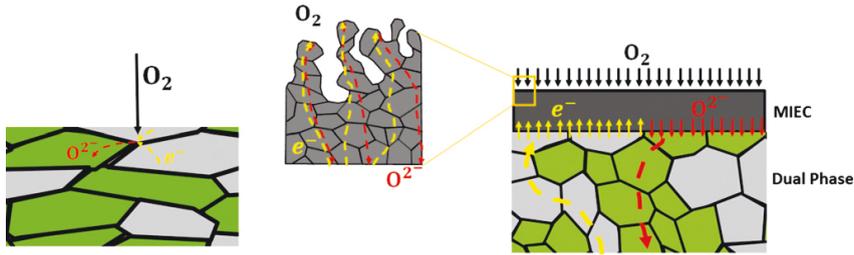


Fig. 8. Schematic diagram of transport of ions and electrons via Triple Phase Boundary (TPB).

Abb. 2.3. – Schematische Darstellung des Ionen- und Elektronentransportes über 3-Phasen Grenzen in keramischen Dual-Phase Membranen. Zur Beschleunigung des Sauerstoffaustausches zwischen Gasphase und Festkörper können die Membranen an der Oberfläche mit einem perovskitischen Mischleiter (MIEC) beschichtet werden; aus [42].

Table II. Comparison of Dual-Phase Membranes in Terms of Their Oxygen Permeation Flux for Dense Disk Shaped Membranes

Membrane composition	Thickness (mm)	Operating Temperature (°C)	Oxygen Flux (mL/min/cm <sup>2</sup> )	Active layer	Reference
Ce <sub>0.8</sub> Sm <sub>0.2</sub> O <sub>1.9</sub> -Sm <sub>0.6</sub> Ca <sub>0.4</sub> CoO <sub>3</sub>	0.5	900	0.14	Yes	[30]
Ce <sub>0.8</sub> Sm <sub>0.2</sub> O <sub>1.9</sub> Sm <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.5</sub> Co <sub>0.3</sub>	0.5	900	0.12	Yes	[31]
Ce <sub>0.8</sub> Tb <sub>0.2</sub> O <sub>1.9</sub> Ni <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.8</sub> O <sub>4</sub>	0.68	1000	0.17	Yes	[16]
Ce <sub>0.9</sub> Gd <sub>0.1</sub> O <sub>2-δ</sub> -La <sub>0.6</sub> Si <sub>0.4</sub> Co <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.8</sub> O <sub>3-δ</sub>	1	850	0.1	Yes	[32]
Ce <sub>0.9</sub> Gd <sub>0.1</sub> O <sub>2-δ</sub> -NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.5	900	0.11	No	[33]
Ce <sub>0.8</sub> Gd <sub>0.2</sub> O <sub>2-δ</sub> -FeCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1	850	0.11	Yes	This work

## 2.3. Degradationsmechanismen an Perowskiten

Eq. (1) can be written in the following form under the operating conditions, for example, when used as a membrane module in a coal power plant, OTMs are exposed to a variety of aggressive media such as CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, and sulfur dioxide (SO<sub>x</sub>) as well as other contaminants in the form of sulfates and carbonates. These contaminants can cause irreversible changes in the material.

$$\text{permeance} = \frac{J_{O_2}}{p_{O_2}} \approx \frac{D}{L} \approx \frac{D}{L} \approx \frac{D}{L} \quad (3)$$

The permeance of the sintered CGO-FCO pellet polished to a thickness of 1 mm is shown in Fig. 7 as a function of temperature between 700°C and 1000°C. The change in activation energy is 50 kJ/mol and 90 kJ/mol at the process in the limiting transport process. The activation energy at high temperature (1000°C) is 850 kJ/mol, indicating that it can be attributed to the bulk transport, therefore, to the ionic conductivity of CGO, supporting the assumption that this is the major rate-limiting step in the oxygen transport at high temperatures (850°C–650°C), however, the activation energy is much higher, i.e., 140 kJ/mol, indicating rate limitations is due to slow surface exchange kinetics.

In order to confirm the rate-limiting process explained above, the permeation of a standard LSCF porous membrane with porous LSCF activation layers of ~10 μm thickness on both sides of the membrane was measured. In this case, the activation energy is 36 kJ/mol, indicating that the rate-limiting process is not completely limited by bulk diffusion, but surface exchange kinetics. Kinetic studies show that the overall transport process. Compared to a standard LSCF pellet of the same thickness, the permeance of the activated dual-phase membrane is higher at temperatures below 850°C due to the much lower activation energy. Considering the high permeance rate obtained by using the supported LSCF membranes,<sup>23,24</sup> the severe surface exchange limitation is overcome by extending the Triple Phase Boundaries (TPB) in the membrane's microstructure as shown in Fig. 8. The active layer coated CGO-FCO shows comparable oxygen permeation flux to the literature data of different dual-phase membranes as shown in Table II. Though these data has been collected under different experimental conditions and/or varying membrane parameters, the results can be compared for performance oriented study of the membranes.

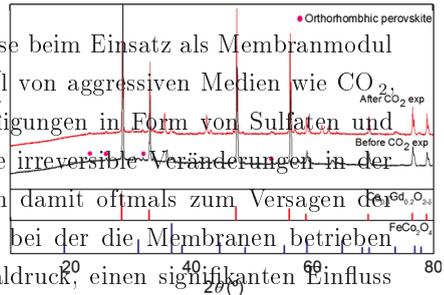


Fig. 9. XRD patterns of Orthorhombic perovskite before and after CO<sub>2</sub> exposure at 850°C for 24 h.

Der elektrochemische Gradient, welcher auf den Gitterfehlstellen bildet, führt ebenso zu einer Diffusion der Kationen, wodurch die gewünschten Eigenschaften des Materials verändert werden. Man unterscheidet dabei drei

$$\frac{1}{2} O_2 + V_O \rightleftharpoons O_O + \frac{1}{2} O_2 \quad (4)$$

where  $V_O$ ,  $h$  and  $O_O$  are oxygen vacancy, electron hole, and lattice oxygen ion, respectively.<sup>14</sup> For dual-phase membrane comprising of an ionic conductor and an electronic conductor, these reactions can only occur at the TPB, i.e., the interface of oxygen containing gas phase, oxygen vacancy containing ionic conductor, and electron hole containing electronic conductor. Thus, the oxygen transport performance of these membranes can be improved by extending the TPB. In a dual-phase membrane, the lengths of TPB are prolonged by improving the homogeneity of the two phases and/or decreasing the grain size. However, the most effective method is to apply a coating of a mixed ionic-electronic conducting porous activation layer on the surfaces of the membranes<sup>25,26</sup> (see Fig. 8). Hence, the surface limitation was minimized after both sides of membranes had been coated with LSCF porous layers. It is clear that the oxygen activation layer on the membrane surface allows the overall surface exchange area to be increased. Thus, LSCF proves to be an effective catalyst to eliminate the limitation of surface exchange<sup>27</sup> based on its well-known performance as SOFC cathode.<sup>25</sup> But, due its degradation stability in harsh environments, stable active layer will be chosen for investigation

Mit der Degradation dieser Materialien ist – neben ihrer mechanischen Stabilität – meist ein Rückgang ihrer funktionalen Eigenschaft als Sauerstofftransportmembran verbunden. Daher gilt der Fokus aktueller wissenschaftlicher Bemühungen der detaillierten Untersuchung und Interpretation der Korrosionsvorgänge, sowie der thermochemischen Stabilität potentieller Membranmaterialien wie BSCF, LSCF oder CGO:FCO.

### 2.3.1. Temperaturstabilität und Phasenumwandlungen in Perowskiten

Perowskite der Zusammensetzung  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$  zeigen eine Instabilität der kubischen Phase bei Temperaturen zwischen 700–850 °C. Im Feststoff geht die Umwandlung der zunächst einphasigen kubischen Perowskitstruktur in eine Mischphase aus hexagonaler (*h*), kubischer (*c*) und anderen nicht-kubischen Phasen nach den Erkenntnissen zahlreicher Studien von den Korngrenzen innerhalb der gesinterten Keramiken aus. Diese Degradation des Materials wurde in der Literatur anhand von XRD-Analysen [58–60], Verschlechterung der elektrischen Leitfähigkeit [60] und der gemessenen Sauerstoffpermeation [45, 61, 62], sowie durch Untersuchungen mit dem Transmissionselektronenmikroskop [59, 61, 63, 64] nachgewiesen. Als Zersetzungsprodukte der kubischen Phase bei Temperaturen < 850 °C entstehen hexagonales  $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ , komplexe lamellare  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5-\delta}$ -Oxide sowie  $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{O}$  [61]. Die *c* → *h* Phasenumwandlung verläuft jedoch vollständig reversibel, sodass sich bei einer Steigerung der Betriebstemperatur auf über 850 °C die hexagonale Phase wieder zersetzt und nur noch die Kubische vorzufinden ist [60]. Shao et al. [45] haben gezeigt, dass der verringerte Sauerstofffluss einer BSCF Membran bei 750 °C durch Erhöhen der Temperatur vollständig wiederhergestellt werden kann.

### 2.3.2. Degradation durch CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, Karbonate und Alkalisulfate

Zahlreiche Studien haben gezeigt, dass Perowskite unter dem Einfluss von kraftwerksrelevanten Umgebungsbedingungen unterschiedlich starke Degrada-tionserscheinungen aufweisen. Insbesondere solche der Zusammensetzung  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  weisen eine ausgewiesene Instabilität in Bezug auf CO<sub>2</sub> und Wasserdampf auf. Yan et al. [65] haben mit Hilfe von Desorptionsmessungen gezeigt, dass  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF5582) bei höheren Temperaturen (400–700 °C) CO<sub>2</sub> an der Oberfläche adsorbiert und entsprechende Mischkarbonate wie z.B. (Sr,Ba)CO<sub>3</sub> ausgebildet werden. Weiterhin geht daraus hervor, dass dieser Effekt durch Wasserdampf und fehlenden Sauerstoff in der CO<sub>2</sub> Atmosphä-

re verstärkt wird. Song et al. [66] haben anhand von  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  Austauschmessungen an BSCF5582 nachgewiesen, dass der Oberflächenaustausch für Sauerstoff durch den Einfluss von  $\text{CO}_2$  vermindert wird. In einem Temperaturbereich von 350–500 °C verringert sich demzufolge  $k_s$  unter dem Einfluss von 20%  $\text{CO}_2$  im Sweep um bis zu 98%, was jedoch durch Erhöhung der Prozesstemperatur auf über 850 °C teilweise reversibel ist. Auch Waindich et al. [67] haben herausgefunden, dass Perowskite mit Ba auf der A-Seite unter dem Einfluss von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$  sowie in Kontakt mit Alkalisulfaten ( $\text{M}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{M}=\text{Na},\text{K}$ ) oder Natriumkarbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) deutliche Korrosionserscheinungen aufweisen. Insbesondere BSCF5582 zeigt bereits bei geringen Gehalten an  $\text{CO}_2$  (9% in synthetischer Luft) erste Anzeichen von Dekomposition, welche mit steigender Auslagerungstemperatur (600–800 °C) zunehmen. Die chemische Gesamtzusammensetzung bleibt zwar unverändert, es gibt jedoch in Folge der kinetischen Entmischung Anreicherungen von Eisen und Kobalt (Spinell), sowie Ba- und Sr-reicher Phasen. Außerdem bildet sich eine sehr charakteristische nadelförmige Struktur aus, deren genaue Phasenzusammensetzung aufgrund zu kleiner Kristallite nicht eindeutig bestimmt werden kann. Durch den Kontakt mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und einer Auslagerung in  $\text{CO}_2$ -reicher Atmosphäre (61 Vol.-%  $\text{CO}_2$ , 96 h) bei 800 °C wird die Degradation verstärkt und es lassen sich Barium-Strontium-Karbonate ( $(\text{Ba},\text{Sr})\text{CO}_3$ ) auf der Membranoberfläche nachweisen. Durch eine Beschichtung der Proben mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bzw.  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , sowie einer Auslagerung in befeuchteten,  $\text{CO}_2$ -reichen Atmosphären, wurden möglichst prozessnahe Betriebsbedingungen unter sogenannten „OXYCOAL-AC“-Bedingungen nachgestellt. Es wird angenommen, dass BSCF5582 – bedingt durch niedervalente  $\text{Ba}^{2+}$  und  $\text{Sr}^{2+}$  Ionen auf dem A-Gitterplatz und der damit einhergehenden hohe Zahl an Sauerstofffehlstellen – eine schlechte chemische Stabilität gegenüber  $\text{CO}_2$  aufweist. Vermutlich bilden sich daher thermodynamisch stabilere Verbindungen wie Barium/Strontium-Karbonate oder -Sulfate aus. Es gibt deutliche Anzeichen dafür, dass Wasserdampf die durch  $\text{CO}_2$  ausgelöste Degradation deutlich verstärkt und die Bildung von Carbonaten auf dem Material verstärkt [67].

Perowskite der Zusammensetzung  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$  hingegen weisen eine wesentlich geringere Anfälligkeit für Degradation auf. Zhao et al. [68] haben jedoch anhand von Desorptionmessungen an  $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF6428)-Kathoden eine Adsorption von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  bei Temperaturen < 680 °C festgestellt. Dabei wurde auch die Bildung von  $\text{SrCO}_3$  und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nach 40 h Auslagerung bei 600 °C in  $\text{CO}_2$ (5%)- $\text{H}_2\text{O}$ (2,81%)-He nachgewiesen.  $\text{H}_2\text{O}$  beschleunigt dabei die Reaktion von  $\text{CO}_2$  mit dem LSCF. Durch die Reaktion von LSCF mit dem Wasserdampf entsteht volatiles  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ , welches mit  $\text{CO}_2$  nach der Gleichung  $\text{Sr}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{SrCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  zu Strontiumkarbonat rea-

giert [68]. Die Karbonatbildung unterhalb von 680°C kann mit der hohen Aktivität von  $\text{Sr}^+$  im LSCF erklärt werden. Bei 750 °C ist LSCF thermodynamisch stabiler als  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  sodass sich keine Karbonate bilden.



# 3. Materialauswahl und experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die zur Untersuchung ausgewählten keramischen Membranmaterialien, deren Herstellung sowie die experimentellen Methoden zur Charakterisierung ihrer Eigenschaften vorgestellt. Beginnend mit der Auswahl und genauen Zusammensetzung der Membranmaterialien wird in Abschnitt 3.1 zunächst auf die Vorgehensweise bei der Herstellung der Membrantabletten eingegangen, sowie die für die Permeationsuntersuchungen ausgewählten Messparameter festgelegt. Im Abschnitt 3.2 erfolgt die Erklärung des Verfahrens zur experimentellen Bestimmung der Permeationsleistung an gasdichten Sauerstofftransportmembranen, und Abschnitt 3.3 erläutert die Funktionsweise der verwendeten Prüfstände und der Gasanalytik. Abschließend werden in Abschnitt 3.4 die analytischen Methoden zur Charakterisierung der Degradationsmechanismen an den getesteten Membranen vorgestellt.

## 3.1. Membranmaterialien

Die Anwendungsfelder fortschrittlicher Membrantechnologien zur Sauerstoffbereitstellung benötigen Ausgangsstoffe, welche einerseits eine hohe Permeationsleistung und gleichzeitig gute mechanische und chemische Stabilitäten aufweisen müssen. Die in dieser Arbeit untersuchten Werkstoffe sind auf der Grundlage ausgewählt worden, dass sie unter sauberen Versuchsbedingungen (kein  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$  oder andere Verunreinigungen) ausgezeichnete Sauerstofftransporteigenschaften besitzen. Ihre Stabilität wurde allerdings unter prozessnahen Einsatzbedingungen bisher kaum detailliert untersucht. An diesem Punkt knüpft die vorliegende Arbeit an, indem der Einfluss von Wasserdampf auf die chemische Langzeitstabilität und das Permeationsverhalten der Membranmaterialien genauer beleuchtet wird. Dazu sind zwei verschiedene Typen von Membranen ausgewählt worden, die aus unterschiedlichen Keramikwerkstoffen aufgebaut sind.

**Perowskitische Membranen:** Der erste Typus umfasst Membranen mit perowskitischer Struktur, zu denen unter anderem die Zusammensetzungen  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$  und  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$  zählen. Diese weisen vergleichsweise hohe Permeationsraten auf (Abschnitt 2.2) und sind in der Literatur unter trockenen Versuchsbedingungen bereits umfangreich untersucht und charakterisiert worden [69]. Durch ihre Mischleitfähigkeit (MIEC) kompensieren sie die beim Ionentransport entstehende Ladungsverschiebung durch den entgegengesetzten Elektronentransport. Die Zusammensetzungen  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF5582) und  $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF6428) werden mit unterschiedlichen Gehalten an Wasserdampf im Spülgas (Sweep) untersucht. Dabei werden sowohl der direkte Einfluss des Mediums Wasser als Spülgas auf die Permeationsleistung wie auch langfristige Degradationserscheinungen dokumentiert.

**Dual-Phase Membranen:** Bei der zweiten Art von Membranmaterialien handelt es sich um Dual-Phase Membranen, welche als Komposit aus zwei verschiedenen Phasen zusammengesetzt sind. Die Zusammensetzung  $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}-\text{FeCo}_2\text{O}_4$  (CGO:FCO) weist demnach eine gute ionische Leitfähigkeit im fluoritischen Cer-Gadolinium-Oxid und eine ausgezeichnete elektrische Leitfähigkeit im Eisen-Cobalt-Oxid auf. Die elektrische Ladungsverschiebung beim Sauerstofftransport wird somit ebenfalls ausgeglichen. Die untersuchten Membranen haben die Zusammensetzung CGO:FCO 60:40 (Gew.-%) und CGO:FCO 85:15 (Gew.-%). Die ionische Leitfähigkeit der perowskitischen CGO-Phase ( $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ ) liegt bei 800 °C bei einem Wert von  $6,5 \cdot 10^{-2} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  [43] (siehe Tbl. 2.1). Auch andere Quellen belegen die ionische Leitfähigkeit von CGO mit  $0,5-40 \cdot 10^{-2} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  [70].

#### 3.1.1. Membranaufbau und Herstellung

Die Membrantabletten werden in Zusammenarbeit mit dem IEK-1 (Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren) hergestellt. Dabei wird entweder Pulver mit verschiedenen Zusammensetzungen aus Oxiden synthetisiert (LSCF, CGO:FCO) oder es kommen kommerziell erhältliche Pulver (BSCF) zum Einsatz. Anschließend werden die Pulver abgewogen und in einer uniaxialen Handpresse in einem runden Presswerkzeug mit zwei Stempeln komprimiert. Daraufhin erfolgt die freie Sinterung unter Luft bei entsprechenden materialabhängigen Temperaturen und Sinterzeiten. In Tbl. 3.1 sind die Pulvermengen, Presskräfte sowie die Sintertemperaturen und -Zeiten für die jeweiligen Tabletten aufgelistet. Nach dem Sintern haben die Membrantabletten einen Durchmesser von etwa 16 mm. Die Membrandicke (d) und der Durchmesser ( $\phi$ ) sind abhängig

vom Presswerkzeug, der Menge an eingesetztem Pulver und der Schrumpfrate des Materials beim Sintern. Während des Sintervorganges schrumpfen die Tabletten, sodass

**Tbl. 3.1.** – Parameter für die Herstellung von Presstabletten.

Pulver	Ein- waage [g]	Press- werkzeug [ø]	Press- kraft [kN]	Halte- zeit [min]	Sinter- temp. [°C]	Sinter- zeit [h]
BSCF5582	1,6	20 mm	25	1,5	1000	12
	1	10 mm	15	2	1100	3
LSCF6428	1,6	20 mm	25	1,5	1200	5
	1	10 mm	15	2	1200	5
CGO:FCO8515	1,8	20 mm	10	1	1200	10

sowohl  $d$  als auch  $\varnothing$  geringer ausfallen als im Grünzustand der Presslinge. Nach dem Sintern wird noch die Sinterhaut mit Hilfe von SiC-Nassschleifpapier der Körnung P200<sup>1</sup> entfernt. Teilweise werden die Presslinge noch weiter poliert (bis P4000) um eine möglichst glatte Probenoberfläche zu erlangen. Dies ist insbesondere dann gefordert, wenn Degradationseffekte durch korrosive Medien beobachtet werden sollen, welche meist die Probenoberfläche aufrauen. Die Endkontur der Tabletten ( $d$  und  $\varnothing$ ) wird durch Schleifen und Polieren der Ränder und Oberflächen geformt. Dadurch werden alle dicht gesinterten „bulk-Membranen“ auf ein identisches Maß von  $\varnothing$  14,7 mm und  $d=$  1 mm präpariert.

Tbl. 3.2 fasst alle untersuchten Membranproben zusammen und gibt Auskunft über die Messbedingungen und Auslagerungszeiten im Membranprüfstand.

## 3.2. Versuchsaufbau und Bestimmung der Sauerstoffpermeation

Die Sauerstoffpermeation wird experimentell anhand der Überwachung der Konzentration an Sauerstoff im Sweepgas ermittelt. Dazu wird entweder ein Quadrupol Massenspektrometer (QMS) oder ein Gaschromatograph (GC) mit entsprechender Trennsäule verwendet (siehe Unterabschnitt 3.3.4 und 3.3.5). Der experimentelle Aufbau für die Permeationsmessungen beinhaltet als Kernstück einen Quarzglasrezipienten (Abb. 3.1). Dieser dient zum Einen der Fixierung der Membran in der heißen Zone eines Ofens, und zum Anderen der Abtrennung der beiden Gasräume zwischen Feed- und Sweepgas-

<sup>1</sup>Der Buchstabe P steht dabei für eine relativ harte Körnung und die Zahl gibt die Grobheit des Schleifpapiers an. Je größer die Zahl, desto feiner die Körnung.

**Tbl. 3.2.** – Übersicht der Proben Messbedingungen zu den untersuchten Membranen. Die Permeationsexperimente werden bei einer Temperatur von 900 °C durchgeführt. BSCF5582\_  $T_{Loop}$  ist eine 3-End Messung mit Vakuum auf der Permeatseite. Alle anderen Messungen wurden normal im 4-End<sup>a</sup> Betrieb mit Sweepgas gemessen.

Probe	Messmodus	$w$ [vol.-%]	Feed [ml/min]	Sweep [ml/min]	Wasser [g/min]	Kommentar
BSCF5582_ $T_{Loop}$	3-End $T_{Loop}$ <sup>b</sup>	-	250	-	-	1000-900-800-750-900 °C; 10 mbar
BSCF5582_ $V_{Sweep}$	Sweep	40-86	250	200	0,1-0,9	$\dot{V}_{gesamt}^{900^\circ C}$ steigt mit ↑ $w$
BSCF5582_ $W_{Loop}$	Loop	14-95	250	50-986	0,1-0,7	$\dot{V}_{gesamt}^{900^\circ C}$ wird konstant gehalten
BSCF5582 #1	384h	2,5	200	404,80	0,01	Reaktionen mit Quarzglas
BSCF5582 #2		80	200	83,04	0,27	
BSCF5582 #3	1032h	2,5	200	404,80	0,01	Neues Sweeprohr Korund
BSCF5582 #4		80	200	83,04	0,27	
BSCF5582 #5	500h	90	200	41,52	0,30	500 h nach Loop
LSCF6428 #1	528h	2,5		404,80	0,01	
LSCF6428 #5	312h	10		373,66	0,03	Nach 312h für 1224h trocknen
LSCF6428 #2	168h	80	200	83,04	0,27	Abbruch wegen N <sub>2</sub> -Leckage
LSCF6428 #3	288h	80		83,04	0,27	
LSCF6428 #4	Relaxation <sup>c</sup>	90		41,52	0,3	4h bei 90 Vol.-%, danach trocken
CGO:FCO85:15 #6	504h	75	200	103,79	0,25	
BSCF5582 #5	Loop	10-90	200	41,52-415,18	0,03-0,3	Wasseranteil $w$ wird zwischen 10-90 Vol.-% variiert
LSCF6428 #6						
CGO:FCO60:40 #2	Loop	10-90	200	41,52-415,18	0,03-0,3	Wasseranteil $w$ wird zwischen 10-90 Vol.-% variiert
CGO:FCO85:15 #5						

<sup>a</sup> 4-End Messung mit Feed, Sweep, Permeat und Retentat (vgl. Abb. 3.2)

<sup>b</sup> 3-End Messung mit Vakuum auf der Permeatseite, bei der die Temperatur variiert wird.

<sup>c</sup> Beim Relaxationsexperiment wird für eine gewisse Zeit mit Wasserdampf gespült und im Anschluss wieder trocken gemessen um die Reversibilität der Degradation zu untersuchen.

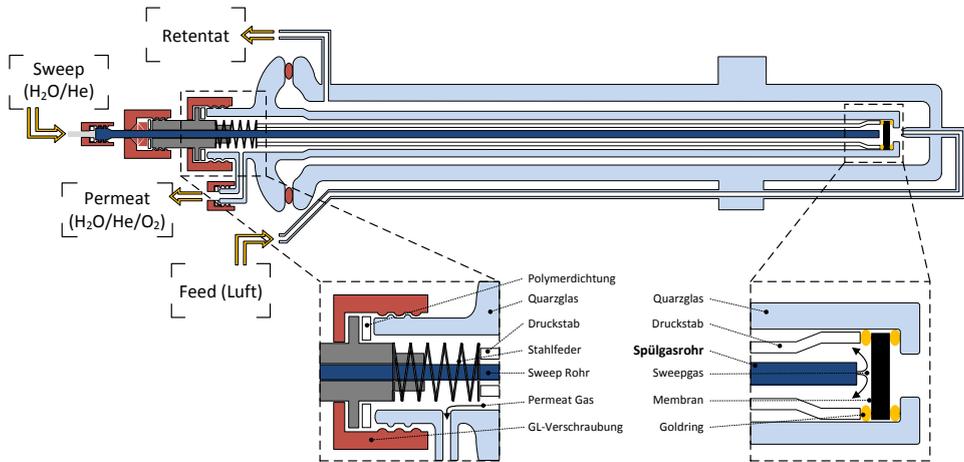


Abb. 3.1. – Quarzglasrezipient für Permeationsmessungen an keramischen Sauerstofftransportmembranen.

seite. Die Bezeichnungen der einzelnen Gasströme im 4-End Betrieb <sup>2</sup> ist Abb. 3.2 zu entnehmen. Im Röhrenofen wird der Rezipient zusammen mit der Membran auf eine Be-

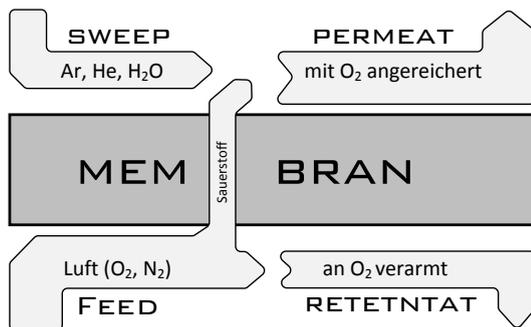


Abb. 3.2 – Vereinfachtes Prinzip der Permeation durch eine Sauerstofftransportmembran im 4-End Betrieb<sup>2</sup>.

triebstemperatur von 700-1000 °C gebracht, während auf der Vorderseite der Membran mit Luft (*Feed*) gespült und der Sauerstoff auf der Rückseite mit einem Spülgas (*Sweep*: Argon/Helium und evtl. Wasserdampf) abtransportiert wird. Die Mischung aus permeiertem Sauerstoff und Spülgas wird *Permeat* genannt. Die Membrantabletten sind im Rezipienten zwischen zwei Goldringe ( $\phi$  14,5 mm,  $d=1$  mm) eingespannt, auf die über

<sup>2</sup>Als 4-End Modus wird der Betriebsmodus bezeichnet, bei dem neben Feed, Retentat und Permeat ein zusätzliches Spülgas (Sweep) eingesetzt wird, um den Sauerstoff von der Membranoberfläche zu spülen.

eine Stahlfeder und einen Druckstab eine vertikale Kraft aufgebracht wird. Zwischen Stahlfeder und Druckstab können zusätzlich Teflonringe eingesetzt werden, um den Anpressdruck zu erhöhen. Bei  $T > 1000\text{ °C}$  erweichen die Goldringe und verschließen den Spalt zwischen der Glaswand und der Probe. Somit wird eine gasdichte Verbindung zwischen der Membran und dem Rezipienten geschaffen, sodass die beiden Gasräume getrennt und nur über die Membran miteinander verbunden sind.

## 3.3. Permeationsteststände

Für die Permeationsmessungen stehen am IEK-2 zwei Prüfstände zur Verfügung, mit denen verschiedene Betriebsbedingungen für den Einsatz von Gastrennmembranen simuliert werden können. Im Folgenden werden die beiden Teststände näher erläutert, sowie ihre Vor- und Nachteile aufgezeigt.

### 3.3.1. CO<sub>2</sub>-Membranprüfstand

Der erste Prüfstand (Abb. 3.3) ist mit einem vertikalen Ofen (Prüfer GmbH, Neuss, DE), einer komplexen Gasmischeinheit (Simatik-Steuerung, Siemens) sowie einem hochpräzisen Massenspektrometer (MS) (Pfeiffer Vacuum, Asslar, DE) für die Gasanalytik ausgestattet. In Unterabschnitt 3.3.4 wird die Funktionsweise des MS genauer beschrieben. Der Aufbau dieses Prüfstandes geht auf die Arbeit von Dominik Schlehuber [71] zurück, welcher die Anlage in Zusammenarbeit mit dem Zentralinstitut für Engineering, Elektronik und Analytik (ZEA-1) des Forschungszentrum Jülich entwickelt hat. Er wurde ursprünglich zur Messung von Membranen unter kraftwerksnahen Bedingungen mit CO<sub>2</sub>-haltigem Feed- oder Sweepgas entwickelt. Dabei kann das Permeationsverhalten von Membranen in drei unterschiedlichen Betriebsmodi untersucht werden:

- (a) 4-End Modus<sup>2</sup> – Argon oder Helium als Sweepgas
- (b) 3-End Modus<sup>3</sup> – Vakuum auf der Permeatseite
- (c) 4-End/Vapor Modus<sup>4</sup> – Wasserdampf im Sweepgas

An dieser Anlage können neben Argon oder Helium auch CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O zum Spülen der Membranen eingesetzt werden. Für die Erzeugung von Wasserdampf im Trägergasstrom

---

<sup>3</sup>Im 3-End Modus wird auf der Permeatseite ein Vakuum von bis zu 10 mbar angelegt, wodurch ein Sauerstoffpartialdruckgradient erzeugt wird.

<sup>4</sup>Im 4-End/Vapor Modus wird das Sweepgas teilweise durch Wasserdampf ersetzt.

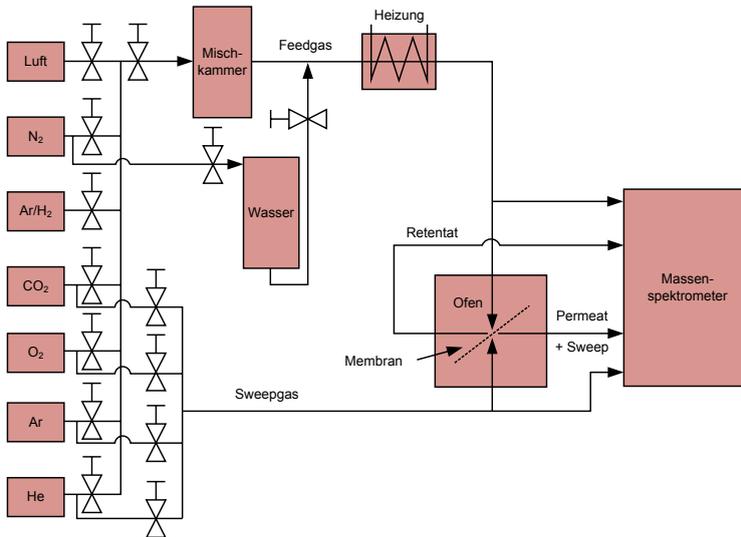


**Abb. 3.3** – Foto: CO<sub>2</sub>-Membranprüfstand zur Untersuchung des Permeationsverhaltens von OTMs.

(Ar/He) ist an dem Prüfstand ein CEM-Mischventil (Bronkhorst<sup>®</sup>-Nord, Kamen, D) verbaut, welches eine geregelte Dosierung und Zerstäubung von flüssigem Wasser in den Trägergasstrom gewährleistet. Die Verdampfung erfolgt im Anschluss in einer beheizten Rohrleitung, welche sich mit Hilfe von elektrischen Begleitheizungen auf  $T > 150^{\circ}\text{C}$  temperieren lässt. In Abb. 3.4 ist der Aufbau schematisch anhand eines Fließbildes dargestellt. Es zeigt die einzelnen Gasanschlüsse für Feed und Sweepgas mit den zugehörigen Massenflussreglern, den mit Wasser gefüllten Drucktank, die Mischkammer zur Homogenisierung der Gasmischungen, die Heizspirale zur Verdampfung des Wassers, den Ofen mit Glasrezipient und eingesetzter Membran, sowie die Anschlüsse an das MS. Es werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit außerdem einige Erweiterungen (beheizte Zuleitungen zum Glasrezipienten im Ofen sowie ein erweitertes Kondensatauffangsystem) vorgenommen. Die H<sub>2</sub>O-Konzentration im Sweepgas ist - bedingt durch den Messaufbau - begrenzt, weshalb insbesondere niedrige H<sub>2</sub>O-Konzentrationen von  $< 14$  Vol.-% mit diesem Aufbau (Regelbereich der Gas- und Flüssigkeitsregler) nicht realisiert werden können. Messungen mit geringeren H<sub>2</sub>O-Gehalten im Sweepgas werden daher an einem neu entwickelten Messaufbau durchgeführt, welcher im nachfolgenden Unterabschnitt 3.3.2 beschrieben ist.

### 3.3.2. H<sub>2</sub>O-Sweep Prüfstand im Vierrohrföfen

Um Permeationsmessungen mit Wasserdampf als Sweepgas über einen längeren Zeitraum durchführen zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein zusätzlicher Aufbau realisiert, mit dem der Wasserdampfgehalt sehr präzise und über einen weitreichenden Konzentrationsbereich eingestellt werden kann. Diese Anlage wird im folgenden Unter-



**Abb. 3.4.** – Fließbild des Permeationsprüfstandes zur Bestimmung der Sauerstoffpermeation an gasdichten Membranen; nach [71].

kapitel beschrieben sowie der schematische Aufbau in Abb. 3.6 dargestellt.

#### Ofensteuerung

Der horizontale 3-Zonen Ofen (THERMO STAR GmbH, Aachen, DE) verfügt über vier unabhängig regelbare Heizrohre, welche jeweils einen Glasrezipienten mit einer Membran aufnehmen können. Geregelt werden die Ofenrohre über Eurotherm<sup>®</sup>-Regler (Typ 2408) mit welchen die Membranen im Rezipienten mit 3-5 K/min bis zur gewünschten Prozesstemperatur von 900°C aufgeheizt werden. Um die Membranen durch thermische Spannungen nicht zu zerstören wird eine Heizrate von maximal 3 K/min eingestellt. Die exakte Temperatur wird zu Beginn einmalig in einem leeren Rezipienten gemessen und die Einstellungen der Heizelemente entsprechend angepasst um die gewünschte Temperatur zu realisieren. Auf eine externe Regelung über Probenthermoelemente bzw. eine kontinuierliche Messung der Proben temperatur musste aufgrund des Rezipientendesigns und der hohen Wasserdampfgehalte verzichtet werden. Die Programmierung der Eurotherm<sup>®</sup>-Regler erfolgt über eine LabVIEW<sup>®</sup> Benutzeroberfläche, auf welche im weiteren Kontext näher eingegangen wird.



**Abb. 3.5.** – Foto: Wasserdampf-Membranprüfstand mit zugehörigem Befeuchtungs- und Kondensatauffangsystem am Vierrohr-Ofen.

### Gas-/Wasserversorgung und Verdampfersysteme

Die Druckluftversorgung des Feedgases erfolgt über thermische Massenflussregler (*engl.* Mass Flow Controller (MFC)) des Typs *5850 TR* (BROOKS INSTRUMENTS, Dresden, DE), welche über den 4-Kanal Regler *WMR 4000* (WESTPHAL MESS- UND REGELTECHNIK VERTRIEBS GmbH, Ottobrunn, DE) angesprochen werden. Für die Experimente wird stets ein Feedgasstrom von  $400 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  eingestellt. Demgegenüber steht ein äquivalenter Volumenstrom an Sweepgas, womit ein Druckausgleich zwischen beiden Seiten der Membran herrscht und kein Überdruck entsteht. Durch kontinuierliches Spülen mit Luft (Feed) wird ein konstanter  $p'_{\text{O}_2}$  an der Membranoberfläche gewährleistet. Als Spülgas (Sweep) dient ein Gemisch aus Wasserdampf und Helium als Trägergas, mit dem die Rückseite der Membran umspült wird. Ein PE-Tank mit 25 Litern Fassungsvermögen dient als Vorratsbehälter für deionisiertes Wasser. Dieser ist über dünne Schläuche (1/16") aus Teflon (Poly-Tetra-Fluor-Ethylen (PTFE)) mit einer Mikrozahnringpumpe *mrz-4661* (HNP MIKROSYSTEME, Schwerin, DE) verbunden. Die Pumpe hat ein Verdrängungsvolumen ( $V_g$ ) von  $12 \mu\text{l}$  und fördert bei einer Antriebsdrehzahl  $n$  von  $3000 \text{ U/min}$  und einem volumetrischen Wirkungsgrad  $\eta_{\text{vol}}$  von 100% nach der Beziehung

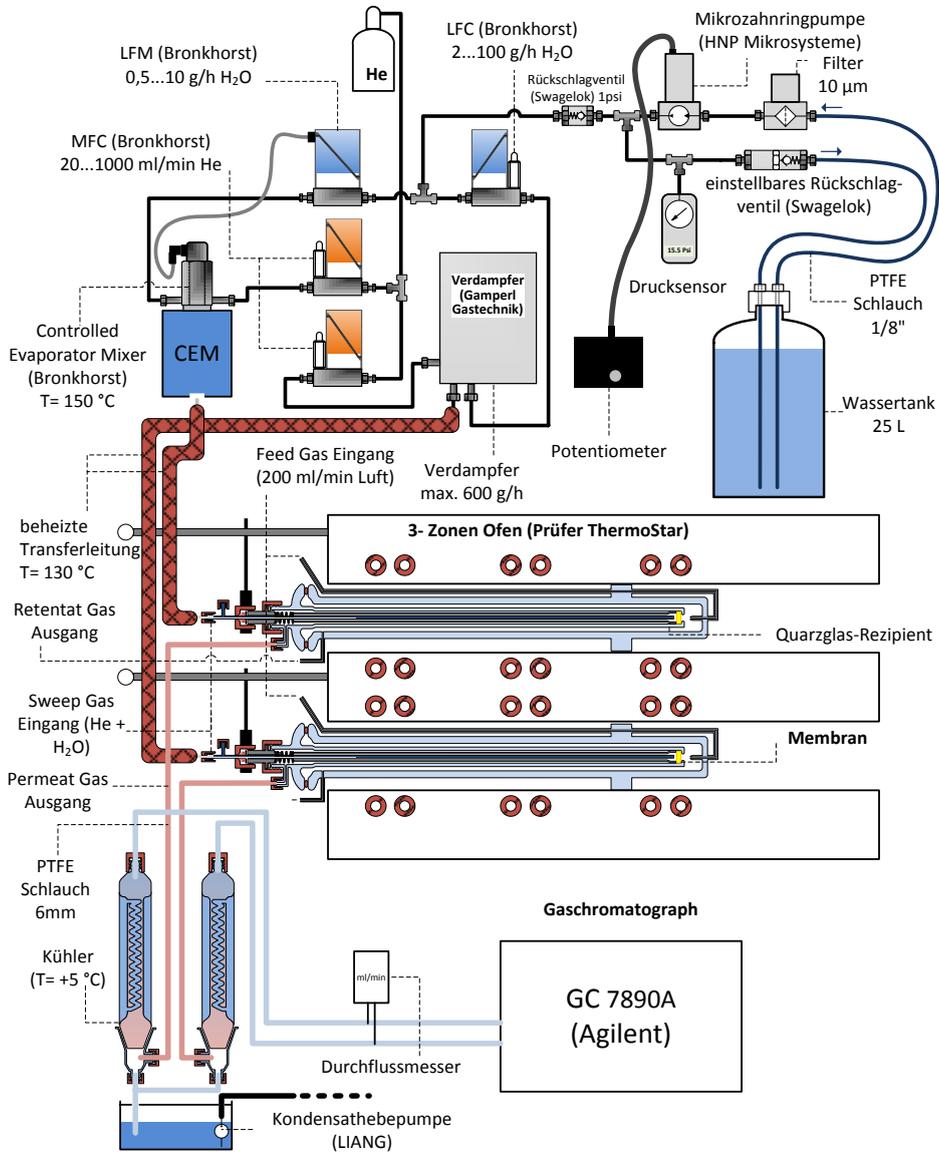
$$Q = \eta_{\text{vol}} \cdot V_g \cdot n \quad (3.1)$$

eine Fördermenge  $Q$  von etwa  $36 \text{ ml/min}$  bzw.  $2160 \text{ ml/h}$  Wasser aus dem PE-Behälter. Dabei baut sich im anliegenden Wasserkreislauf ein konstanter Vordruck auf, welcher mit Hilfe eines einstellbaren Rückschlagventils (SWAGELOK, Solon/Ohio, USA) sowie eines elektronischen Drucksensors *PE 3006* (IFM ELECTRONIC GmbH, Essen, DE) geregelt und überwacht werden kann. Der Druck auf den Flüssigkeitsreglern (*engl.* Liqui-Flow Controller (LFC)) vom Typ *HI-TEC LIQUI-FLOW® series L10* (BRONKHORST HIGH-TECH B.V., AK Ruurlo (NL)) ist über das Rückschlagventil auf 20 psi ( $\cong 1,38 \text{ bar}$ ) Überdruck eingestellt. Wasser und Trägergas (He) werden jeweils vor der Verdampferheizung gemischt, erhitzt und anschließend über beheizte Transferleitungen in den Glasrezipienten geleitet. Der Trägergasstrom wird über MFCs (BRONKHORST *EL-Flow®* series) geregelt. MFCs und LFCs sind über ein FLOWBUS®-System miteinander verbunden und können über eine serielle RS232-Schnittstelle mit dem PC angesprochen werden. Für die Verdampfung sind an der Anlage zwei verschiedene Komponenten in jeweils doppelter Ausführung verbaut. Der *engl.* Controlled Evaporation and Mixing (CEM)-Verdampfer der Firma BRONKHORST HIGH-TECH B.V., AK Ruurlo (NL) bietet ein Komplettsystem bestehend aus einem LFC für die Dosierung der zu verdampfenden Wassermenge, einem MFC zur Regelung des benötigten Trägergassstroms sowie einem Mischventil mit Verdampferinheit. Der Direktverdampfer Nr.1 von GAMPERL GASTECHNIK GmbH, Lenting (DE) bietet durch seine höhere elektrische Leistung des Verdampfers die Möglichkeit größere Wasserdampfgehalte einzustellen. Er wird ebenso wie der CEM über jeweils einen MFC und einen LFC mit Trägergas und Wasser versorgt.

Nach dem Glasrezipienten wird das zu analysierende Gasgemisch aus Helium, Wasserdampf, Sauerstoff und Stickstoff über Teflon-Schläuche in Intensivkühler aus Quarzglas geleitet, welche mit Hilfe eines Umwälzthermostaten des Typs F25 MC (JULABO GmbH, Seelbach, DE) auf  $5^\circ\text{C}$  gekühlt werden. Dabei kondensiert das Wasser in den Schläuchen und den Glaswänden des Kühlers und wird so dem Gasstrom entzogen. Das getrocknete Messgas (Permeat) wird im Kühler nach oben hin abgeleitet, und kann an dieser Stelle mit Hilfe einer Probenentnahmenadel in den GC gesaugt werden.

#### **Regler und Verdampfersteuerung**

Zur Steuerung der Regler wurde eine Benutzeroberfläche mit LabVIEW® (NATIONAL INSTRUMENTS CORPORATION, Austin/Texas, USA) programmiert. Diese ermöglicht die Auswahl vordefinierter Einstellungen für verschiedene Mischungen von Wasser und Helium. Zusätzlich lässt sich die Temperatur der CEM-Systeme steuern. Außerdem



**Abb. 3.6.** – Schematischer Aufbau des neuen Membranprüfstandes für Messungen der Sauerstoffpermeation durch dichte keramische Membranen mit Wasserdampf als Spülgas.

werden über die LabVIEW®-Steuerung auch die Eurotherm®-Regler der Ofensteuerung angesprochen. Die beiden Direktverdampfer werden über Eurotherm®-Regler im Steuergerät „Evaporator Controller R2“ auf 150°C beheizt. Die Wasser- und Trägergasversorgung erfolgt wie beim CEM über die Regler von Bronkhorst®. Mit den beiden CEM Systemen können Wasserdampfgehalte im Bereich von 1,0-50 Vol.-% äußerst präzise eingestellt werden. Der Direktverdampfer ermöglicht eine Regelung auf 10-90 Vol.-% Wasserdampfgehalt. Die Gas- und Flüssigkeitsströme sind so eingestellt, dass für jeden Arbeitspunkt ein konstanter Gesamtvolumenstrom  $\dot{V}_{ges,900^\circ C}$  vorherrscht. Die Berechnung der Wassergehalte ist im Anhang A (Abb. A.1) detailliert beschrieben.

#### Gasanalytik

Nach der Kondensation des Wasseranteils im Permeatstrom durch entsprechende Intensivkühler, lässt sich das Gasgemisch mit Hilfe eines GC in seine Bestandteile zerlegen und analysieren. Dabei werden die Konzentrationen (Vol.-%) an Sauerstoff und Stickstoff in Helium quantitativ ermittelt. Bei bekanntem Volumenstrom an Trägergas (*engl.* Carrier Gas (CG)) berechnet sich der Sauerstofffluss durch die Membran nach der im folgenden Unterabschnitt 3.3.3 beschriebenen Gl. 3.2. Die Funktionsweise des Massenspektrometers und des Gaschromatographen wird anschließend in Unterabschnitt 3.3.4 und Unterabschnitt 3.3.5 detailliert erläutert.

#### 3.3.3. Auswertung der Permeationsmessungen

Die in dieser Arbeit durchgeführten Permeationsmessungen werden stets mit trockenem Helium als Spülgas aufgeheizt. Während des Aufheizens und der Abdichtung der Membran zwischen den Goldringen werden die beiden Gasräume des Rezipienten jeweils mit Luft auf der Feed-Seite und Helium auf der Sweep-Seite gespült. Um weniger Spülgas zu verbrauchen, ist der Volumenstrom zu Beginn auf maximal 50 ml/min begrenzt. Die Dichtung erfolgt bei 1030°C für eine Dauer von mindestens 12 h. Zur Überprüfung der Gasdichtheit wird vor dem Beginn der Messung der Stickstoffgehalt im Permeat mit dem MS oder dem GC bestimmt. Erst wenn dieser um mehrere Größenordnungen kleiner als der Sauerstoffgehalt ist, wird die Membran mit 3 K/min auf die Prozesstemperatur von 900°C abgekühlt. Das Zuschalten des Wasserdampfes zum Spülgas erfolgt erst nach einer Reihe Messungen in trockenem Helium, um die Permeationsleistung der Membranen mit Werten aus der Literatur vergleichen zu können. Anschließend werden verschiedene Gehalte an Wasserdampf in Helium eingestellt, um den Einfluss des Dampfes auf das

Permeationsverhalten der Membranen zu ermitteln. Hierauf wird im Ergebnisteil (Kapitel 4) näher eingegangen. Der Sauerstofffluss  $j_{O_2}$  (Permeationsrate) [ $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ] durch die Membran berechnet sich anhand der gemessenen Konzentrationen an Sauerstoff ( $O_2$ ), Stickstoff ( $N_2$ ) und Trägergas (CG) nach Gleichung 3.2:

$$j_{O_2} = \frac{1}{A} \cdot \left( x_{O_2}^{perm} - \left( \frac{x_{O_2}^{feed}}{x_{N_2}^{feed}} \cdot x_{N_2}^{perm} \right) \right) \cdot \left( \frac{\dot{V}^{sweep}}{x_{CG}^{perm}} \right), \quad (3.2)$$

wobei  $x_i$  der Stoffmengenanteil der gemessene Gase  $i$  ist. *perm*, *feed* und *sweep* stehen dabei für den Gasstrom, in welchem die Konzentration gemessen wird (Permeat-, Feed- oder Sweepgas).  $A$  ist die aktive Membranfläche, welche nicht vom Goldring verdeckt wird. Sie ist durch den Messaufbau bedingt für alle Proben konstant und wird mit Gl. 3.3 auf  $A = 1,3273 \text{ cm}^2$  bestimmt.

$$A = \pi \cdot r^2 \quad (3.3)$$

$\dot{V}^{sweep}$  entspricht dem Volumenstrom an Sweepgas, mit dem der Sauerstoff von der Membranoberfläche abtransportiert und zur Gasanalyseeinheit geleitet wird. Durch die Division von  $\dot{V}^{sweep}$  durch den ermittelten Stoffmengenanteil an CG im Permeat ( $x_{CG}^{perm}$ ) lässt sich der theoretische Volumenstrom des Permeats ( $\dot{V}^{perm}$ ) berechnen. Um den Einfluss des Partialdruckgefälles  $\nabla p_{O_2}$  über die Membran rechnerisch zu unterdrücken, bietet es sich an die Permeanz  $P$  anstelle der Permeationsrate  $j_{O_2}$  anzugeben. Sie berechnet sich nach nach Gl. 3.4, mit dem Sauerstoffpartialdruck auf der Feedseite ( $p'_{O_2}$ ) und der Sweepseite ( $p''_{O_2}$ ).

$$P = \frac{j_{O_2}}{\ln \left( \frac{p'_{O_2}}{p''_{O_2}} \right)}. \quad (3.4)$$

### 3.3.4. Quantitative Gasanalyse mittels Massenspektrometrie

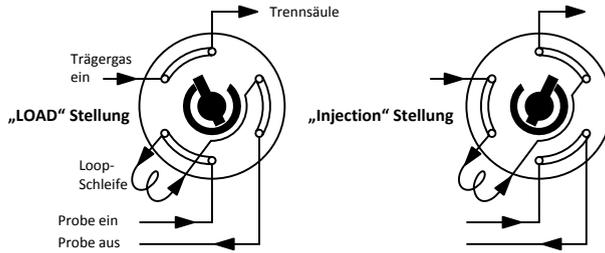
Für die Analyse der Gase im Hinblick auf die quantitative Bestimmung der Sauerstoffkonzentration im Permeat wird in Prüfstand (Unterabschnitt 3.3.1) ein Massenspektrometer (GSD 301 OmniStar™) der Firma Pfeiffer-Vacuum mit gasdichter Prisma™-Ionenquelle und einem Quadrupol-Messefilter (QMA 200) eingesetzt. Mit Hilfe eines Kalibriergases der Zusammensetzung  $N_2:O_2:Ar$  ( $\cong 0,5:5:94,5$  Vol.-%) wird vor jeder Messung des unbekanntes Probegases eine Kalibrierung des MS durchgeführt. Die Zuleitung und Auswahl der Proben- und Kalibriergase erfolgt über die zusätzliche Gasumschalteneinheit (GSS 300), an die bis zu sechs unterschiedliche Gase angeschlossen werden können. In Abb. 3.7 sind der Aufbau und die Verschaltung der einzelnen Komponenten schema-



der selektierten Ionen mit Hilfe eines elektrischen Faraday-Cup Detektors oder optional mit einem Sekundärelektronen-Vervielfacher (C-SEM). Die eintreffenden Ionen geben im Faraday-Cup ihre elektrische Ladung ab, sodass sich aus dem daraus resultierenden Strom im Elektrometer-Vorverstärker ein dem Ionenstrom proportionales Signal generieren lässt. Ist der Ionenstrom sehr klein ( $<1 \cdot 10^{-16} \text{A}$ ), kann er mit Hilfe eines SEM um einen Faktor von bis zu  $10^6$  Ampere verstärkt werden. Die Steuerung des Massenspektrometers und die Auswertung der aufgenommenen Ionenströme erfolgt über die mitgelieferte QuadStar<sup>TM</sup>-Software. Mit dieser lassen sich die Ionenströme ausgewählter Massen über die Zeit aufzeichnen und mit Hilfe geeigneter Kalibrierungsgase in quantitative Konzentrationsverhältnisse umrechnen. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen werden die Massen 14 und 28 für Stickstoff ( $\text{N}^+$ ,  $^{14}\text{N}_2^+$ ), 16 und 32 für Sauerstoff ( $\text{O}^+$ ,  $^{16}\text{O}_2^+$ ) sowie 20 und 40 für Argon ( $\text{Ar}^{++}$ ,  $\text{Ar}^+$ ) verwendet. Problematisch ist dabei die Masse 16, da hier die Gesamtintensität des Ionenstroms durch die Summe der Bruchstückionen von Sauerstoff, Kohlendioxid, Wasser und Kohlenmonoxid bestimmt wird. Es ist daher darauf zu achten, dass Überlagerungen auf den betroffenen Massen vermieden werden, oder durch entsprechende Kalibrierverfahren korrigiert werden. Die Bildung von Bruchstückionen kann auch durch Verringerung der Stoßenergie bei der Ionisierung vermieden werden [72].

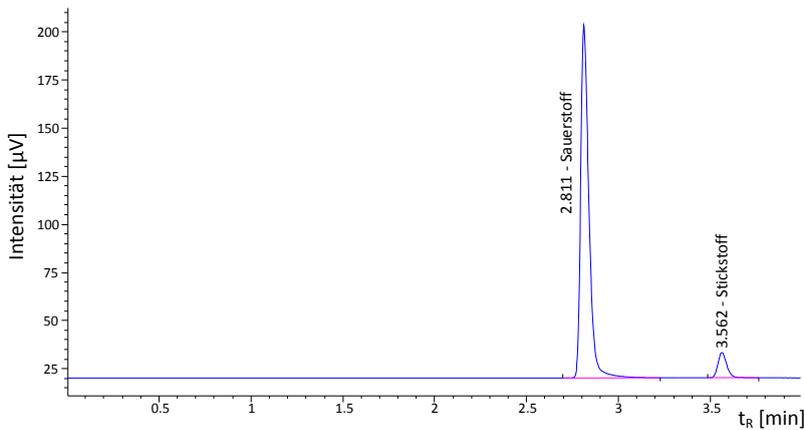
### 3.3.5. Quantitative Gasanalyse mittels Gaschromatographie

Der zweite Membranprüfstand (Unterabschnitt 3.3.2) verwendet zur Quantifizierung der im Permeat enthaltenen Konzentration an  $\text{O}_2$  und  $\text{N}_2$  einen Gaschromatographen. Die zu analysierende Gasprobe wird durch einen Loop-Filling-Manager LFM205 (Teuner-Analysentechnik GmbH, Mauern, DE) in die Säule des GC eingebracht. Der LFM baut dazu einen Unterdruck von 700 mbar auf und saugt über eine feine Nadel eine genau definierte Menge an Probengas in die Loopschleife des GC. Mit dem Starten der Messung wird ein Gaseinlassventil (Abb. 3.8) geschaltet, sodass das im Loop-Volumen enthaltene Probengas mit Hilfe des Trägergases in die Analysensäule transportiert wird. Die Analyse der Gasbestandteile erfolgt mit einem Agilent GC vom Typ 7890A, das mit einer „HP-Plot MoleSieve 5Å“-Trennsäule (30m x 0,32mm x 12,00mm, Agilent Technologies, Waldbronn, DE) ausgestattet ist. Die Steuerung des GC erfolgt über das Software-Tool ChemStation Rev. B.04.03 SP2 der Firma Agilent. Eine solche Säule eignet sich besonders gut zur schnellen Auftrennung von Permanentgasen wie Stickstoff, Sauerstoff, Helium und Argon oder auch Kohlenmonoxid. Da Argon und Sauerstoff ähnliche Retentionszeiten in der Säule aufweisen, wird als Trägergas Helium verwendet.



**Abb. 3.8.** – Stellpositionen des Gaseinlassventils zur Befüllung der Probenschleife am GC; links: Loop-Schleife wird mit Probengas befüllt; rechts: Gas wird in die Trennsäule gedrückt.

Der Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) am Ausgang der Trennsäule wird auf Helium eingestellt, sodass für das Trägergas kein Ausschlag im Signal erfolgt. Stickstoff und Sauerstoff hingegen erzeugen jeweils einen positiven Peak, welcher vom WLD aufgezeichnet und in einem Diagramm gegen die Zeit aufgetragen wird. Die beiden Gase werden durch Wechselwirkungen (z.B. Van-der-Vaals/H-Brücken) mit dem Säulenmaterial unterschiedlich lange zurückgehalten, sodass eine spezifische Retentionszeit ( $t_R$ ) entsteht. Eine Messung mit dem verwendeten Aufbau dauert jeweils 4 Minuten, wobei Sauerstoff nach  $\sim 2,8$  min und Stickstoff nach  $\sim 3,6$  min den Detektor erreicht.



**Abb. 3.9.** – Exemplarische Messung einer Gasprobe mit  $\text{O}_2$  und  $\text{N}_2$  in Helium; die Auftrennung der einzelnen Gasbestandteile erfolgt im Gaschromatographen mittels einer HP-Plot MoleSieve  $5\text{\AA}$  Trennsäule ( $30\text{ m} \times 0,32\text{ mm} \times 12,00\text{ mm}$ ); zur Quantifizierung werden die Peakflächen integriert und mit denen der Kalibriergase verglichen.

Bevor ein unbekanntes Probengas gemessen wird kann, muss das GC zunächst unter

Verwendung eines Prüfgases mit bekannter Zusammensetzung kalibriert werden. Dazu werden zwei Kalibriergase mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt zu Hilfe genommen. Diese werden von der Firma Linde® AG (Düsseldorf, DE) nach Anforderung in Prüfgasklasse 1 (max.  $\pm 2\%$  vom Sollwert) bereitgestellt. Ihre Zusammensetzung kann Tbl. 3.3 entnommen werden. Die Quantifizierung der Gasanteile im GC erfolgt über die

**Tbl. 3.3.** – Zusammensetzung der verwendeten Prüfgase zur Kalibrierung des GC.

Prüfgas	Beimengung	Sollwert [%]	Istwert [%]	Rel. Messunsicherheit [%]
1	Sauerstoff	0,500	0,503	$\pm 2$
	Stickstoff	0,500	0,501	$\pm 2$
	Helium	Rest		
2	Sauerstoff	5,00	5,03	$\pm 1$
	Stickstoff	0,500	0,497	$\pm 2$
	Helium	Rest		

Integration der Messpeaks. Mit Hilfe der Referenzdaten aus der Kalibrierung wird die Zusammensetzung (in Vol.-%) der unbekanntes Gasprobe ermittelt.

## 3.4. Analytische Methoden zur Materialcharakterisierung

### 3.4.1. Licht- und Elektronenmikroskopie mit EDXS

Die Untersuchung der mikrostrukturellen Veränderungen der Membranmaterialien, sowie der Beurteilung der thermochemischen Stabilität erfolgt anhand von Licht- und Elektronenmikroskopischen Bildern an Querschliffen. Dazu müssen die zuvor im Permeationsversuch ausgelagerten Proben zunächst materialographisch vorbereitet werden. Daraufhin lassen sich mikrostrukturelle Veränderungen an den Oberflächen der Membranmaterialien anhand von RE-Bildern und EDX-Aufnahmen sichtbar machen.

#### Materialgraphische Probenpräparation

Um Veränderungen an der Membran optisch sichtbar zu machen, bietet sich eine Querschnittanalyse der entsprechenden Bereiche an. Dazu muss die Membranprobe aufrecht

stehend in einer zylindrischen Form eingebettet werden. Als Einbettmittel wird ein Zweikomponenten Epoxidharz (Epoxy 2000, Cloeren Technology GmbH, DE), bestehend aus Harz und Härter im Verhältnis 100:48, verwendet. Um das viskose Einbettmittel ohne Lufteinschlüsse in alle Spalten und Hohlräume zu infiltrieren, werden die Proben teilweise in dem Vakuumimprägniergerät Poly'Vacc (Fa. PRESI-Métallographie, FR) eingebettet. Nach einer Aushärtezeit von ca. 48 h werden die Proben aus den Einbettformen herausgenommen und in mehreren Schleif- und Polierschritten bearbeitet, bis eine glatter und sauberer Schliff über den gesamten Membranquerschnitt entstanden ist. Im Nassschleifverfahren auf einer Schleif- und Poliermaschine SAPHIR 320 (ATM GmbH, Mammelzen, DE) erfolgt das Schleifen mit SiC-Papier in ansteigender Körnung. Der Schleifprozess beginnt mit einem groben Papier und wird im weiteren Verlauf zu immer feineren Körnungen (P600, P1200, P2000) gesteigert. Dabei werden die zylindrische Probe von Hand senkrecht auf die rotierende Schleifscheibe gepresst. Zwischen jedem Schleifschritt wird die Probenoberfläche zuerst mit Wasser und anschließend mit Alkohol abgespült. Im Anschluss an den Schleifprozess erfolgt das Polieren auf der automatischen Poliermaschine Minimet 1000 (Fa. Buehler, Illinois, USA) mit Diamantpasten (6  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$  und 1  $\mu\text{m}$ ) in Silica-Suspension sowie einer abschließenden Endpolitur mit reiner Silica-Suspension (MasterMet 2, 0,02 $\mu\text{m}$ , Buehler/ITW Test & Measurement GmbH, Düsseldorf, DE). Als Poliertuch wird für den groben Polierschritt (6  $\mu\text{m}$ ) ein perforiertes TexMet P Tuch (Buehler) verwendet, worauf jede Probe etwa 30 min poliert wird. Die feineren Polierschritte (6–3  $\mu\text{m}$ ) erfolgen dann auf einem weichen Baumwolltuch MD-Mol (Struers GmbH, Willich, DE) für jeweils etwa 20 min. Die abschließende Endpolitur wird auf dem Poliertuch MD-Chem (Struers) durchgeführt.

#### **Lichtmikroskopische Untersuchungen**

Zur ersten Beurteilung der im Permeationsversuch ausgelagerten Proben werden die Querschnitte zunächst mit dem Auflichtmikroskop AxioPlan 2 (Fa. Zeiss, Göttingen, DE) und dem Kamerasystem ProgRes<sup>®</sup> CF Scan (Fa. Jenoptik, Jena, DE) untersucht. Mit Hilfe der Computersoftware IMAGE ACCESS (Fa. Imagic, Glattbrugg, (CH)) werden Bilder von interessanten Bereichen der Probe aufgenommen. Mit Hilfe der Lichtmikroskopie können durch das Zusammensetzen einzelner Bildausschnitte Übersichtsaufnahmen über den gesamten Querschnitt einer Probe gemacht werden.

## Rasterelektronenmikroskopie

Die Mikrostrukturanalyse der Proben wird mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM) durchgeführt. Diese ermöglicht eine hochauflösende Abbildung der Probenoberflächen und Querschliffe in hoher Vergrößerung. Ebenso lassen sich Veränderungen der chemischen Zusammensetzung anhand von charakteristischen Röntgenlinien sichtbar machen. Für die Untersuchungen wird ein Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (FE-REM) vom Typ SUPRA 50 VR (Fa. Carl Zeiss Microscopy GmbH, Jena, DE) verwendet, welches mit einem Sekundär- und einem Rückstreuelektronendetektor, sowie einem energiedispersiven Röntgenspektrometer (EDXS) ausgestattet ist. In der Elektronenquelle (FE-Kathode) werden unter Vakuum freie Elektronen erzeugt und durch das Anlegen einer positiven Hochspannung ( $\leq 30$  keV) in Richtung der Probe beschleunigt. Durch fokussierende Elektronenoptiken wird mit Hilfe magnetischer Felder ein gebündelter Elektronenstrahl auf die Probenoberfläche geworfen und diese damit abgerastert.

**Bildgebende Verfahren** Die Primärelektronen (PE) des Elektronenstrahls können an der Probe entweder elastisch<sup>5</sup> oder unelastisch<sup>6</sup> gestreut werden. Die meisten Primärelektronen werden durch Interaktion mit den atomaren Elektronen unelastisch gestreut und verlieren dabei einen großen Teil ihrer kinetischen Energie. Die so entstehenden **Sekundärelektronen** (*engl.* Secondary Electrons (SE)) stammen aus den oberflächennahen Bereichen der Probe und haben eine Energie von nur wenigen Elektronenvolt (eV). Sie werden von einem seitlich angebrachten SE-Detektor eingefangen und erzeugen im Computer ein digitales Abbild der topographischen Probenoberfläche. Zum Detektor hin geneigte Flächen erscheinen im SE-Bild heller als vom Detektor abgewandte Flächen (Abschattungscontrast), da für diese die Wahrscheinlichkeit höher ist, dass die Elektronen im Detektor ankommen. Um das SE-Signal weiter zu verstärken wird meist am sogenannten Kollektor eine positive Spannung angelegt, welche die von der Oberfläche emittierten Sekundärelektronen anzieht und zum Detektor leitet. Herausstehende Kanten neigen im SE-Bild dazu „überlichtet“ zu werden (Kanteneffekt), da aus diesen Bereichen besonders viele Elektronen den Detektor erreichen. Im Fall der elastischen Streuung behalten die Elektronen ihre vergleichsweise hohe kinetische Energie (keV-Bereich) nach dem Streuvorgang bei. Elektronen, die in einem Winkel von mehr als  $90^\circ$  elastisch von der Probenoberfläche zurückgeworfen werden, bezeichnet man als

---

<sup>5</sup>Streuung der Primärelektronen an dem positiven elektrischen Feld der Atomkerne (ohne Energieverlust)

<sup>6</sup>Streuung an der Elektronenwolke der Atome, bei der ein Teil der primären Elektronenenergie an die Atome abgegeben wird

**Rückstreuelektronen** (*engl.* Backscattered Electrons (BSE)). Die Menge der von der Probe zurückgeworfenen Elektronen wird durch den Rückstreukoefizienten  $\eta$  bestimmt, welcher wiederum von der Primärenergie  $E_0$ , dem Probenmaterial und damit der Ordnungszahl  $Z$  und dem Einstrahlwinkel der PE abhängig ist. Schwerere Elemente mit höherer  $Z$  streuen daher stärker und erzeugen im Detektor ein helleres Signal als Bereiche mit leichteren Elementen. Somit lassen sich Materialunterschiede innerhalb einer Probe, meist am polierten Querschliff, anhand von Rückstreuelektronenbildern sichtbar machen.

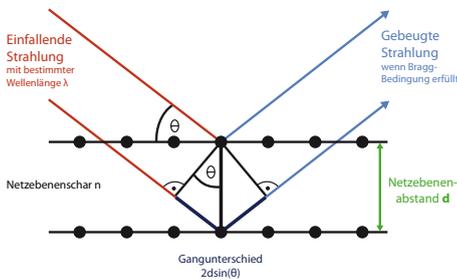
**Analytische Elektronenmikroskopie** Eine weit verbreitete Methode zur Identifikation und Darstellung verschiedener Elementverteilungen innerhalb einer Probe stellt die **Energiedispersive Röntgenspektroskopie** (*engl.* Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDXS)) dar. Unter Berücksichtigung gängiger Atommodelle, bewegen sich die Elektronen auf bestimmten Bahnen um den Atomkern (Bohr'sches Atommodell). Diesen Elektronenschalen kann jeweils ein bestimmtes Energieniveau zugeordnet werden, welches die Elektronen stabil auf ihrer Bahn hält. Beim Eintreffen des hochenergetischen Elektronenstrahls lassen sich eine Reihe von Emissionen, sowohl von der Probenoberfläche als auch aus dem darunter liegenden Volumen, beobachten. Neben den bereits erwähnten SE und BSE, entsteht beim Abbremsen des Elektronenstrahls an den Atomkernen zusätzlich Röntgenstrahlung mit einer hohen Energiebreite, welche auch als Bremsstrahlung bezeichnet wird. Darüber hinaus entstehen charakteristische Röntgenlinien, wenn Elektronen aus einer inneren Elektronenschale herausgeschlagen werden, und dadurch bedingt, Elektronen von höheren Energieniveaus auf niederenergetischere Schalen zurück fallen. Dabei geben sie ihren Überschuss an Energie in Form von Röntgenquanten ab. Der Energiegehalt der freigesetzten Röntgenstrahlung hängt davon ab, zwischen welchen Schalen die Übergänge stattfinden. Übergänge bei denen Elektronenlücken auf der inneren K-Schale aufgefüllt wird, werden pauschal als K-Übergang bezeichnet. Dem K wird ein griechischer Buchstabe ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) angehängt, welcher die Ausgangs-Schale des herabfallenden Elektrons bezeichnet. Ein Elektronenübergang auf eine Lücke in der L-Schale wird entsprechend mit dem Buchstaben L geführt. Über einen seitlich in der Probenkammer angebrachten EDX-Detektor kann die charakteristische Röntgenstrahlung energieaufgelöst erfasst und zur Identifikation bestimmter Elemente in den bestrahlten Bereichen verwendet werden. [73]

### 3.4.2. Röntgendiffraktometrie

Das Verfahren der Röntgenbeugung (*engl.* X-Ray Diffraction (XRD)) ist eine analytische Methode zur Identifizierung von kristallinen Phasen in Feststoffen. Dazu wird das feste oder pulverförmige Probenmaterial mit monochromatischer Röntgenstrahlung, z.B. Cu-K $\alpha$  Strahlung aus einer Kupferröhre, beschossen. Diese wird an den atomaren Netzebenen kohärent gestreut, wenn die Bragg'sche Gleichung (3.5) erfüllt ist.

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda \quad (3.5)$$

William Henry Bragg beschrieb 1913 erstmals das Prinzip der Röntgenbeugung als Streuung von Röntgenstrahlung an einer Netzebenenschar (3.10), wobei gilt: Einfallswinkel = Ausfallswinkel. Die eintreffende Röntgenstrahlung wird an der Netzebenenschar



**Abb. 3.10** – Bragg'sche Beziehung zur Streuung von Röntgenstrahlung an einer Netzebenenschar.

$n$  mit dem Netzebenenabstand  $d$  nur unter der Bedingung reflektiert, dass der Gangunterschied  $2 \cdot d \cdot \sin(\theta)$  einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge  $n \cdot \lambda$  entspricht. Anhand des gemessenen Beugungswinkels  $\theta$  lassen sich bei konstanter Wellenlänge  $\lambda$  des reflektierten Röntgenstrahls die materialspezifischen Netzebenenabstände  $d_{hkl}$  ermitteln.  $hkl$  steht dabei für die Miller'schen Indizes, welche die räumliche Lage der Netzebenenschar im kristallinen Gitter angeben.

Bei der Aufnahme eines Beugungsbildes wird der Einfallswinkel dahingehend variiert, dass für alle möglichen Netzebenenabstände die Beugungsbedingung erfüllt wird und die Röntgenstrahlung in den Detektor reflektiert wird. Anhand der Lage und der Intensität der detektierten Röntgenpeaks im Beugungsdiagramm lassen sich verschiedene Phasen im Material identifizieren. Zur Detektion der gebeugten Röntgenstrahlen wird ein Linien-Detektor verwendet, welcher die entsprechend dem Beugungswinkel eintreffenden Röntgenquanten erfasst. Der Einfallswinkel wird, ausgehend von einem flachen Einfall, in  $2\theta$ -Schritten erhöht, wobei sich der Detektor simultan auf dem Goniometer-

kreis mit der Röntgenquelle um die Probe bewegt. Wird bei einem bestimmten Winkel die Bragg'sche Beziehung erfüllt, so kommt es zur Reflexion der Röntgenstrahlung, was sich in einem Anstieg der Röntgenintensität im Detektor äußert.

Anhand von umfangreichen Datenbanken wie der Inorganic Crystal Structure Database, lassen sich die erzeugten Diffraktogramme mit bekannten Referenzmessungen vergleichen, und die kristallinen Phasenbestandteile unbekannter Proben ermitteln. Die Menge der detektierten Röntgenquanten auf einem Reflex ist dabei in erster Näherung proportional zur Konzentration der enthaltenen Phasenanteile.

Als Messanlagen dienen entweder ein Bruker D8 ADVANCE mit Parallelstrahl-Geometrie oder das Diffraktometer EMPYREAN der Firma PANalytical in fokussierender Bragg-Brentano-Geometrie. Dabei wird ein Winkelbereich von  $10\text{--}90^\circ 2\theta$  in unterschiedlichen Schrittweiten abgefahren. Die Röntgenstrahlung erzeugt jeweils eine Cu-K $\alpha$ -Röntgenröhre mit einer Beschleunigungsspannung von 40 keV und wird zum Teil durch Divergenzblenden oder fokussierende Optiken auf die Probenoberfläche geworfen. Als Detektoren kommen entweder Proportionalzählrohre oder Szintillationszähler zum Einsatz. Weiterführende Literatur zum Thema Röntgendiffraktometrie enthalten unter anderem Klug et al. [74] und Allmann [75].

## 4. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Permeationsuntersuchungen an den keramischen Hochtemperaturmembranen vorgestellt und diskutiert. Ausgehend von allgemeinen Untersuchungen zum Permeationsverhalten der gasdichten Membranen in einem chemischen Potentialgradienten, sollen im weiteren Verlauf der Arbeit der Einfluss von Wasserdampf im Sweepgas auf den Sauerstofftransport über die Membranen experimentell untersucht, sowie mögliche Degradationsmechanismen aufgeklärt werden. Wie bereits eingangs in Unterabschnitt 2.2.2 erläutert, hängt die Permeationsrate  $j_{O_2}$  von MIEC-Membranen, unter der Annahme von dominierender Volumendiffusion, nach der Wagnergleichung (Gl. 2.22) hauptsächlich von der Membrandicke, der Temperatur und dem Gefälle im Sauerstoffpartialdruck ab.  $j_{O_2}$  steigt nach dieser Theorie bei konstantem Partialdruckgefälle proportional mit steigender Temperatur sowie mit abnehmender Membrandicke aufgrund unterschiedlicher Diffusionsgeschwindigkeiten der Sauerstoffanionen im Material (Volumendiffusion). Unterhalb der kritischen Membrandicke  $L_c$  (Gl. 2.9) dominiert hauptsächlich der Oberflächenaustausch die Transportgeschwindigkeit von Sauerstoff über den gesamten Permeationsprozess.

Für die Permeationsmessungen in dieser Arbeit sollen daher Betriebsbedingungen gewählt werden, bei denen ein durch Volumendiffusion dominierter Transport bei konstanter Temperatur  $T$  und chemischem Sauerstoffpotential  $\mu_{O_2}$  besteht. Daher werden für die Untersuchungen vergleichsweise dicke Membranen mit  $L=1\text{ mm}$  verwendet, um die Diffusion zu Beginn nicht vom Oberflächenaustausch abhängig zu machen und um den reinen Einfluss des Wasserdampfes auf die Degradation messen zu können. Ein möglichst hohen Sauerstofftransport durch die Membran lässt sich erreichen, indem die Sauerstoffpermeation bei einer relativ hohen Betriebstemperatur von  $900\text{ °C}$  ermittelt wird.

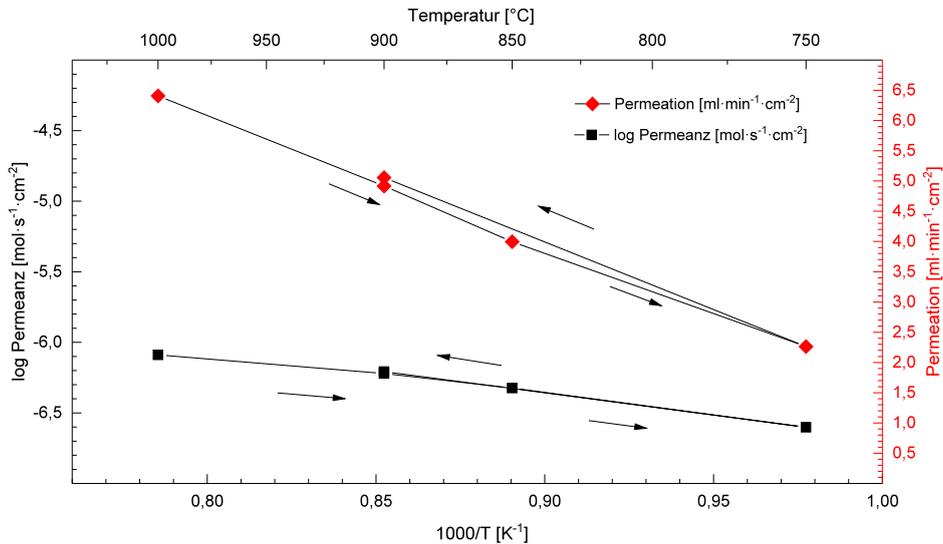
Daher soll im ersten Abschnitt 4.1 der Einfluss der Temperatur auf die Sauerstoffpermeation beispielhaft an BSCF5582 erläutert werden. Anschließend werden in Abschnitt 4.2 Auslagerungsexperimente von BSCF und LSCF in einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre behandelt. Dabei sollen erste Hinweise auf mögliche Korrosionserscheinungen an den unterschiedlichen Membranmaterialien ermittelt werden. Daraufhin erfolgt in

Abschnitt 4.3 die Evaluierung des Messverfahrens für die Bestimmung der Sauerstoffpermeation mit steigenden Wasserdampfanteilen im Spülgas. An dieser Stelle soll dargelegt werden, wie sich das Mengenverhältnis von Wasserdampf im Trägergas auf die Permeationsrate auswirkt. Daraufhin werden an den in Abschnitt 3.1 vorgestellten Membranmaterialien BSCF, LSCF und CGO:FCO Wasserdampf-Loop Experimente durchgeführt, bei denen das Verhältnis von Helium zu Wasserdampf im Spülgas stufenweise erhöht und wieder gesenkt, und dabei die Permeationsrate gemessen wird. Die Ergebnisse dieser Messungen werden in Abschnitt 4.4 vorgestellt und diskutiert. In Abschnitt 4.5 werden die Langzeitpermeationsversuche an den unterschiedlichen Membranmaterialien bei verschiedenen Wasserdampfgehalten behandelt. Schließlich folgt in Abschnitt 4.6 eine Betrachtung der analytischen Nachuntersuchung der ausgelagerten Membranen. Dazu werden die Ergebnisse der XRD- und REM-Untersuchungen herangezogen und im Hinblick auf Degradationserscheinungen durch das Spülen mit Wasserdampf diskutiert.

### 4.1. Temperaturabhängigkeit der Sauerstoffpermeation

Abb. 4.1 zeigt dafür beispielhaft den Verlauf der Permeationsrate  $j_{O_2}$  einer 1 mm dicken BSCF5582-Probe in einem Arrhenius-Plot über die inverse Temperatur ( $1000/T$  [ $K^{-1}$ ]). Durch Normierung der Permeationsrate auf das Partialdruckgefälle über die Membran ( $\Delta p_{O_2} = p'_{O_2}/p''_{O_2}$ ), erhält man die Permeanz  $P$ . Sie berechnet sich nach Gl. 3.4 in Unterabschnitt 3.3.3.  $P$  wird in diesem Fall logarithmisch aufgetragen und in  $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  angegeben. Die hier gezeigte Messung ist im 3-End Betrieb (vgl. Abschnitt 3.3) aufgenommen worden um einen möglichst hohen Partialdruckgradienten  $\nabla p_{O_2}$  über die Membran zu erzeugen. Der Gesamtdruck ( $p_{tot}$ ) wurde kontinuierlich auf 10 mbar geregelt, woraus sich der Sauerstoffpartialdruck nach  $p''_{O_2} = x_{O_2} \cdot p_{tot}$  ergibt. Der Sauerstoffpartialdruck auf der Feedseite entspricht  $p'_{O_2} = 0,21 \cdot 1013 \text{ mbar} = 212,73 \text{ mbar}$ .

Die ermittelten Permeationsraten in Abb. 4.1 zeigen eine deutliche Temperaturabhängigkeit im Bereich von 750–1000 °C, welche von 2,26–6,41  $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  reicht. Der lineare Verlauf der Kurve im Arrhenius-Plot bestätigt den dominierenden Einfluss der Volumendiffusion (ion. Leitfähigkeit  $\sigma_{ion}$ ), welche nach der Wagner-Theorie (2.22) proportional mit zunehmender Temperatur ansteigt. Ein durch Oberflächenaustausch limitiert Sauerstofftransport würde im Arrhenius-Plot einen gekrümmten Verlauf der Permeanz über die Temperatur aufweisen. Im Falle von sehr dünnen Membranen – beispielsweise in Baumann et al. [52] und Serra et al. [76] – dominiert der Oberflächenaustausch (Gl. 2.7)



**Abb. 4.1.** – Temperaturabhängigkeit einer 1 mm dicken dichten BSCF5582 Membran im 3-End Betrieb mit einem Druck von 10 mbar auf der Permeatseite gegen Atmosphärendruck im Feed. Aus den mit dem MS gemessenen Werten wurde die Permeationsrate  $j_{O_2}$  sowie der Logarithmus der Permeanz  $\log P$  von Sauerstoff über die Membran bestimmt.

die Transportgeschwindigkeit, welcher bei geringeren Temperaturen langsamer ist und somit einen nichtlinearen Verlauf im Arrhenius-Plot erzeugt. Mit Hilfe der gemessenen  $N_2$ -Konzentration im Permeatstrom lässt sich ein Leckagestrom über die Membran bzw. durch die Flansch-Verbindungen der Anschlussleitungen von  $2,55\text{--}2,64\text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  berechnen. Daraus resultiert – entsprechend dem Verhältnis von  $O_2/N_2 = 0,21/0,79$  in der Luft – ein Leckagefluss für Sauerstoff von etwa  $0,7\text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ . Dieser wird allerdings bei der Berechnung von  $j_{O_2}$  nach Gl. 3.2 bereits berücksichtigt und entsprechend abgezogen. Die Werte für die Permeanz liegen für diese Probe zwischen  $-6,09$  und  $-6,6\text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  für den untersuchten Temperaturbereich von  $1000\text{--}750\text{ °C}$ . Die in diesem Abschnitt dargestellten Ergebnisse sind in [77] publiziert.

## 4.2. Auslagerung in $H_2O$ -Atmosphäre (Transportexperiment)

Zur Untersuchung der Degradation von BSCF5582 und LSCF6428 werden gesinterte Presstabletten der entsprechenden Materialien bei  $900\text{ °C}$  unter befeuchtetem Helium

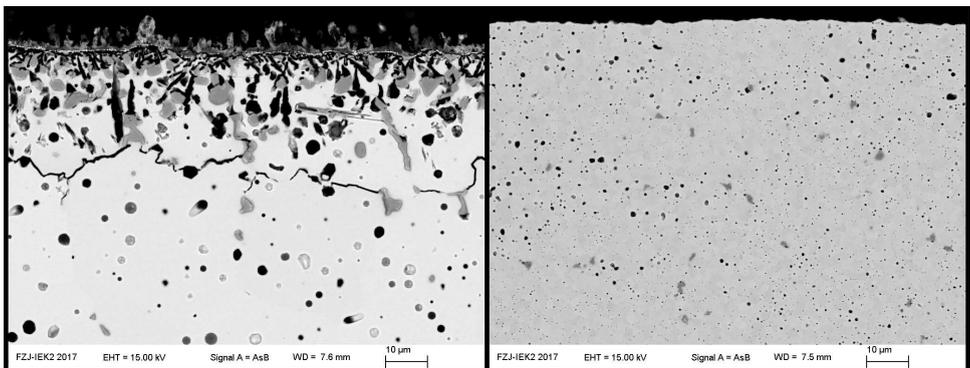
ausgelagert. Die Tabletten liegen dabei auf Platin-Tellern, welche jeweils in einem Glasrohr innerhalb der Heißen Zone eines horizontalen Ofens positioniert werden. Das Aufheizen der Rohre erfolgt in trockenem He bei einem Gasstrom von  $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ . Dabei wird die Temperatur über ein in der Nähe der Probe befindliches Thermoelement überwacht. Nach Erreichen der Prozesstemperatur wird der Wasserdampf zugegeben, welcher im Trägergasstrom transportiert und über die Probenoberfläche geleitet wird. Bei  $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  He und  $10 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$   $\text{H}_2\text{O}$  wird ein absoluter Wassergehalt von 69 Vol.-% in der Atmosphäre erreicht. Die Fotografien der Proben nach einer Auslagerungszeit von 120 Stunden zeigt Abb. 4.2. Auffallend ist die offensichtlich starke Korrosion der Probe

**Abb. 4.2** – Auslagerung von Membranmaterialien bei  $900^\circ\text{C}$  für 120 h in feuchtem Gas (69 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$  in He). Links: BSCF5582 Rechts: LSCF6428.



mit der Zusammensetzung  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  durch die Auslagerung in Wasserdampf.  $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$  scheint hingegen keine direkt sichtbaren Reaktionsprodukte auszubilden, obwohl es den selben feuchten Auslagerungsbedingungen ausgesetzt war.

Es bleibt also zu klären, worum es sich bei den Degradationsprodukten handeln könnte. Dazu wurden die Proben im Querschliff eingebettet und für die REM-Analyse vorbereitet. Abb. 4.3 zeigt die Bilder der Querschliffe. Wie in 4.3 rechts zu sehen ist, lassen sich an



**Abb. 4.3.** – Querschnitte einer BSCF5582 (links) und LSCF6428 (rechts) Presstablette, welche bei  $900^\circ\text{C}$  und 69 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$  in Helium für 120 h ausgelagert wurden.

der Oberfläche der in feuchter Atmosphäre ausgelagerten Probe aus LSCF keine neuen Phasen oder Umwandlungsprodukte feststellen. Die keramische Oberfläche ist eben und frei von Ablagerungen. Auch im inneren des Materials sind anhand des BSE-Bildes keine Veränderungen der Elementverteilung zu erkennen. Der Querschnitt der ausgelagerten BSCF-Tablette hingegen weist auf den befeuchteten Oberflächen starke Korrosionsercheinungen auf. Die dunkelgrauen, meist runden Ausscheidungen in den oberen 20  $\mu\text{m}$  der Oberfläche, bestehen nach EDX-Analysen (siehe Anhang Abb. B.2) aus Kobalt-Oxid. Bei den schwarzen nadeligen Strukturen an der Probenoberfläche handelt es sich um Poren und Hohlräume, die sich durch den Kontakt mit dem Wasserdampf ausgebildet haben. In den Bereichen um diese poröse Struktur ist der Bariumgehalt im Vergleich zum darunterliegenden Material deutlich reduziert. Eisen ist hingegen verhältnismäßig lokal in den oberen 10  $\mu\text{m}$  vorzufinden. Die Rückseite, welche auf dem Platinteller aufgelegt hat, weist keine Reaktionsschicht auf und dient daher als Referenzansicht (Abb. B.3).

Die Ergebnisse der Auslagerungsversuche zeigen, dass BSCF in einer mit Wasserdampf angereicherten Atmosphäre reagiert und es dadurch zu einer Umverteilung der Elemente im Material kommt. Dabei lässt das vorliegende Ergebnis auf ein mögliches Abdampfen von Barium in Form von Hydroxid aus der oberflächennahen Reaktionsschicht schließen. Dafür spricht die relativ hohe Aktivität der Reaktion zur Bildung von  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Die Aktivitäten für die Reaktionen der einzelnen Endglieder  $\text{BaO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{CoO}$ , sowie  $\text{La}_2\text{O}_3$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  lassen sich mit den Einträgen aus der FactSage-Datenbank berechnen. Der Dampfdruck von  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  liegt dieser Berechnung zufolge bei 900 °C mit  $2,07 \cdot 10^{-5}$  bar deutlich über den Dampfdrücken von  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2$  and  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  (siehe Abb. A.2 im Anhang). Es ist daher zu vermuten, dass Barium bevorzugt mit dem Wasserdampf reagiert und als Hydroxidspezies von der Probe abtransportiert wird, was wiederum die nadelförmigen Poren an der Membranoberfläche erklärt.

### 4.3. Bestimmung der Sauerstoffpermeation mit Wasserdampf als Sweepgas

Um den Einfluss von Wasserdampf auf den Sauerstofftransport verschiedener Membranmaterialien direkt messen zu können, werden in dem zuvor beschriebenen Messaufbau (Abschnitt 3.3) Untersuchungen mit unterschiedlichem Wasseranteil im Trägergas (Sweep) durchgeführt. Durch Zugabe und Verdampfung von flüssigem Wasser in den Trägergasstrom lassen sich unterschiedlich hohe Wasserdampfanteile einstellen. Diese

berechnen sich aus dem Volumenverhältnis von Dampf zu Trägergas bei einer bestimmten Prozesstemperatur nach dem idealen Gasgesetz, und werden daher in Volumenprozent (Vol.-%) angegeben. Es handelt sich demnach um eine absolute und nicht um eine relative Feuchtigkeit. Eine detaillierte Erläuterung zur Berechnung der Volumenströme und der daraus resultierenden Wasserdampfanteile findet sich im Anhang unter Abschnitt A.1. Die hier dargestellten Messungen werden bei 900 °C durchgeführt, da an diesem Punkt für keines der untersuchten Membranmaterialien temperaturbedingte Phasenumwandlungen oder sonstige Degradationen unter trockenen Messbedingungen bekannt sind. Des Weiteren wird in den ersten Versuchen ermittelt, ob sich eine Steigerung der H<sub>2</sub>O-Menge im Spülgas auf die Permeationsleistung auswirkt. Dazu wird im ersten Experiment die Trägergasmenge bei stetig ansteigender Wassermenge konstant gehalten (4.3.1), während im zweiten Experiment (4.3.2) die Trägergasmenge mit zunehmendem Wassergehalt simultan reduziert wird.

### 4.3.1. Ansteigender Gesamtvolumenstrom

In der ersten Messreihe wird einem konstanten Trägergasstrom (200 ml · min<sup>-1</sup>) eine stetig zunehmende Menge an Wasser (0,1 bis 0,9 g · min<sup>-1</sup>) zudosiert. Dadurch erhöht sich die Gesamtmenge an Spülgas, was eine höhere Spülrate zur Folge hat. Durch Kondensation in einem Rückflusskühler wird das Wasser aus dem Permeatstrom entfernt, damit die Sauerstoff- und Stickstoffkonzentration (bzw. die Stoffmengenanteile  $x_{O_2}^{perm}$ ,  $x_{N_2}^{perm}$ ) mittels MS bestimmt werden können. Aus diesen berechnet sich die Sauerstoffpermeationsrate  $j_{O_2}$  nach Gl. 3.2 bzw. daraus die Permeanz  $P$  nach Gl. 3.4 in Unterabschnitt 3.3.3. Die dargelegten Messdaten wurden an dem alten Membranprüfstand aufgenommen, welcher in Unterabschnitt 3.3.1 Abb. 3.3 abgebildet ist. In diesem experimentellen Setup wird die Permeationsrate  $j_{O_2}$  einer 1 mm dicken Membrantablette aus BSCF5582 in Abhängigkeit der zunehmenden Menge an eingebrachtem Wasserdampf im Sweepgas bei 900 °C gemessen. Ausgehend von einer Rate von 0,544 ml · min<sup>-1</sup> · cm<sup>-2</sup> bei trockenem Argon (200 ml · min<sup>-1</sup>) zeigt  $j_{O_2}$  mit zunehmendem Wasseranteil einen exponentiellen Anstieg und erreicht ein Maximum von 1,645 ml · min<sup>-1</sup> · cm<sup>-2</sup> bei 85 Vol.-% H<sub>2</sub>O. Dies entspricht einer Erhöhung der Permeationsrate um einen Faktor von etwa drei. Die Permeanz  $\log(P)$  steigt dagegen nur von 0,139 auf 0,339 ml · min<sup>-1</sup> · cm<sup>-2</sup> und erfährt demnach eine Erhöhung um den Faktor 2,44. Die entsprechenden Messwerte sind Abb. 4.4 zu entnehmen. Auf jeder Stufe wird die Konzentration an O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> für jeweils 2 h mit dem MS gemessen. Nach dem Trockenspülen (200 ml · min<sup>-1</sup> Ar) erreicht  $j_{O_2}$  mit 0,584 ml · min<sup>-1</sup> · cm<sup>-2</sup> beinahe wieder den Ausgangswert, was darauf schließen lässt dass

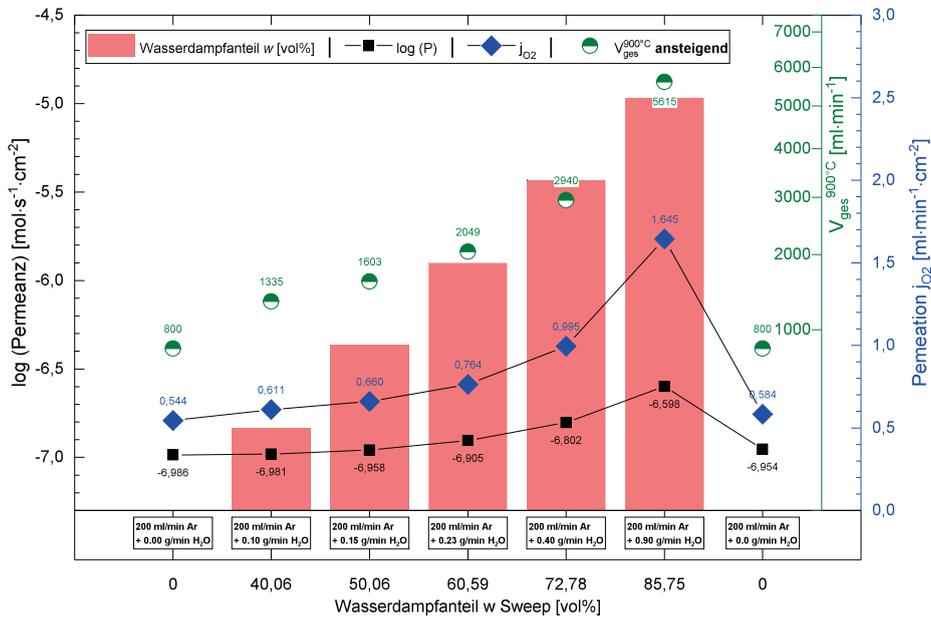


Abb. 4.4. – BSCF5582 Permeationsrate  $j_{O_2}$  und Permeanz  $\log(P)$  einer 1 mm dicken Membran. Die roten Balken symbolisieren die ansteigende Wassermenge  $w$  im Sweep von 0 bis 85 Vol.-%. Mit  $w$  steigt auch der Gesamtvolumenstrom  $\dot{V}_{gesamt}^{900^\circ C}$  an der Membran, was eine prozessbedingte Erhöhung der Permeationsleistung, gemessen in  $j_{O_2}$  bzw.  $\log(P)$ , mit sich bringt.

während dem Versuch keine irreversible Degradation der Probe aufgetreten ist. Tbl. 4.1 veranschaulicht die gemessenen Werte für die Permeationsrate und Permeanz, sowie deren relative Änderung bei steigender Wassermenge. Die ansteigenden Permeationsraten lassen sich durch die Tatsache erklären, dass der Volumenstrom welcher den Sauerstoff von der Membran spült (Sweep) und für die Triebkraft der Sauerstoffpermeation sorgt, mit steigenden Wassergehalten ebenfalls ansteigt. Dieser sogenannte Gesamtvolumenstrom ( $\dot{V}_{gesamt}^{900^\circ C}$ ) ergibt sich aus der Summe des Volumenstroms an Trägergas ( $\dot{V}_{CG}^{900^\circ C}$ ) und einem entsprechenden Wasserdampfstrom ( $\dot{V}_{H_2O}^{900^\circ C}$ ) bei einer Betriebstemperatur von 900 °C nach der Berechnungsformel in Gl. A.4 im Anhang.

$\dot{V}_{gesamt}^{900^\circ C}$  steigt mit zunehmender Wassermenge und ist daher ebenfalls in Abb. 4.4 eingezeichnet. Er bewegt sich, je nach dosierter Wassermenge, in einem Bereich von 800–5615 ml·min<sup>-1</sup>. Deutlich erkennbar folgt die Sauerstoffpermeation dem Verlauf des Gesamtvolumenstroms mit steigendem Wassergehalten.

**Tbl. 4.1.** – Permeationsraten  $j_{O_2}$  und Permeanzen  $P$  von BSCF5582 sowie die relative Änderung bei ansteigender Wassermenge  $w$  im Sweep.

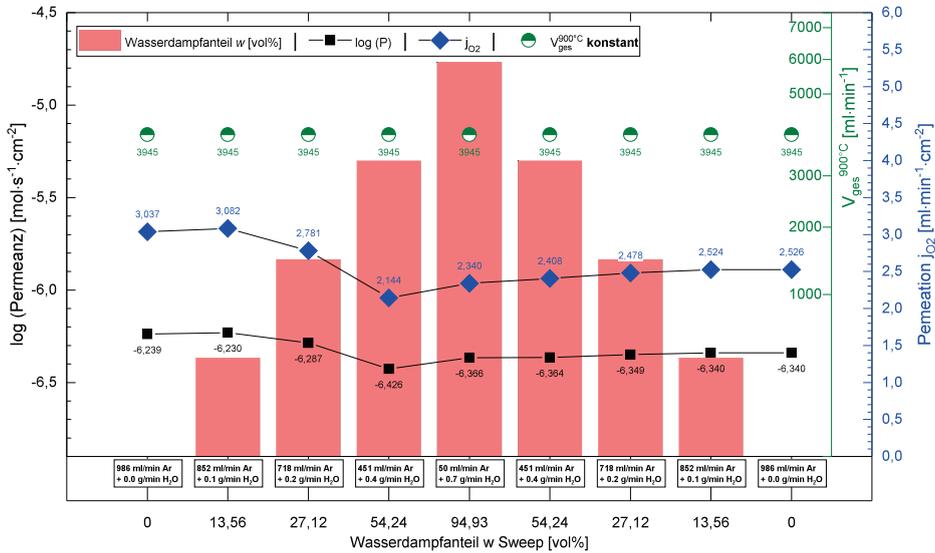
$w$ [Vol.-%]	$j_{O_2}$ [ $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ]	$rel.j_{O_2}$ [-]	$\log(P)$ [ $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ]	$\dot{V}_{\text{gesamt}}^{900^\circ\text{C}}$ [ $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ]
0	0,544	1	-6,986	800
40,06	0,611	1,12	-6,981	1335
50,06	0,660	1,21	-6,958	1603
60,59	0,764	1,40	-6,905	2049
72,78	0,995	1,83	-6,802	2940
85,75	1,645	3,02	-6,598	5615
0	0,584	1,01	-6,954	800

Um diesen Volumenstromeffekt zu vermeiden, werden die nachfolgenden Experimente bei konstantem Gesamtvolumenstrom durchgeführt. Dazu wird die Menge an Trägergas mit zunehmendem Wassergehalt sukzessive reduziert, um für jedes „Wasserdampflevel“ die gleiche Gesamtmenge von Sweepgas an der Membranrückseite zu erreichen. In der folgenden Abb. 4.5 ist exemplarisch ein solches Experiment dargestellt, bei dem  $\dot{V}_{\text{gesamt}}^{900^\circ\text{C}}$  konstant gehalten, und die Sauerstoff-Permeation bei unterschiedlichen Wasserdampfgehalten in einem sogenannten „loop“ gemessen wurde. Diese Messungen wurden ebenfalls an dem alten Membranprüfstand (Abb. 3.4) durchgeführt.

#### 4.3.2. Konstanter Gesamtvolumenstrom

Im Folgenden ist der Einfluss des Wasserdampfgehaltenes im Sweepgas auf die Permeationsleistung einer 1 mm dicken Membran aus BSCF5582 bei 900 °C und einem konstantem Gesamtvolumenstrom von  $\dot{V}_{\text{gesamt}}^{900^\circ\text{C}} = 3945 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  dargestellt. Beginnend mit  $986 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  trockenem Argon, wird der Wassergehalt stufenweise auf bis zu 95 Vol.-% erhöht, wobei die Trägergasmenge (Ar) simultan reduziert wird, sodass  $\dot{V}_{\text{gesamt}}^{900^\circ\text{C}}$  konstant bleibt. Auf jeder Stufe werden die Gehalte an  $O_2$  und  $N_2$  im Trägergas (Ar) mit dem MS für jeweils 2 h gemessen und daraus die Permeationsrate  $j_{O_2}$  ermittelt. Bei dem maximalen Feuchtigkeitslevel von 95 Vol.-% werden  $0,7 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$  Wasser in  $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  transportiert. Anschließend wird in diesem „Wasserdampf-Loop“ die Wassermenge wieder schrittweise reduziert und  $j_{O_2}$  erneut bei trockenem Argon gemessen.

Abb. 4.5 zeigt die Permeationsraten  $j_{O_2}$  sowie die daraus bestimmte Permeanz  $P$  ( $\log(P)$ ) in Abhängigkeit von dem jeweiligen Wasserdampfgehalt.  $j_{O_2}$  beträgt zunächst



**Abb. 4.5.** – BSCF5582 Permeationsrate  $j_{O_2}$  und Permeanz  $\log(P)$  einer 1 mm dicken Membran, gemessen bei verschiedenen Wasserdampfgehalten  $w$  im Sweep. Der Gesamtvolumenstrom  $\dot{V}_{\text{gesamt}}^{900^\circ\text{C}}$  wird in diesem Fall durch Anpassung der Heliummenge konstant gehalten.  $j_{O_2}$  nimmt mit steigendem  $w$  ab und mit der Reduzierung von  $w$  wieder leicht zu. Das Minimum der gemessenen Permeationsrate liegt jedoch nicht beim maximalen Wasserdampfanteil, woraus sich auf irreversible Degradationserscheinungen im Material schließen lässt.

$3,037 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  unter Verwendung von trockenem Argon Sweepgas. Mit steigendem Wasserdampfgehalt nimmt die Permeation leicht ab und erreicht bei 54,24 Vol-% ein Minimum von  $2,144 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Im weiteren Verlauf der Messung steigt  $j_{O_2}$  bei Reduzierung des Wasserdampfanteils wieder leicht an, erreicht jedoch am Ende des Loops nicht mehr den Ausgangswert. Mit  $2,526 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  verringert sich die Permeationsrate im Vergleich zur Messung vor dem Wasserdampf-Loop um 17%, was auf eine durch den Wasserdampf bedingte Degradation des Membranmaterials zurückzuführen sein muss. Tbl. 4.2 gibt einen Überblick über die gemessenen Permeationsraten von BSCF5582 in Abhängigkeit vom Wasserdampfanteil  $w$  bei konstantem  $\dot{V}_{\text{gesamt}}^{900^\circ\text{C}}$  im Sweepgas. Es ist dabei zu erkennen, dass die Permeationsleistung durch das teilweise Ersetzen des Sweepgases durch entsprechende Mengen an Wasserdampf um bis zu 30% gesenkt wird.

**Tbl. 4.2.** – Permeationsraten  $j_{O_2}$  und Permeanzen  $P$  von BSCF5582 sowie die jeweils relative Änderung in einem Wasserdampf-Loop Experiment mit konstantem  $\dot{V}_{\text{gesamt}}^{900^\circ\text{C}}$ , in Abhängigkeit des eingesetzten Wasserdampfanteils  $w$  im Sweepgas.

$w$ [Vol.-%]	$j_{O_2}$ [ml · min <sup>-1</sup> · cm <sup>-2</sup> ]	$rel.j_{O_2}$ [-]	$\log(P)$ [mol · s <sup>-1</sup> · cm <sup>-2</sup> ]	$\dot{V}_{\text{gesamt}}^{900^\circ\text{C}}$ [ml · min <sup>-1</sup> ]
0	3,037	1	-6,239	3945
13,56	3,082	1,02	-6,230	3945
27,12	2,781	0,92	-6,287	3945
54,24	2,144	0,71	-6,426	3945
94,93	2,340	0,77	-6,366	3945
54,24	2,408	0,79	-6,364	3945
27,12	2,478	0,82	-6,349	3945
13,56	2,524	0,83	-6,340	3945
0	2,526	0,83	-6,340	3945

#### 4.4. Wasserdampf-Loop Experimente

Basierend auf den experimentellen Ergebnissen aus Unterabschnitt 4.3.2 sollen weitere Wasserdampf-Loop Experimente an dem in Abb. 3.6 beschriebenen neuen Permeationsprüfstand an allen vier Membranmaterialien unter vergleichbaren Messbedingungen bei konstantem Gesamtvolumenstrom durchgeführt werden. Die Wasserdampfmenge im Sweep wird dabei schrittweise von 0 Vol.-% (trockenes He) bis 90 Vol.-% erhöht, um den Einfluss des Wasserdampfes auf die Permeationsleistung zu ermitteln. Im Anschluss wird der Wassergehalt wieder reduziert, wobei die Permeationsrate von Sauerstoff durch die Membran bei jeder Stufe mit dem Gaschromatographen (GC) erfasst wird. Mit steigender Wassermenge wird der Trägergasstrom (He) um einen entsprechenden Anteil gesenkt, um einen Einfluss der Spülgasmenge auf die Sauerstoffpermeation (vgl. Unterabschnitt 4.3.1) auszuschließen. Die detaillierten Arbeitsschritte die für den Einbau und die Abdichtung der Membranen, sowie für die Kalibrierung notwendig sind, finden sich in Abschnitt 3.3 (Material und Methoden).

Die Membranen aus BSCF5582 und LSCF6428 werden jeweils bei 0, 10, 20, 50, 80, und 90 Vol.-% H<sub>2</sub>O in Helium gemessen, CGO:FCO60:40 und CGO:FCO85:15 jeweils bei 0, 10, 25, 50, 75 und 90 Vol.-% H<sub>2</sub>O. Auf jedem Wasserdampflevel wird zunächst für mindestens 1 h gespült, bevor jeweils bis zu 3 Messwerte mit dem GC aufgenommen werden. Anschließend erfolgt, nach dem Erreichen eines Gleichgewichtes, die Erfassung der Messdaten mit dem nächsten Parametersatz. Abb. 4.6 zeigt eine Gegenüberstellung

der bei 900°C gemessenen Permeationsraten  $j_{O_2}$  im Wasserdampf-Loop Experiment an 1 mm dicken Membranen der zuvor genannten Zusammensetzungen. Tbl. 4.7 gibt dazu einen Überblick über den relativen Verlust der Permeationsleistung ( $\Delta j_{O_2}$ ) der einzelnen Membranmaterialien bei einem maximalem Wasserdampfanteil von 90 Vol.-% H<sub>2</sub>O.

**BSCF5582 Loop:** Die Membran BSCF5582#5 in Abb. 4.6(a) liefert im Ausgangszustand ähnlich hohe Werte für  $j_{O_2}$  wie die bereits zuvor in Unterabschnitt 4.3.2 getestete BSCF5582-Membran. In Tbl. 4.3 sind die bei den einzelnen Wasserdampfgehalten gemessenen Permeationsraten sowie deren relative Änderung aufgelistet. Mit etwa  $3,5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  liegt die Permeationsrate von BSCF5582#5 geringfügig höher, was vermutlich mit der besseren Spülfähigkeit von Helium im Vergleich zu Argon zusammenhängen könnte. Ansonsten zeigt das Experiment einen ähnlichen Verlauf wie die am alten Prüfstand gemessenen Membran in Abb. 4.5. Die Sauerstoffpermeation nimmt mit steigendem Wassergehalt im Spülgas zunächst nur wenig ab und erreicht bei 90 Vol.-% ein Minimum von  $2,1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Beim anschließenden Reduzieren der Wasserdampfmenge nimmt  $j_{O_2}$  nur in begrenztem Maße zu und erreicht wieder etwa 70 % der Ausgangsleistung ( $\sim 2,5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). Dies lässt auf eine Degradation des Materials durch das Spülen mit Wasserdampf schließen. In den nachfolgenden Abschnitten 4.5.1 und 4.6.1 wird später ausführlicher auf die Verringerung der Permeationsleistung und die Degradation des Materials Ba<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>Co<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>O<sub>3- $\delta$</sub>  eingegangen.

**Tbl. 4.3.** – Permeationsraten  $j_{O_2}$  und deren relative Änderung von Probe BSCF5582#5 im Wasserdampf-Loop Experiment bei 900°C und konstantem  $\dot{V}_{\text{gesamt}}^{900^\circ\text{C}}$ .

$w$ [Vol.-%]	$j_{O_2}$ [ml · min <sup>-1</sup> · cm <sup>-2</sup> ]	$rel.j_{O_2}$ [-]	$\dot{V}_{\text{gesamt}}^{900^\circ\text{C}}$ [ml · min <sup>-1</sup> ]
0	3,478	1,00	1783
10	3,373	0,97	1783
20	3,339	0,96	1783
50	3,213	0,92	1783
80	2,978	0,86	1783
90	2,133	0,61	1783
80	2,209	0,64	1783
50	2,330	0,67	1783
20	2,223	0,64	1783
10	2,486	0,71	1783
0	2,490	0,72	1783

**LSCF6428 Loop:** Die Sauerstoffpermeation der Membran LSCF6428#6 im Wasserdampf-Loop Modus ist in Abb. 4.6(b) dargestellt. Im trockenen Sweep-Betrieb mit Helium beträgt die Flussrate etwa  $0,4 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ , was sich mit Messwerten aus der Literatur deckt [71, 78]. Mit der Steigerung des Wasserdampfanteils im Sweepgas sinkt auch hier die Permeationsrate  $j_{O_2}$  stetig ab. Dies geschieht allerdings wesentlich schneller und in einem größeren Ausmaß als beim BSCF. Bei 90 Vol.-%  $H_2O$  beträgt der Sauerstofffluss weniger als 10% der ursprünglichen Permeationsrate vor dem Experiment.  $j_{O_2}$  steigt bei der Reduzierung des Wassergehaltes auch nicht direkt wieder auf den Ursprungswert an, woraus sich schließen lässt dass das Membranmaterial mit dem Wasserdampf reagiert und somit die Permeationsleistung gehemmt wird. Es werden am Ende des Loops lediglich 25 % ( $0,1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) der ursprünglichen Permeationsrate erreicht. Die verringerte Sauerstoffpermeation ist demnach kein reiner Effekt des Spülgases, sondern muss durch eine zumindest teilweise irreversible Veränderung des Membranmaterials durch den Wasserdampf erklärt werden. Tbl. 4.4 zeigt eine Übersicht über die gemessenen Permeationsraten bei den unterschiedlichen Wasserdampfgehalten sowie die relative Änderung von  $j_{O_2}$ . Anhand weiterer Untersuchungen in Unterabschnitt 4.5.2

**Tbl. 4.4.** – Permeationsraten  $j_{O_2}$  und deren relative Änderung von Probe LSCF6428#6 im Wasserdampf-Loop Experiment bei  $900^\circ\text{C}$  und konstantem  $\dot{V}_{\text{gesamt}}^{900^\circ\text{C}}$ .

$w$ [Vol.-%]	$j_{O_2}$ [ $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ]	$rel. j_{O_2}$ [-]	$\dot{V}_{\text{gesamt}}^{900^\circ\text{C}}$ [ $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ]
0	0,398	1,00	1783
10	0,305	0,77	1783
20	0,161	0,41	1783
50	0,119	0,30	1783
80	0,042	0,11	1783
90	0,034	0,09	1783
80	0,035	0,09	1783
50	0,042	0,11	1783
20	0,048	0,12	1783
10	0,071	0,18	1783
0	0,103	0,26	1783

und Unterabschnitt 4.6.2 sollen die Effekte der Membrandegradation von LSCF im Langzeitpermeationsversuch mit anschließender Nachuntersuchung der ausgelagerten Proben näher beleuchtet werden. Hier wird auch der Versuch der Regeneration einer Membran durch längere trockene Auslagerung nach dem Permeationsbetrieb mit Wasserdampf

unternommen (siehe Abb. 4.11).

**CGO:FCO Loop:** 4.6(c) und 4.6(d) zeigen die Ergebnisse für die Membranen CGO:FCO60:40#2 und CGO:FCO85:15#5 im Wasserdampf-Loop Experiment zwischen 0→90→0 Vol.-% H<sub>2</sub>O. In Tbl. 4.6 und Tbl. 4.5 sind die gemessenen Permeationsraten in Abhängigkeit des Wasserdampfgehaltes sowie relative Änderung von  $j_{O_2}$  tabellarisch aufgeführt. Zu Beginn der Messungen in trockenem Helium weisen beide Membranen

**Tbl. 4.5.** – Permeationsraten  $j_{O_2}$  und deren relative Änderung von Probe CGO:FCO 85:15#5 im Wasserdampf-Loop Experiment bei 900°C und konstantem  $\dot{V}_{\text{gesamt}}^{900^\circ\text{C}}$ .

$w$ [Vol.-%]	$j_{O_2}$ [ml · min <sup>-1</sup> · cm <sup>-2</sup> ]	$rel.j_{O_2}$ [-]	$\dot{V}_{\text{gesamt}}^{900^\circ\text{C}}$ [ml · min <sup>-1</sup> ]
0	0,136	1,00	1783
10	0,105	0,77	1783
25	0,029	0,22	1783
50	0,019	0,14	1783
75	0,019	0,14	1783
90	0,020	0,15	1783
75	0,019	0,14	1783
50	0,027	0,20	1783
25	0,028	0,21	1783
10	0,031	0,22	1783
0	0,100	0,74	1783

Werte für  $j_{O_2}$  von 0,11–0,14 ml · min<sup>-1</sup> · cm<sup>-2</sup> auf, welche gut mit Literaturwerten vergleichbar sind (vgl. Ramasamy et al. [42]). Mit Erhöhung des Wasserdampfgehaltes sinkt die Permeation für beide Membranen ab, wobei CGO:FCO85:15 den Messwerten zufolge stärker von der Degradation betroffen ist. Die Membran aus CGO:FCO60:40 verliert durch das Einbringen von Wasserdampf in das Spülgas annähernd 50% seiner Permeationsleistung, die sich von 0,11 (0% H<sub>2</sub>O) auf 0,06 ml · min<sup>-1</sup> · cm<sup>-2</sup> (90% H<sub>2</sub>O) reduziert. Beim anschließenden Absenken des Wasserdampfgehaltes im Loop steigt  $j_{O_2}$  wieder langsam auf 0,085 ml · min<sup>-1</sup> · cm<sup>-2</sup> an. CGO:FCO85:15 erfährt demzufolge einen Verlust in der Permeation von etwa 85 %, die von 0,136 (0% H<sub>2</sub>O) auf etwa 0,02 ml · min<sup>-1</sup> · cm<sup>-2</sup> (90% H<sub>2</sub>O) abfällt und auch durch Reduzierung des Wassergehaltes kaum wieder zu steigern ist. Erst nach längerem Spülen der Membran mit trockenem Helium über einen Zeitraum von 12 h erreicht diese wieder etwas höhere Permeationsraten im Bereich von 0,1 ml · min<sup>-1</sup> · cm<sup>-2</sup>. Die Membran CGO:FCO60:40 zeigt hingegen ein etwas anderes

**Tbl. 4.6.** – Permeationsraten  $j_{O_2}$  und deren relative Änderung von Probe CGO:FCO 60:40#2 im Wasserdampf-Loop Experiment bei 900°C und konstantem  $\dot{V}_{\text{gesamt}}^{900^\circ\text{C}}$ .

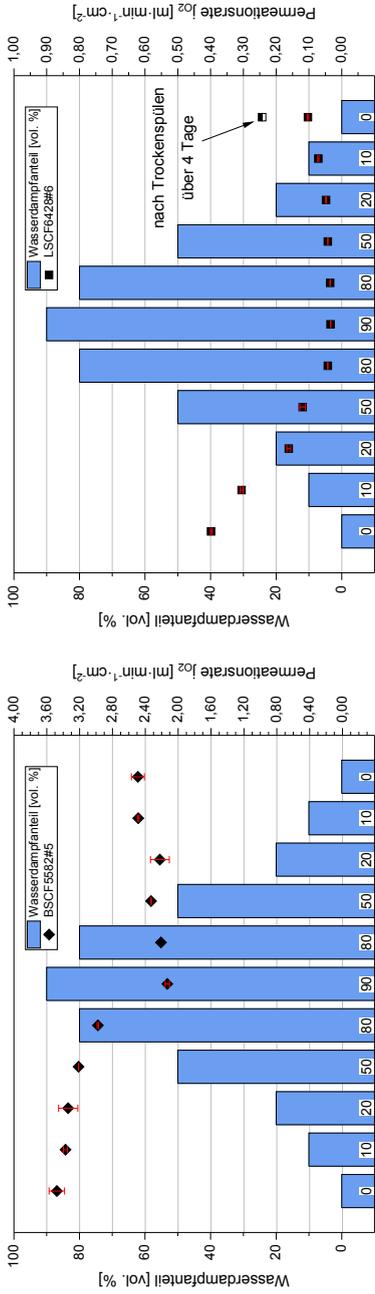
$w$ [Vol.-%]	$j_{O_2}$ [ml · min <sup>-1</sup> · cm <sup>-2</sup> ]	$rel.j_{O_2}$ [-]	$\dot{V}_{\text{gesamt}}^{900^\circ\text{C}}$ [ml · min <sup>-1</sup> ]
0	0,109	1,00	1783
10	0,09	0,84	1783
25	0,088	0,81	1783
50	0,070	0,64	1783
75	0,062	0,57	1783
90	0,063	0,58	1783
75	0,066	0,61	1783
50	0,068	0,62	1783
25	0,077	0,71	1783
10	0,074	0,68	1783
0	0,084	0,77	1783

Verhalten. Durch das Spülen mit Wasserdampf reduziert sich die Permeationsleistung nur um etwa 50% und steigt nach dem anschließenden Trockenspülen wieder auf 77% seiner Ausgangsleistung an.

Aufgrund der Ergebnisse ist anzunehmen, dass durch das Spülen der Membranen mit Wasserdampf Degradationseffekte auftreten welche ihre Permeabilität für Sauerstoff negativ beeinflussen. Diese sind jedoch teilweise durch anschließendes Spülen mit trockenem Gas reversibel. Zur Aufklärung der Degradationserscheinungen wurde ein Langzeit-Permeationsversuch (Unterabschnitt 4.5.3) an CGO:FCO85:15 mit anschließender mikrostruktureller Materialcharakterisierung (Unterabschnitt 4.6.3) durchgeführt. Tbl. 4.7 enthält eine Übersicht des gemessenen relativen Permeationsverlustes bei maximaler Wasserdampfkonzentration von 90 Vol.-%.

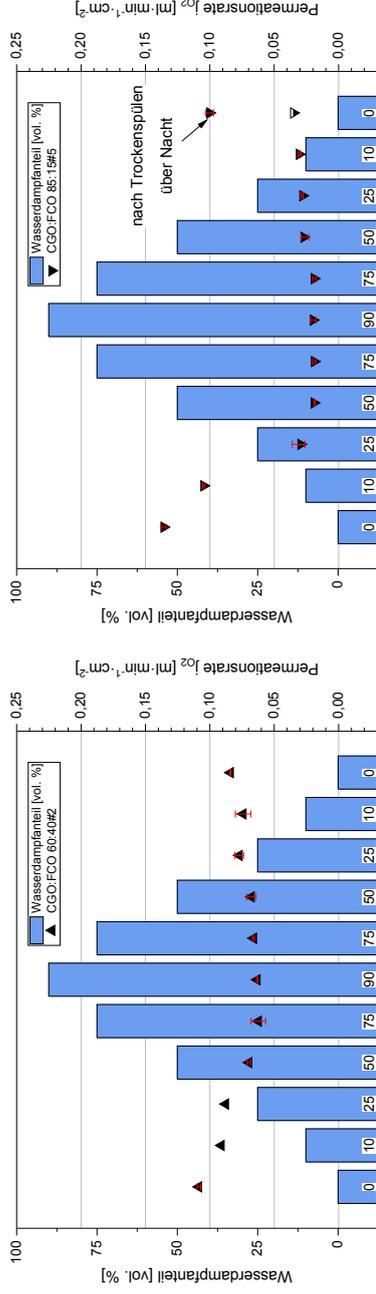
**Tbl. 4.7.** – Relativer Permeationsverlust der einzelnen Membranmaterialien durch das Ersetzen von 90 Vol.-% He durch H<sub>2</sub>O im Sweep.

Material	$\Delta j_{O_2}$ [%]
BSCF5582	39
LSCF6428	92
CGO:FCO 60:40	42
CGO: FCO 85:15	86

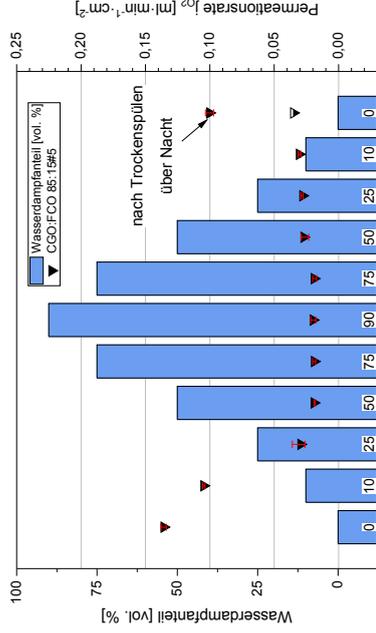


(a) 1 mm Membran: BSCF5582#5

(b) 1 mm Membran: LSCF6428#6



(c) 1 mm Membran: Dual-Phase CGO:FCO60:40#2



(d) 1 mm Membran: Dual-Phase CGO:FCO85:15#5

**Abb. 4.6.** – Gegenüberstellung der gemessenen Permeationsraten verschiedener Sauerstofftransportmembranen im Wasserdampf-Loop Experiment bei 900°C mit ansteigendem Wasserdampfgehalt zwischen 10–90 Vol.-%.

## 4.5. Langzeitpermeationsmessungen mit Wasserdampf im Sweep

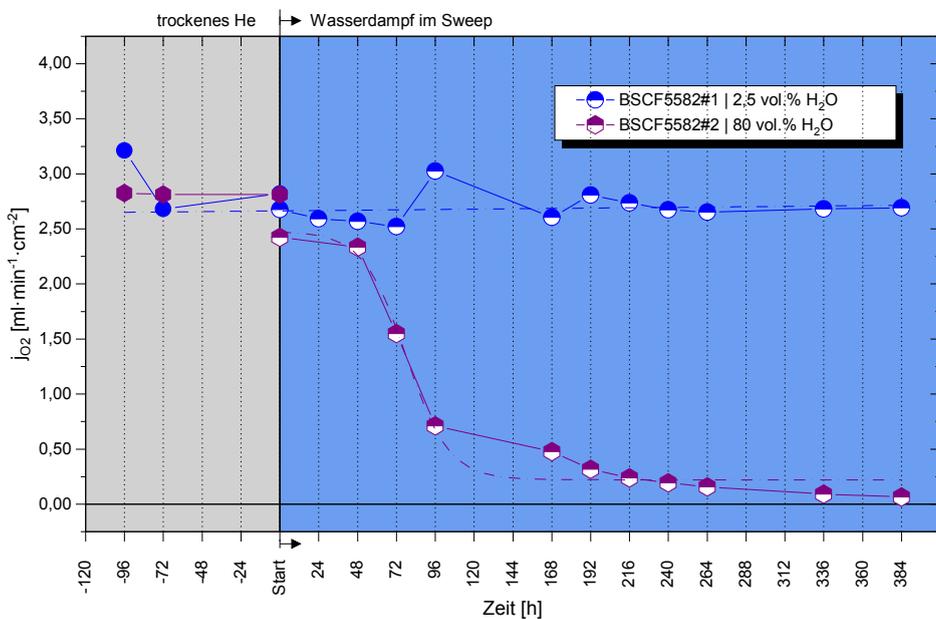
In der praktischen Anwendung sollen OTMs über längere Zeiträume eingesetzt werden und dabei möglichst konstant hohe Flussraten an Sauerstoff liefern. Dazu gehört auch die Langzeitstabilität gegenüber korrosiven Medien wie  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_x$  und Wasserdampf ( $\text{H}_2\text{O}$ ) sowie wechselnden Betriebstemperaturen. Insbesondere die Stabilität der Permeationsleistung von BSCF unter kraftwerksnahen Bedingungen wurde in der Literatur hinreichend untersucht. So konnten beispielsweise Engels et al. [79] einen negativen Einfluss von  $\text{CO}_2$  im Sweepgas auf die Permeationsleistung experimentell ermitteln, sowie die Bildung von Karbonaten wie  $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{CO}_3$  nachweisen. Andere Untersuchungen von Li et al. [62] haben gezeigt, dass die Permeationsleistung von BSCF in Langzeittests bei  $800^\circ\text{C}$  unter einem Luft/Helium Gradienten über die Zeit stark abnimmt, was eindeutig auf die Bildung von hexagonalen Phasenanteilen im Perowskit zurückzuführen ist. In diesem Zusammenhang wurden auch Anzeichen für eine kinetische Entmischung des Materials bei einer Auslagerungszeit von 2000 h festgestellt.

Daher sollen die Sauerstoffpermeabilitäten verschiedener Membranmaterialien über einen längeren Zeitraum im Permeationsbetrieb mit Wasserdampf als Spülgas systematisch untersucht werden, da in der Literatur dazu keine Daten vorliegen. Der Wasserdampfgehalt lässt sich an der neu aufgebauten Messanlage (Unterabschnitt 3.3.2) durch eine genaue Regelung der Wasser- und Trägergasmenge stufenlos einstellen. Dabei kann das Verhältnis von Wasserdampf zu Helium so eingestellt werden, sodass der Volumenstrom der Mischung für jedes Feuchtigkeitslevel gleich hoch ist. Um einen konstante Spülrate für alle Messungen zu gewährleisten, wird der Gesamtvolumenstrom  $\dot{V}_{\text{gesamt}}^{900^\circ\text{C}}$  für alle Wassergehalte auf einen konstanten Wert von  $1783 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  eingestellt. Abb. A.1 im Anhang gibt einen Überblick über die entsprechenden Einstellungen der Gas- und Flüssigkeitsregler, sowie die daraus rechnerisch resultierenden Volumenströme bei Prozesstemperatur. Der Wasseranteil im Sweep kann demnach im Bereich von 2,5 bis 90 Vol.-% variiert werden, wobei an der Messanlage bestimmte Level voreingestellt sind. Als Feedgas wird für alle Messreihen ein Fluss von  $200 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  Luft (Druckluft) verwendet. Die Messungen werden außerdem alle bei einer konstanten Temperatur von  $900^\circ\text{C}$  durchgeführt, um Phasenumwandlungen – insbesondere die Umwandlung von kubisch zu hexagonal im BSCF – zu vermeiden. Zudem werden alle Membranen, für eine bessere Vergleichbarkeit untereinander, auf eine Dicke von 1 mm präpariert und die Oberfläche bis zum feinsten Schleifschritt (P4000) geschliffen (vgl. Unterabschnitt 3.1.1). Die Auslagerungs-

zeiten der einzelnen Membranen liegen in einem Bereich von etwa 300–1000 Stunden. Vor dem Einschalten des Wasserdampfes, sowie beim Aufheizen und Abdichten der Membran im Rezipienten, wird trockenes Helium als Spülgas auf der Sweepseite eingesetzt. Zur Vergleichbarkeit der Messwerte mit Literaturangaben, erfolgt bei jedem Langzeitexperiment zunächst die Messung der Permeationsrate ohne Wasserdampf. Dazu wird die Temperatur nach dem Abdichten bei 1000 °C auf 900 °C abgekühlt und anschließend die Sauerstoffpermeation bei 415,15 ml·min<sup>-1</sup> He-Sweep für mehrere Tage gemessen, bis sich eine konstante Permeationsrate eingestellt hat.

#### 4.5.1. Langzeitpermeation BSCF5582

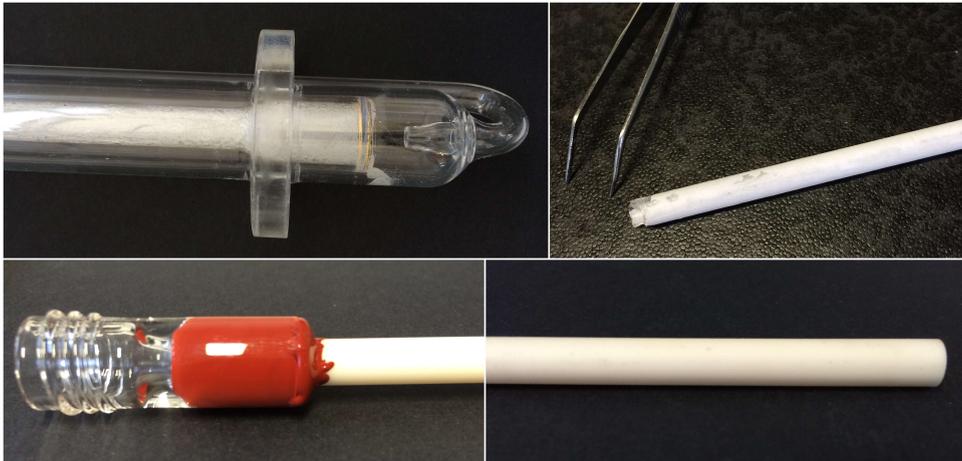
Abb. 4.7 zeigt den Verlauf der Permeationsrate  $j_{O_2}$  für eine 1 mm dicke Membran aus Ba<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>Co<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>O<sub>3- $\delta$</sub>  bei einem Wassergehalt von 2,5 Vol.-% und 80 Vol.-%. Deut-



**Abb. 4.7.** – Messung der Permeationsrate  $j_{O_2}$  der Membranen BSCF5582#1 und BSCF5582#2 bei 2,5 bzw. 80 Vol.-% H<sub>2</sub>O im Sweep über einen Zeitraum von 16 Tagen (384 h). Die starke Abnahme von  $j_{O_2}$  bei der Probe mit 80 Vol.-% H<sub>2</sub>O ist auf eine wasserdampfbedingte Korrosion des Quarzglasrezipienten und die daraus resultierende Ablagerung von Silikatphasen auf der Membran zu erklären.

lich erkennbar ist der schnelle Permeationsabfall der Probe BSCF5582#2 bei 80 Vol.-%

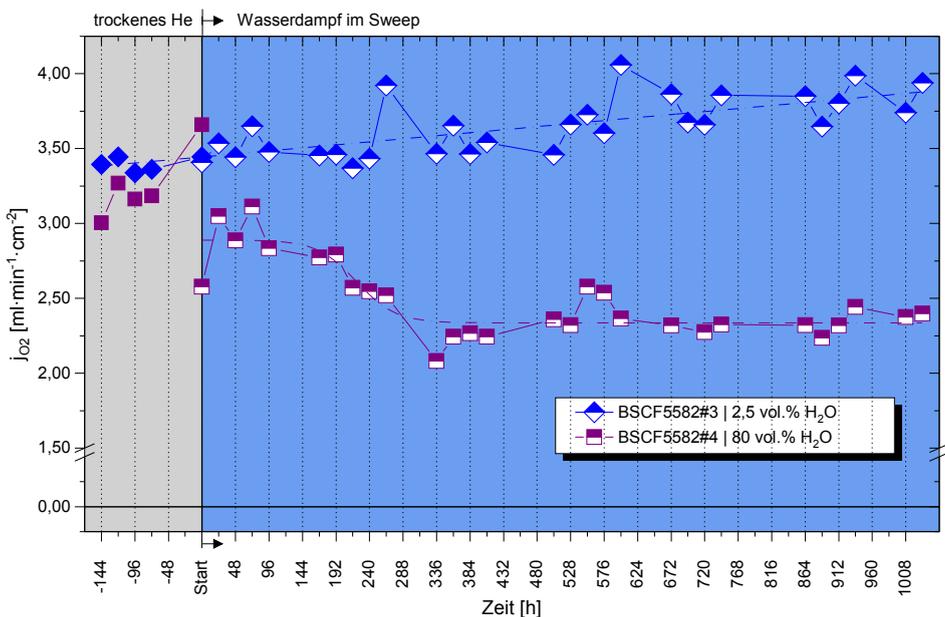
% Wasserdampf im Sweep. Zu Beginn der Messung zeigen beide Proben bei trockenem Sweepgas einen relativ hohen Sauerstofffluss ( $j_{O_2}$ ) im Bereich von etwa  $2,75\text{--}3,25 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Bereits nach wenigen Tagen Laufzeit (96 h) unter befeuchtetem Sweepgas (80 Vol.-% $\text{H}_2\text{O}$ ) sinkt  $j_{O_2}$  auf weniger als  $0,5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ , was einem Leistungseinbruch von über 80 % entspricht. Der niedrige Wassergehalt von 2,5 Vol.-% scheint die Permeationsleistung der Membran innerhalb der Messzeit nicht zu beeinflussen, da der ursprüngliche Sauerstofffluss über die gesamten 384 h konstant bleibt. Bei der anschließenden Nachuntersuchung der Probe BSCF5582#2 mit dem Elektronenmikroskop lassen sich Ablagerungen von  $\text{SiO}_2$  bzw. Silikatverbindungen auf der Oberfläche nachweisen (siehe auch Abb. 4.14). Außerdem ist eine deutlich sichtbare Veränderung der Oberflächenstruktur auf der Dampfseite der Membran nach dem Permeationsversuch zu erkennen. Diese Degradationseffekte sollen daher im nächsten Unterabschnitt 4.6.1 genauer untersucht werden. In der Ablagerung von  $\text{SiO}_2$  auf der Membranoberfläche liegt vermutlich die Ursache für den schnellen Rückgang der Permeationsrate im Experiment, da die dichte Schicht offensichtlich den Einbau des Sauerstoffs in das Membranmaterial behindert. Es ist daher davon auszugehen, dass die Degradation der Permeationsleistung zu einem Großteil auf Reaktionen mit dem Silizium des Quarzglasrezipienten zurückzuführen ist. Daher werden die Messungen mit einer leichten Modifikation des Messaufbaus wiederholt. Abb. 4.8 zeigt den Rezipienten und das korrodierte Spülgasrohr aus Quarzglas nach dem Permeationsversuch, sowie das neue Spülgasrohr aus Korund.



**Abb. 4.8.** – Foto: Korrosion des Quarzglasrezipienten sowie des inneren Spülgasrohres (oben); neues Spülgasrohr aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (unten).

### Wiederholungsmessung mit neuem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Rohr

Für die folgenden Permeationsmessungen wird daher anstelle des alten inneren Spülgasrohres (Abb. 3.1) aus Quarzglas ein neues aus Korund (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) eingesetzt, um das Abdampfen und Abscheiden von SiO<sub>2</sub> auf der Membranoberfläche zu verhindern. Daraufhin werden die beiden zuvor beschriebenen Langzeit-Permeationsmessungen am BSCF5582 unter den selben Versuchsbedingungen (2,5 und 80 Vol.-% H<sub>2</sub>O) wiederholt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind Abb. 4.9 zu entnehmen.



**Abb. 4.9.** – Wiederholung der Messung von Abb. 4.7 mit Sweepgasrohr aus Korund; BSCF5582#3 und BSCF5582#4 bei 2,5 bzw. 80 Vol.-% H<sub>2</sub>O über 44 Tage (1032 h).  $j_{O_2}$  nimmt zwar im zeitlichen Verlauf im Permeationsbetrieb mit 80 Vol.-% H<sub>2</sub>O auch ab, jedoch nicht so stark wie im vorherigen Experiment mit Quarzglas-Sweepgasrohr.

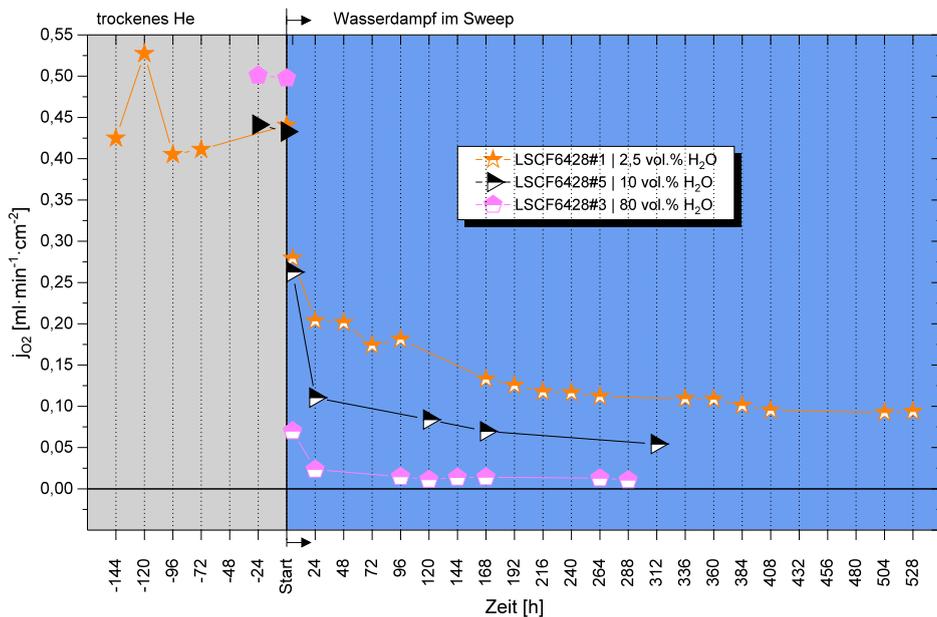
Die Permeationsraten der Proben BSCF5582#3 und BSCF5582#4 unter trockenem He-Sweep (415 ml·min<sup>-1</sup>) liegen wie bereits zuvor im Bereich von 3–3,5 ml·min<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup> (vgl. Abb. 4.9). Diese Werte decken sich mit Daten aus früheren Arbeiten, welche ebenfalls die Permeationsleistung von dichten 1 mm BSCF-Membranen untersucht und dabei vergleichbare Permeationsraten in einem Luft/He-Gradienten ermittelt haben (Engels et al. [79], Wang et al. [80] und Ellett et al. [81]).

**80 Vol.-% H<sub>2</sub>O:** Im Unterschied zur ersten Messung, bei der die Ergebnisse durch abdampfendes SiO<sub>2</sub> aus dem Rezipienten verfälscht wurden, zeigt die Probe BSCF5582#4 nur einen leichten Rückgang der Permeationsleistung von etwa 30 % über einen Auslagerungszeitraum von mehr als 1000 h bei 80 Vol.-% H<sub>2</sub>O im Sweep. Nach einem anfänglich leichten Einbruch der Permeation um etwa  $0,5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ , welcher direkt mit dem Einschalten des Wasserdampfes auftritt, bleibt der Sauerstofffluss zunächst über mehrere Tage konstant bei etwa  $2,75 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Erst nach etwa 100 h Laufzeit wird ein Rückgang in der Permeationsleistung beobachtet, welcher sich im weiteren Verlauf des Langzeitexperiments nach etwa 360 h auf ein konstantes Niveau von  $2,25 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  einpendelt. Mit fortschreitender Laufzeit wird kein weiterer Rückgang der Permeationsrate beobachtet, sodass das Experiment nach etwas mehr als 1000 h abgeschaltet wird. Die Sweepgasseite der Membran weist trotz Verwendung des neuen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Spülgasrohres eine deutliche Korrosion der Oberfläche im Vergleich zur Luftseite auf. Aus der Literatur bekannte Permeationsmessungen mit reinem Wasserdampf an BSCF-,Hollow-Fibre“-Membranen weisen ebenfalls einen starken Verlust an Permeationsleistung bereits nach kurzer Zeit auf. Die in Leo et al. [82] getestete kapillarförmige Membran aus Ba<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>Co<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>O<sub>3- $\delta$</sub>  zeigte nach 90 h im Betrieb mit Wasserdampf-Spülgas einen Permeationsverlust von mehr als 50 %. Dieser wurde mit der Bildung eines (Ba, Sr)-Karbonats auf der Membranoberfläche durch im H<sub>2</sub>O gelöstes CO<sub>2</sub> erklärt, welches den Oberflächenaustausch auf der Sekundärseite verringert. Die Spülrate betrug dabei  $0,098 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$ , was bei 900 °C einem Volumenstrom von etwa  $535 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  entspricht.

**2,5 Vol.-% H<sub>2</sub>O:** Beim Vergleich des Permeationsverlaufs mit geringer Wasserdampfkonzentration (2,5 Vol.-%) an Membran BSCF5582#3 (Abb. 4.9) ist kein Rückgang im Sauerstofffluss zu erkennen. Stattdessen steigt  $j_{\text{O}_2}$  im Verlauf der 1000 h von anfangs 3,5 auf etwa  $4 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  an. Diese Zunahme von etwa 14 % lässt sich mit einer Vergrößerung der spezifischen Oberfläche durch die Aufrauung der zuvor polierten Membranfläche erklären. Dies konnte anhand von REM-Aufnahmen am Querschliffen der ausgelagerten Membran bestätigt werden (siehe Abb. B.1 im Anhang). Mit einer größeren spezifischen Oberfläche erhöht sich die Zahl an TPBs, an denen die chemische Reaktion beim Ausbau des Sauerstoffs aus dem Kristallgitter stattfinden kann.

### 4.5.2. Langzeitpermeation LSCF6428

In diesem Abschnitt werden die Langzeitpermeationsuntersuchungen von 1 mm-Membranen aus  $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$  bei unterschiedlichen Wasserdampfgehalten zwischen 2,5–80 Vol.-% im Sweepgas vorgestellt. Die Auslagerungszeit unter befeuchtetem Sweepgas liegt etwa zwischen 280–530 h. Der Wasserdampfgehalt wird dabei, durch Anpassen der Trägergasmenge so eingestellt, dass sich der Gesamtvolumenstrom auf den unterschiedlichen Level nicht verändert. Somit kann sichergestellt werden, dass die Sauerstoffpermeation nicht durch unterschiedliche Sweepgasmenngen beeinflusst wird.



**Abb. 4.10.** – Messung der Sauerstoffpermeation  $j_{\text{O}_2}$  von LSCF6428 im Langzeitpermeationsversuch bei 2,5 Vol.-%, 10 Vol.-% und 80 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$  im Sweepgas (He).

**2,5 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$ :** Die orange Kurve in Abb. 4.10 gibt den Verlauf von  $j_{\text{O}_2}$  einer LSCF6428-Membran im Langzeit-Permeationsversuch mit 2,5 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$  befeuchtetem Sweep über 22 Tage (528 h) wieder. Diese Probe mit der Bezeichnung LSCF6428#1 zeigt vor dem Einschalten des Wasserdampfes eine Permeationsrate von etwas über  $0,4 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  Sauerstoff. Ähnliche Werte für eine 1,5 mm LSCF6428-Membran bei  $950^\circ\text{C}$  finden sich in Park et al. [78] ( $\sim 0,3 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). Bereits wenige Stun-

den nach Zugabe des Wasserdampfes sinkt  $j_{O_2}$  allerdings um mehr als 20 % und nimmt im Verlauf weiter ab. Nach 528 h Laufzeit hat der Sauerstofffluss einen Tiefpunkt von  $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  erreicht, was einem Permeationsverlust von  $>80 \%$  entspricht.

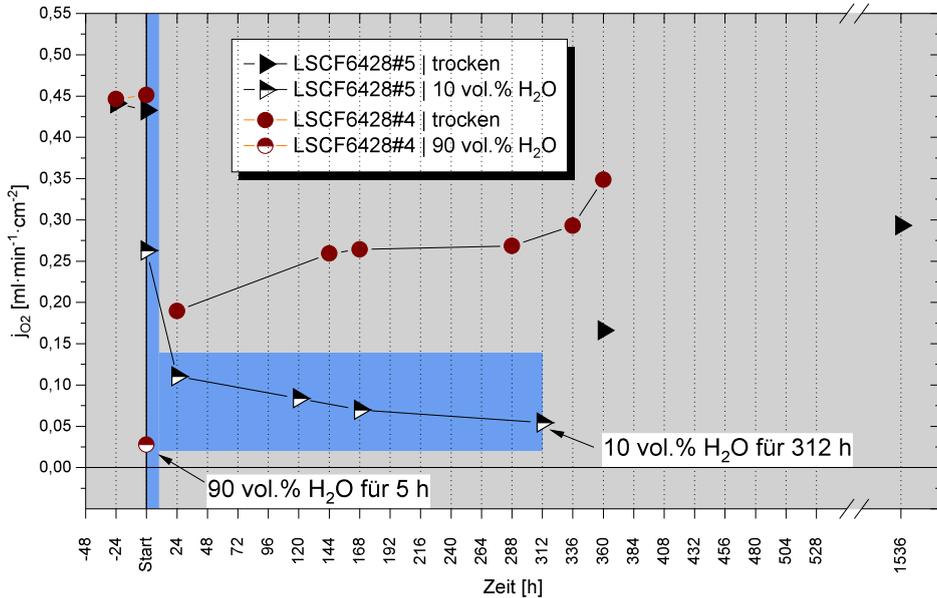
**10 Vol.-%  $H_2O$ :** Betrachtet man den Permeationsverlauf der Probe LSCF6428#5 bei 10 Vol.-%  $H_2O$  im Sweep (schwarze Kurve in 4.10), zeigt sich ein ähnlicher Verlauf, wobei  $j_{O_2}$  nach dem ersten Einbruch mit Einschalten des Wasserdampfes im Vergleich zu LSCF6428#1 noch stärker zurückgeht. Bereits nach 24 h Messzeit sinkt die Permeationsrate auf  $0,1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  ab. Bei 312 h Auslagerungszeit werden nur noch  $0,05 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ , also etwa 12 % des Ausgangswertes, gemessen. Anschließend wurde in diesem Versuch der Wasserdampf ausgeschaltet und die Membran auf der Sweepseite mit trockenem Helium gespült, um das Relaxationsverhalten zu untersuchen (vgl. unten).

**80 Vol.-%  $H_2O$ :** Die Membran LSCF6428#3, welche bei 80 Vol.-%  $H_2O$  im Spülgas betrieben wird (pinke Kurve in 4.10), weist direkt nach dem Einschalten des Wasserdampfes nahezu keine messbare Sauerstoffpermeation mehr auf.  $j_{O_2}$  fällt von anfangs  $0,5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  bei trockenem He auf  $0,05 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  (80 Vol.-%  $H_2O$ ) ab. Nach 24 h Messzeit verringert sich die Permeationsleistung weiter auf  $0,025 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ , wobei die Rate im weiteren Verlauf des Experiments weiter absinkt. Bei 288 h wurde der Versuch gestoppt, da der Permeationsverlust an dieser Stelle bereits mehr als 95 % entspricht. Der massive Rückgang in der Permeationsleistung bei 80 Vol.-% Wasserdampf im Sweep, steht im Widerspruch zu Untersuchungen von Wang et al. [83], die sowohl Permeationsmessungen mit geringen Wasseranteilen im Sweep als auch unter Verwendung von reinem Wasserdampf durchgeführt haben. Diese konnten bei niedrigen Wassergehalten ( $<7 \text{ Vol.-%}$ ) eine leichte Steigerung der Permeationsrate messen, welche jedoch vermutlich anhand des durch die Befeuchtung im Wasserbad erhöhten Volumenstroms des Sweepgases erklärt werden kann. Oberhalb von 12 Vol.-% Wasserdampf in Helium konnte eine minimale Degradation im Sauerstofffluss beobachtet werden, welche jedoch durch einen Wechsel zu reinem Helium vollständig reversibel war. Bei Verwendung von reinem Wasserdampf als Spülgas reduzierte sich der Sauerstofffluss der „Hollow Fibre“ dagegen um etwa 50 % der in Helium gemessenen Werte ( $0,4 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). Es konnte jedoch ein stabiler Sauerstofffluss von etwa  $0,2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  über einen Zeitraum von 500 h durch die Membran gemessen werden [83].

Die massive Degradation der Sauerstoffpermeation an LSCF6428 kann, wie aus den nach-

folgenden REM- und XRD-Untersuchungen (Unterabschnitt 4.6.2) der getesteten Membranen ersichtlich wird, nicht allein durch eine Veränderung der Mikrostruktur des Materials erklärt werden. Es wird daher vermutet, dass die Sauerstoffionen der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle bei den hohen Betriebstemperaturen an der Oberfläche der Membran adsorbieren und so den Sauerstoffausbau und die Bildung neuer Sauerstoffleerstellen behindern. Die  $\text{O}^{2-}$ -Ionen können demnach nicht mehr über die Leerstellen transportiert werden wodurch der Sauerstofftransport verlangsamt oder sogar ganz gestoppt wird. Diese Theorie wird durch die Untersuchungen von Wang et al. [83] bekräftigt.

**Relaxationsexperimente an LSCF6428:** Einige der im Wasserdampf Sweep-Betrieb gemessenen LSCF-Membranen wurden anschließend für mehrere Tage mit trockenem Helium gespült, um die Reversibilität der Membrandegradation zu überprüfen. Dabei konnte eine gewisse Regeneration des durch den Wasserdampf verursachten Leistungsverlustes beobachtet werden. Abb. 4.11 zeigt zwei der untersuchten Membranen, welche nach der Messung der Permeationsrate mit Wasserdampf im Sweep erneut unter trockenem Helium gemessen wurden. Die Membran LSCF6428#4 (braue Kurve in 4.11) wurde für etwa 5 h bei 90 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$  im Sweep betrieben, wobei sich die Sauerstoffpermeation von  $0,45 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  auf unter  $0,05 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  reduzierte. Durch den anschließenden Wechsel auf reines Helium konnte bereits am darauffolgenden Tag eine Permeationsrate  $j_{\text{O}_2}$  von etwa  $0,2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  gemessen, und durch fortlaufendes Spülen nach 360 h wieder auf  $0,35 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  gesteigert werden. Zum Vergleich ist die zuvor im Langzeitpermeationsversuch beschriebene Membran LSCF6428#5 (schwarze Kurve in 4.11) gezeigt. Diese wurde nach der Auslagerung für 312 h in 10 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$  für weitere 48 h mit trockenem Helium gespült, bevor die Permeationsrate  $j_{\text{O}_2}$  erneut bestimmt wurde. Die durch den Wasserdampf degradierte Permeationsleistung konnte dabei nur auf etwa 30 % der Ausgangsrate regeneriert werden. Nach einer weiteren Auslagerung der Membran LSCF6428#5 im Luft/He-Gradienten bei  $900^\circ\text{C}$  für mehr als 1000 h konnte  $j_{\text{O}_2}$  auf etwa  $0,3 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  regeneriert werden, was in etwa 60 % der ursprünglichen Permeationsrate entspricht. Beide Membranen (LSCF6428#4 und LSCF6428#5), die über einen Zeitraum von mehreren hundert Stunden unter einem Partialdruckgradienten ausgelagert wurden, zeigen Ausscheidungen von (Co, Fe)-Oxid auf der Luftseite der Membran. Diese entstehen offensichtlich durch Kationendiffusion entgegen der Richtung der Sauerstoffionendiffusion im Perowskitischen Material. Auf dieses Phänomen der kinetischen Entmischung wird in Unterabschnitt 4.6.2 genauer eingegangen. Es ist an dieser Stelle jedoch bereits festzuhalten, dass diese Entmischung eine negative Auswirkung auf



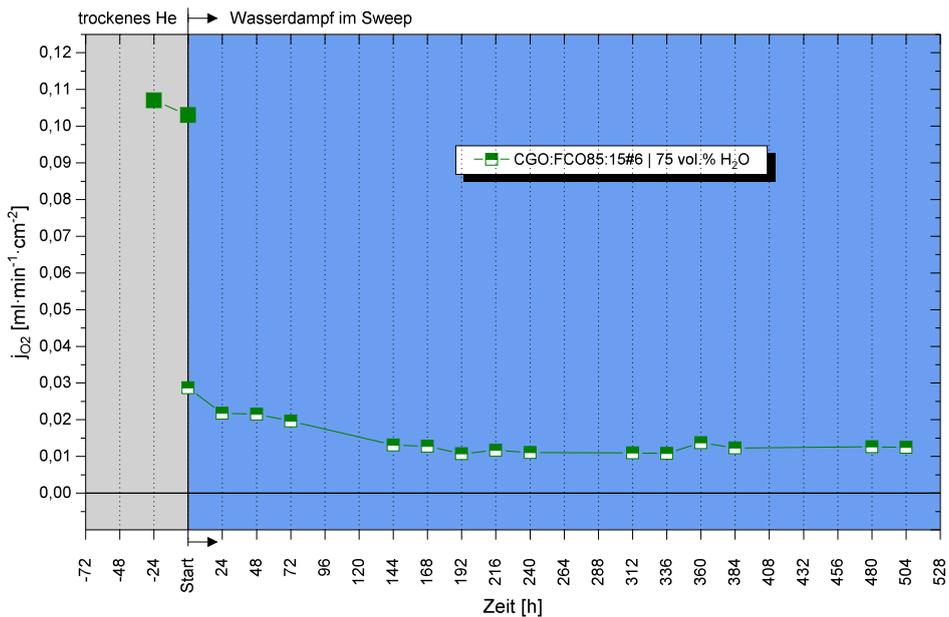
**Abb. 4.11.** – Relaxationsexperimente zur Bestimmung der Reversibilität der durch das Spülen mit Wasserdampf verursachten Degradation an LSCF-Membranen. Die durch blaue Flächen gekennzeichneten Versuche wurden unter befeuchtem Sweep betrieben, die grauen Flächen sind unter trockenem Helium gemessen. Nach abschalten des Wasserdampfes steigt die Permeationsrate wieder leicht an, erreicht allerdings auch nach langer Spülzeit mit trockenem He die ursprüngliche Ausgangsleistung nicht mehr.

den Sauerstoffaustausch an der Luftseite der Membran hat.

### 4.5.3. Langzeitpermeation CGO:FCO 85:15

Abb. 4.12 zeigt den Verlauf der Sauerstoffpermeation  $j_{O_2}$  einer Membran, gemessen bei trockenem Helium und anschließend bei 75 Vol.-% H<sub>2</sub>O im Sweep über 500 h Laufzeit. Die Permeationsrate für diese Probe (CGO:FCO85:15#6) liegt, mit trockenem He-Sweep, bei etwa  $0,1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  Sauerstoff ( $\log_{10}(\text{Permeanz}) = -7,36 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) und ist damit vergleichbar mit Daten aus Ramasamy et al. [42]. Wird der Permeationsversuch mit 75 Vol.-% Wasserdampf im Sweep betrieben, fällt der Sauerstofffluss zunächst auf  $0,029 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  ab und sinkt nach einigen Tagen auf ein Minimum bei  $0,013 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Weitere Untersuchungen über den Einfluss der Wasserdampfkonzentration im Sweep auf die Permeationsleistung von CGO:FCO wurden bereits in

Abschnitt 4.4 anhand von Wasserdampf-Loop Experimenten gemacht. Die Degradation der Sauerstoffpermeation kann unter Umständen durch eine Adsorption von  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen an den Dreiphasen-Grenzen (TPB) erklärt werden, welche den Sauerstoffaustausch auf der Sekundärseite der Membran behindern. Eine eindeutige mikrostrukturelle Veränderung der Membranoberflächen aufgrund der Auslagerung in befeuchtetem Sweepgas konnte anhand von XRD, REM- und EDX-Analysen nicht nachgewiesen werden (vgl. Unterabschnitt 4.6.3).



**Abb. 4.12.** – Messung der Sauerstoffpermeation  $j_{\text{O}_2}$  von CGO:FCG85:15#6 im Langzeitpermeationsversuch über 504h bei 75 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$  im Sweepgas.

## 4.6. Degradation der Membranmaterialien durch Permeationsbetrieb mit Wasserdampf

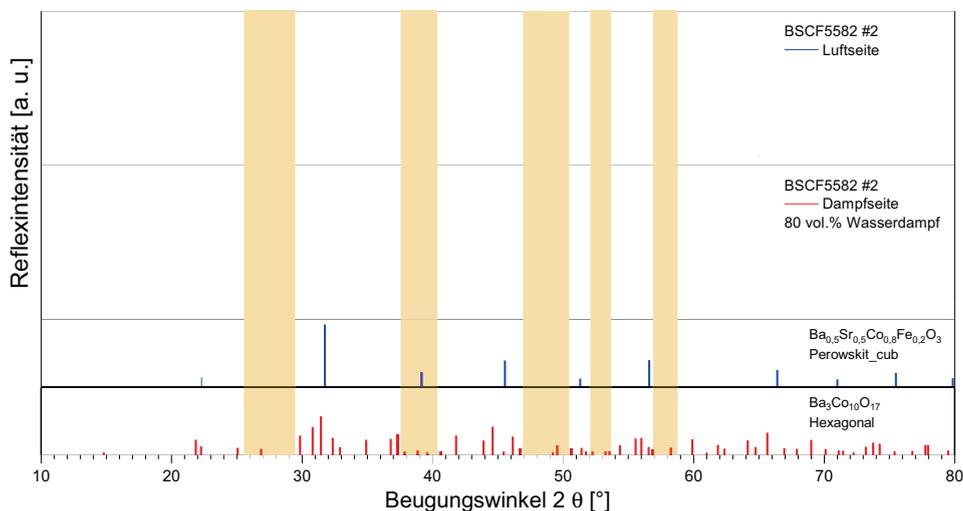
Durch den Einsatz von Wasserdampf als Spülgas im Langzeitpermeationsversuch wurde im vorangegangenen Abschnitt 4.5 eine starke Degradation der Permeationsleistung sämtlicher untersuchter Membranmaterialien festgestellt. In den folgenden Unterabschnitten 4.6.1 bis 4.6.3 werden die beobachteten Phänomene anhand analytischer Untersuchungen der im Permeationsversuch getesteten Membranen dargelegt und interpretiert. Hierfür kommen zum einen XRD-Messungen sowie REM-Aufnahmen mit EDX an Querschliffen zum Einsatz.

### 4.6.1. Degradation BSCF5582

Besonders die BSCF-Membranen zeigen durch einen langfristigen Betrieb in einem Luft/He-H<sub>2</sub>O Gradienten starke Degradationseffekte auf der Membranoberfläche. Dabei bildet sich auf der Wasserdampfseite (Sweep) eine raue Oberfläche, bedingt durch unterschiedliche Reaktionsprodukte des Membranmaterials mit dem befeuchteten Sweepgas.

**XRD-Messungen:** Abb. 4.13 zeigt das Röntgenbeugungsdiagramm der Probe BSCF5582#2 nach dem Permeationsversuch, gemessen auf der Luftseite (trocken) und der Dampfseite (80 Vol.-% H<sub>2</sub>O). Die Röntgenreflexe auf der Luftseite der Membran stimmen nahezu ideal mit den Reflexpositionen und Intensitäten der kubischen Phase aus der Datenbank (ICSD 109462) überein. Es ist daher davon auszugehen, dass die Luftseite keine Degradation erfahren hat. Auf der Dampfseite hingegen konnten die Reflexe mit hinreichender Genauigkeit einer hexagonalen Phase (Ba<sub>3</sub>CO<sub>10</sub>O<sub>3</sub>; ICSD 140501) zugeordnet werden. Reflexe des kubischen Ausgangsmaterials sind dagegen kaum noch auszumachen, bzw. werden von den hexagonalen überlagert. Durch die Permeationsmessung mit hohem Wasserdampfgehalt im Sweep hat sich die Probenoberfläche von BSCF5582 demnach grundlegend verändert, was wiederum den in Unterabschnitt 4.5.1 beschriebenen Verlust an Permeationsleistung erklärt. Die Reflexe, die im Beugungsbild braun hinterlegt sind, können weder der kubischen noch der hexagonalen Phase zugeordnet werden. Darüber hinaus sind keine passenden Übereinstimmungen in der Datenbank aufzufinden. Hinweise auf SiO<sub>2</sub>-Phasen, können auf den untersuchten Flächen mit der Röntgenbeugung nicht nachgewiesen werden, da diese vermutlich röntgenamorph sind. In den folgenden REM/EDX-Analysen werden jedoch Spuren von Silizium an der Membranoberfläche detektiert. Eine XRD-Analyse an dem korrodierten Spülgasrohr, welches

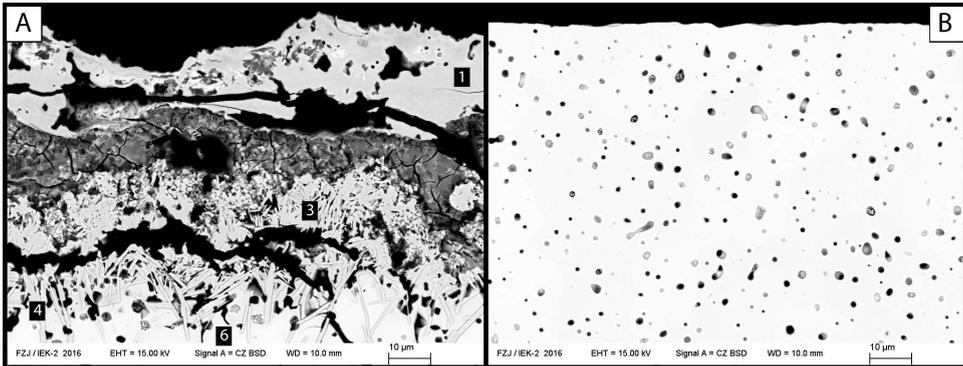
in Abb. 4.8 abgebildet ist, zeigt jedoch  $\alpha$ -Cristobalit und monoklinen Tridymit, bei den Hochtemperaturmodifikationen von  $\text{SiO}_2$ . Das dazugehörige XRD-Diagramm ist im Anhang Abb. C.1 zu finden.



**Abb. 4.13.** – XRD-Messung an der Membran BSCF5582#2 auf der Luftseite und auf der Dampfseite mit 80 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$ . Durch den Permeationsbetrieb mit Wasserdampf hat sich an der Membranoberfläche der kubische Perowskit in eine hexagonale Phase umgewandelt. Kubische Reflexe sind dabei nicht mehr eindeutig zu bestimmen. Die braun hinterlegten Bereiche im Röntgenreflexe können jedoch weder der kubischen noch der hexagonalen Phase zugeordnet werden.

**REM-Aufnahmen:** Im Anschluss an die XRD-Messung wurde die Membrantablette in Epoxidharz eingebettet und ein Querschliff fürs Elektronenmikroskop angefertigt. Abb. 4.14 zeigt Ausschnitte der degradierten Membranoberfläche (**A**), sowie der Membranrückseite (**B**), an der keine Veränderungen der Oberflächenstruktur erkennbar sind. Die Dampfseite ist von einer dichten silikathaltigen Ablagerung ((Ba, Sr, Co)-Silikat) bedeckt (**1**), welche durch Reaktionen des im Wasserdampf transportierten  $\text{SiO}_2$  aus dem Quarzglasrezipienten mit BSCF entstanden sein müssen.

In den nadeligen Strukturen wird anhand der EDX-Analyse an den Punkten **3** und **4** ein erhöhter Gehalt an Co sowie eine Verarmung an Ba und Sr im Vergleich zum perowskitischen Ausgangsmaterial nachgewiesen. Messpunkt **6** repräsentiert die Zusammensetzung des „bulk“-Materials ohne Degradation. Im rechten Bild **B** ist die ge-



**Abb. 4.14.** – Querschnitt der Membran BSCF5582#2, die bei 80 Vol.-% Wasserdampf für 384 h bei 900 °C im Permeationsversuch ausgelagert wurde. **A**: befeuchtete Sweepseite; **B**: trockene Feedseite. Es bildet sich auf der Dampfseite eine dichte Schicht aus Silikat, welche den Sauerstoffaustausch zwischen Membran und Gasphase behindert. Die Luftseite zeigt ein unverändertes keramisches Gefüge.

genüberliegende Membranoberfläche der Feedseite abgebildet, an der keine sichtbaren Veränderungen festzustellen sind. In Tbl. 4.8 sind die Messergebnisse der Elementanalysen mit dem EDX-Spektrometer aufgelistet. Die Werte sind jeweils in Mol.-% angegeben.

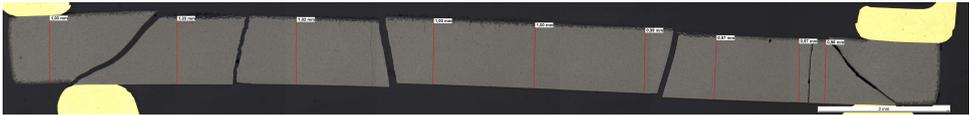
**Tbl. 4.8.** – EDX-Analysen der Punkte 1, 3, 4 und 6 in Abb. 4.14 **A** (in Mol.-%)

Punkt	Bereich	O	Si	Fe	Co	Sr	Ba
<b>1</b>	Oberflächenablagerung	56,3	21,1	0,7	3,5	5,1	13,3
<b>3</b>	Feine Nadelstruktur	54,2	0,0	9,4	25,4	2,6	8,5
<b>4</b>	Nadeln an Basis	53,6	0,0	4,1	31,2	1,7	9,5
<b>6</b>	Grundmaterial	53,6	0,0	4,8	17,7	11,3	12,6
BSCF5582	Stöchiometrisch berechnet	60	0	4	16	10	10

Die Ablagerung auf der Oberfläche besteht demnach aus einer nicht genau definierbaren silikatreichen Verbindung. Auffällig ist auch der hohe Fe-Gehalt in der Zwischenschicht an Punkt **3**, was auf eine Migration von Eisen zum Rand hindeutet.

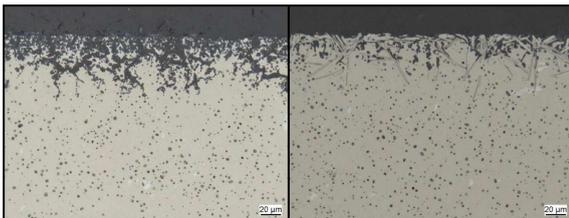
**Wiederholung mit neuem Spülgasrohr:** Im weiteren Verlauf der Permeationsuntersuchungen werden aufgrund der zuvor identifizierten Silikatablagerungen nur noch Messungen mit dem neuen Korund-Sweeprohr durchgeführt. Damit wird die Abdampfung und der Transport von  $\text{SiO}_2$  aus dem Quarzglas verhindert und somit eine Ablagerung auf der Membranoberfläche vermieden. Die Probe BSCF5582#5, welche über

500 Stunden mit 90 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$ –10 Vol.-% Helium im Sweep bei  $900^\circ\text{C}$  im Permeationsversuch betrieben wurde, weist auf der Sweepseite eine deutliche Aufrauung der Oberfläche auf. Dichte Ablagerungen Si-haltiger Phasen lassen sich im Querschliff jedoch nicht ausmachen. Abb. 4.15 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme über den gesamten Querschnitt der Probe BSCF5582#5. Die obere Seite wurde mit Wasserdampf



**Abb. 4.15.** – Gesamter Querschnitt der Probe BSCF5582#5, welche bei  $900^\circ\text{C}$  für 500 h in einem Luft/He– $\text{H}_2\text{O}$  Gradienten mit 90 Vol.-% Wasserdampf im Permeationsbetrieb ausgelagert wurde. Die Risse entstehen beim Abkühlen der Probe durch unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten von Keramik, Glas und Gold.

gespült und unterscheidet sich sichtbar von der gegenüberliegenden Feed-Seite durch ihre poröse Oberflächenstruktur im Zentrum der runden Probe. Darüber hinaus ist eine nadelige Struktur am Rand des Querschliffs in der Nähe der Golddichtung zu erkennen (Abb. 4.16). Somit erstreckt sich die Degradation über die gesamte mit Wasserdampf

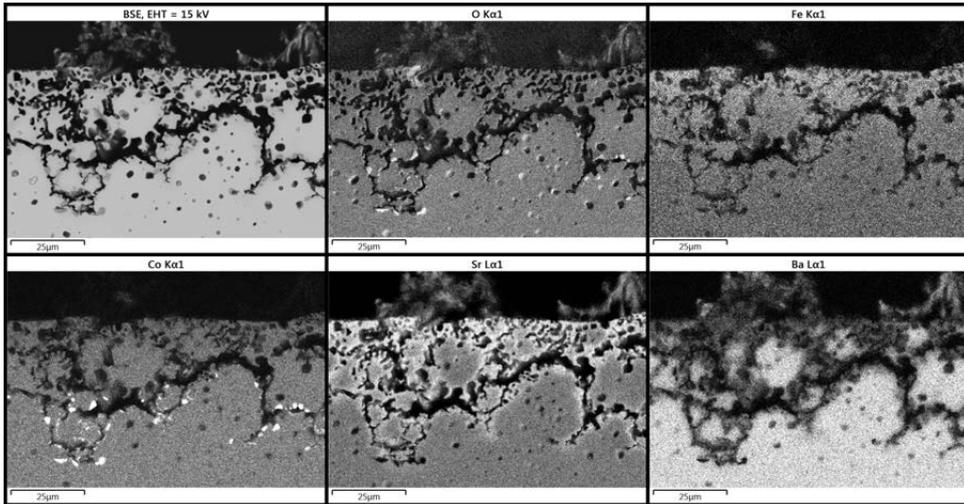


**Abb. 4.16** – Detailaufnahmen der degradierten Oberfläche der Probe BSCF5582#5; links: Aufgeraute Oberfläche im Zentrum der Membran; rechts: Nadelige Struktur am Rand der Membran

gespülte Oberfläche. Im Durchschnitt haben die degradierten Bereiche eine Tiefe von etwa  $20\text{--}30\ \mu\text{m}$ .

**REM-Aufnahmen:** Eine genauere Untersuchung erfolgt anhand elektronenmikroskopischer Aufnahmen (REM) der Querschliffe sowie einer detaillierten EDXS-Analyse der beiden unterschiedlichen Bereiche (vgl. Unterabschnitt 3.4.1).

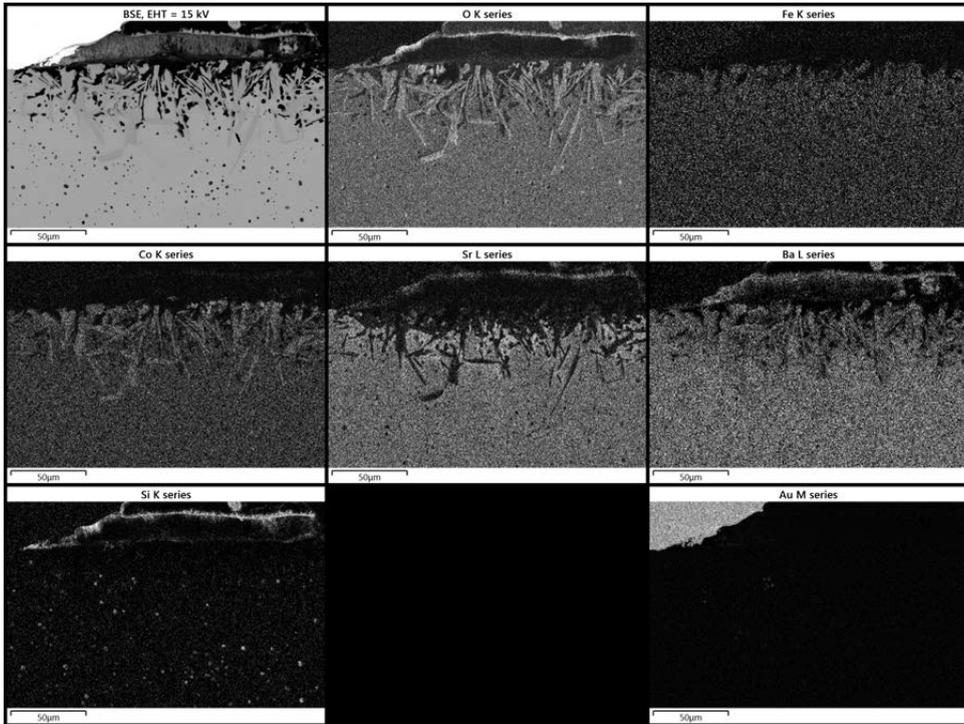
Abb. 4.17 und Abb. 4.18 zeigen jeweils ein EDX-Mapping vom Zentrum und vom Randbereich der untersuchten Probe BSCF5582#5. Auffallend ist die starke Vergrößerung der Membranoberfläche im Zentrum der runden Proben-Tablette, welche sich im Querschnittsbild als eine bis zu  $50\ \mu\text{m}$  tiefe Schicht mit unterschiedlichen Reaktionsprodukten offenbart. Weiterhin ist im oberflächennahen Bereich (Abb. 4.17) eine deutliche Verar-



**Abb. 4.17.** – BSCF5582#5: EDX-Mapping im Zentrum der Sweepseite (Wasserdampf); Langzeitpermeation für 500 h bei 900 °C; Feed= 200 ml · min<sup>-1</sup> Luft; Sweep= 90 Vol.-% H<sub>2</sub>O in He. Die hellen Bereiche zeigen Anreicherungen von Sr, Co, Fe und O. Ba ist in der oberflächennahen Zone verarmt.

mung an Barium bei gleichzeitiger Sr-Anreicherung an den Rändern der Poren und Furchen zu erkennen. Außerdem sind oxidische Ausscheidungen von Kobalt an der Basis der Reaktionsschicht zu erkennen. Demnach findet beim Betrieb der Membran mit Wasserdampf im Spülgas bei 900 °C eine kinetische Entmischung des Materials statt. Barium wird offensichtlich aus den oberflächennahen Bereichen herausgetragen, und wird möglicherweise als gasförmige Hydroxidverbindung (Ba(OH)<sub>2</sub>) abtransportiert.

In den Randbereichen der Membranprobe (Abb. 4.18) scheinen sich neue Phasen auszubilden, welche sich durch nadelige Ausscheidungen in den oberen 50 μm der reaktiven Zone bemerkbar machen. Diese nadeligen Strukturen sind reich an Kobalt und Sauerstoff und vollständig verarmt an Strontium. Durch EDX-Punktanalysen können diese Bereiche zweifelsfrei dem hexagonalen Ba<sub>3</sub>Co<sub>10</sub>O<sub>17</sub> zugeordnet werden (vgl. XRD Abb. 4.13). Außerdem findet sich am Kontakt zum Goldring eine dünne Lage siliziumhaltigen Materials, welches offensichtlich vom Druckstab des Glasrezipienten stammt. Die hexagonalen Nadeln sind hauptsächlich senkrecht zur Membranoberfläche ausgerichtet. Warum die Nadeln nicht im Zentrum der runden Proben zu finden sind, konnte nicht zweifelsfrei geklärt werden. Es wird aber davon ausgegangen, dass die Strömungsverhältnisse im Glasrezipienten (Abb. 3.1) dazu beitragen könnten, da die Mitte der Probe mit Gas



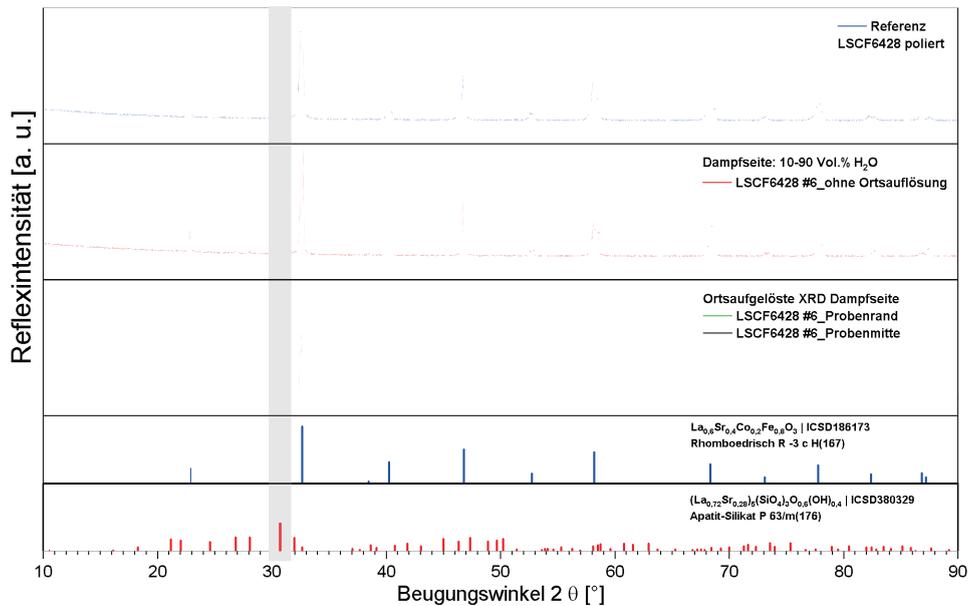
**Abb. 4.18.** – BSCF5582#5: EDX-Mapping am Rand der **Sweepseite (Wasserdampf)**; Langzeitpermeation für 500 h bei 900 °C; Feed= 200 ml · min<sup>-1</sup> Luft; Sweep= 90 Vol.-% H<sub>2</sub>O in He. Man erkennt nadelige Strukturen an der Membranoberfläche die sich aus Co, Fe und O zusammensetzen. Sr ist vollständig verarmt in diesen Nadeln.

angeströmt und dieses nach außen zum Goldring hin abgeführt wird. Möglicherweise ist der kinetische Massentransport im Zentrum entsprechend hoch, sodass neu gebildete Phasen direkt von der Oberfläche abtransportiert werden. Dafür würde auch die poröse Struktur mit den an Barium verarmten Rändern in Abb. 4.17 sprechen.

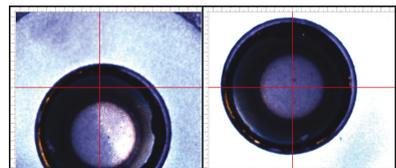
#### 4.6.2. Degradation LSCF6428

Sinterte Presstabletten aus  $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ , welche in feuchter Atmosphäre bei 900 °C und 69 Vol.-% H<sub>2</sub>O ausgelagert werden (siehe Abb. 4.2), weisen auch nach über 100 h keine offensichtlichen Effekte der Materialdegradation auf. Auch Membranen die im Permeationsexperiment unter Dualgas-Atmosphäre gemessen werden, zeigen abgesehen von einer leichten Verfärbung der Dampfseite, keine gravierende Veränderung der

Membranoberflächen. Trotzdem kommt es durch das Spülen mit Wasserdampf im Prüfstand zu einem massiven Abfall der Permeationsrate für Sauerstoff. Darum werden die getesteten Membranen mit Hilfe der XRD- und REM/EDX-Methode nachuntersucht, um mögliche Phasenumwandlungen und Entmischungseffekte aufzuklären.



**Abb. 4.19.** – XRD-Messung an LSCF6428#6, welche im Loop Experiment mit 90 Vol.-% H<sub>2</sub>O gespült wurde, sowie zwei ortsaufgelöste Diffraktogramme vom Probenrand und der Probenmitte. Als Referenz wurde eine nicht ausgelagerte Membran mit polierter Oberfläche gemessen. Man erkennt kaum Unterschiede zwischen der Referenz und der Dampfseite der ausgelagerten Probe.

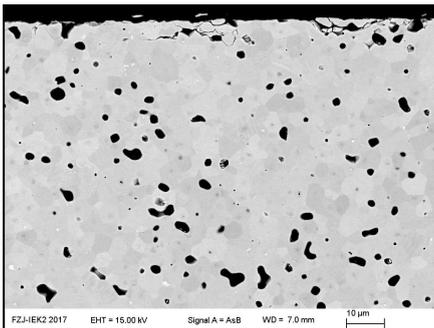


**Abb. 4.20** – Messpositionen der beiden ortsaufgelösten XRD-Analysen am Probenrand (links) und in der Probenmitte (rechts).

**XRD-Messungen:** Mit Hilfe der Röntgenbeugungsmethode (XRD) an einer dichten 1 mm LSCF6428-Membran wird die Phasenstabilität des Materials vor und nach dem Permeationsversuch untersucht. Dazu werden XRD-Messungen an der Oberfläche einer

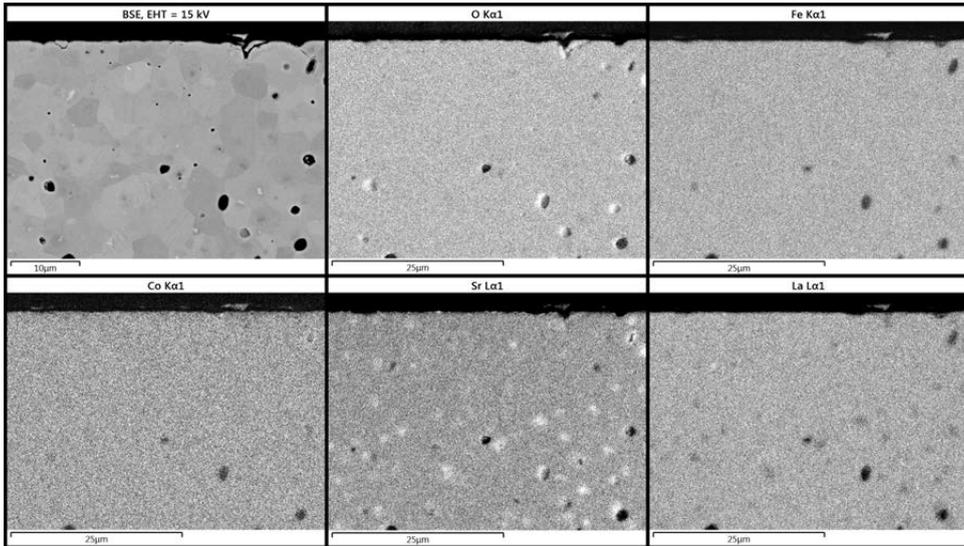
mit 90 Vol.-% Wasserdampf gespülten Membran, sowie an einer Referenzprobe im Ausgangszustand aufgenommen. Abb. 4.19 zeigt das Beugungsdiagramm mit dem Reflexmuster der Referenzprobe sowie der Dampfseite der getesteten Membran LSCF6428#6. Zudem werden an der Dampfseite zwei orts aufgelöste Messungen (Abb. 4.20) im Zentrum der Membran und am Rand aufgenommen. Im XRD-Diagramm ist zu sehen, dass keine Phasenumwandlungen auf der mit Wasserdampf gespülten Membranoberfläche auftreten. Die Reflexpositionen und Intensitäten, sowohl der unbehandelten Referenzprobe als auch der Dampfseite der Membran LSCF6428#6, stimmen exakt mit den Röntgendaten für  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3,5}$  aus der Datenbank (*engl.* Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) 186173) überein. Auf der Dampfseite finden sich zudem hinweise auf ein apatitisches Silikat (ICSD 380329) der Zusammensetzung  $(\text{La}_{0,72}\text{Sr}_{0,28})_5(\text{SiO}_4)_3\text{O}_{0,6}(\text{OH})_4$ , welches jedoch nur auf dem Probenrand detektiert wird.

**REM-Aufnahmen:** Bei der Betrachtung der REM-Aufnahmen von LSCF-Membranen, die mit Wasserdampf betrieben wurden, fallen auf der mit Wasserdampf gespülten Seite keine Veränderungen des keramischen Gefüges auf (Abb. 4.21). Die Membranoberfläche



**Abb. 4.21** – Querschnitt LSCF6428#3: Dampfseite wurde für 288 h mit 80 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$  im Sweep gespült. Membranoberfläche ist, bis auf kleinere Ausbrüche durch die Probenpräparation, unversehrt.

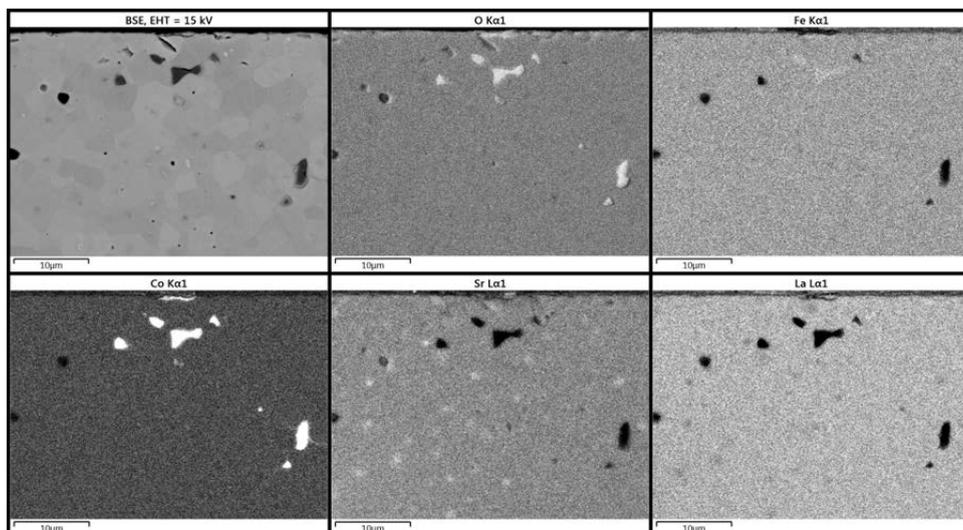
ist eben und nur vereinzelt finden sich kleinere Ausbrüche im Material, welche wahrscheinlich dem Prozess der Querschliffpräparation geschuldet sind. Es bilden sich im Unterschied zu den BSCF-Membranen (Unterabschnitt 4.6.1) keine neuen Phasen auf der Dampfseite aus. Die hier gezeigte Membran LSCF6428#3 wurde im Permeationsversuch für 288 h mit 80 Vol.-% Wasserdampf gespült. Während des Spülens mit Wasserdampf im Langzeitpermeationsversuch war die Sauerstoffpermeation um nahezu 95% abgesunken (vgl. Unterabschnitt 4.5.2). Anhand der aufgenommenen EDX-Mappings (Abb. 4.22) lassen sich keine Entmischungen oder ungewöhnliche Elementverteilungen auf der Sweepseite (80 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$  in He) feststellen. Alle in der Zusammensetzung enthaltenen Elemente sind homogen verteilt.



**Abb. 4.22.** – LSCF6428#3: EDX-Mapping der Sweepseite (Wasserdampf); Langzeitpermeation für 288 h; Feed=  $200 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  Luft; Sweep= 80 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$  in He. Die Dampfseite weist augenscheinlich keine Veränderungen der Membranoberfläche sowie keine Entmischung der chemischen Zusammensetzung.

Die Feedseite (Luft) zeigt hingegen vereinzelte Ausscheidungen einer Co- und Fe-reichen Phase (helle Bereiche). Diese konzentrieren sich auf der Feedseite in der Nähe der Membranoberfläche. Abb. 4.23 zeigt exemplarisch einen solchen Bereich. Mit Hilfe von EDX-Punktanalysen lässt sich für die Ausscheidungen eine Summenformel von  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  errechnen (siehe Tbl. 4.9).

**Inselförmige (Co, Fe)-Oxide:** Auf der über mehr als 1500 h ausgelagerten Probe LSCF6428#5 (Sweep: 312 h bei 10 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$ , anschließend 1224 h bei trockenem He) finden sich auf der Feedseite (Luft) zudem inselförmige Aufwachsungen im Querschliff (Abb. 4.24). Diese sind unregelmäßig über die Membranoberfläche verteilt und haben jeweils einen Durchmesser von etwa  $5 \mu\text{m}$ . EDX-Mappings und Punktanalysen in diesen Bereichen geben Aufschluss über die chemische Zusammensetzung dieser neu gebildeten Phasen. Die Inseln enthalten, genau wie die Ausscheidungen die auch schon in Abb. 4.23 beobachtet wurden, die Elemente Co, Fe und O jedoch kein La und Sr. Nach einer quantitativen Analyse ergeben sich für diese Phasen entsprechende Elementgehalte (Tbl. 4.9). Die Zusammensetzung entspricht mit hinreichender Genauigkeit der eines Kobalt-Eisen-Spinells der Form  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ . An diesen mit Spinell belegten Stellen ist demnach der



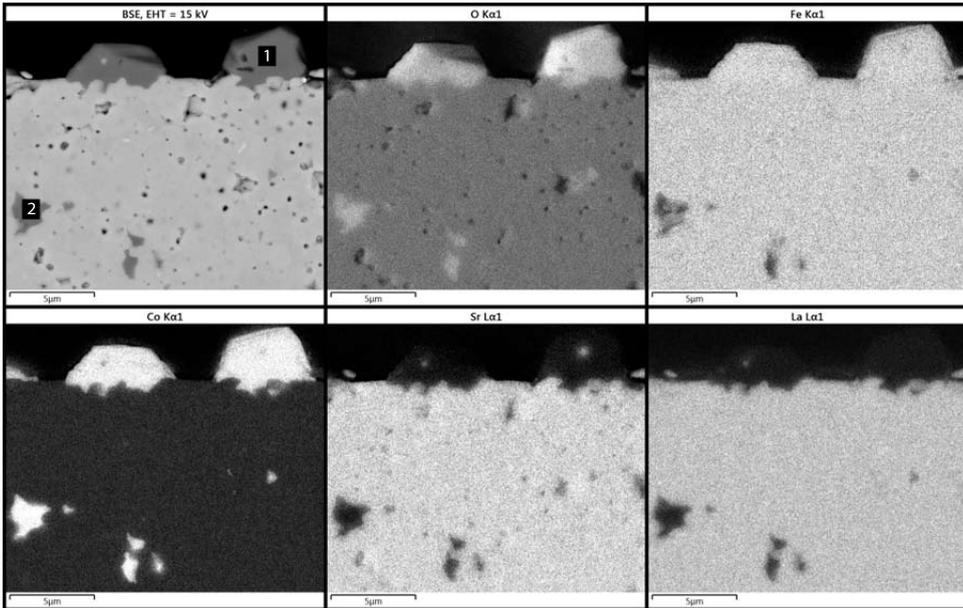
**Abb. 4.23.** – LSCF6428#3: EDX-Mapping der **Feedseite (Luft)**; Langzeitpermeation für 288 h bei 900 °C; Feed= 200 ml · min<sup>-1</sup> Luft; Sweep= 80 Vol.-% H<sub>2</sub>O in He. Hier lassen sich einzelne Bereiche mit erhöhtem Co, Fe und O Gehalt nahe der Oberfläche ausmachen.

Einbau von Sauerstoff in das Kristallgitter des Perowskits blockiert und damit der Oberflächenaustausch limitiert, was sich in einer Verminderung der Permeabilität bemerkbar macht. Die Sweepseite der Membran LSCF6428#5 zeigt keine Auffälligkeiten und wird daher an dieser Stelle nicht dargestellt.

Ähnliche Effekte der kinetischen Entmischung wurden bereits von Schlehüser et al. [84] an Langzeitpermeationstests bei Auslagerung in einem Luft/Argon-Gradienten beobachtet. Hierbei hatten sich nach einer Auslagerungszeit von 3000 h ebenfalls (Co, Fe)-Oxide in sehr ähnlicher Form auf der Membranoberfläche der Luftseite gebildet. Ebenso wurde die kinetische Entmischung von LSCF in Lein et al. [85] (2006), Wang et al. [86] (2009) und Wang et al. [87] (2011) ausführlich behandelt. Die Anreicherung von (Co, Fe)-Oxiden auf der sauerstoffreichen Feedseite wird darin über die unterschiedlichen Diffusionsko-

**Tbl. 4.9.** – Quantitative EDX-Analysen an (Co, Fe)-Oxid in Abb. 4.24 (in Mol.-%)

Messpunkt	O	Fe	Co	Sr
<b>1</b>	58,0	12,5	29,2	0,3
<b>2</b>	58,4	11,4	30,1	0,1
FeCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> berechnet	57,14	14,29	28,57	0



**Abb. 4.24.** – LSCF6428#5: EDX-Mapping der **Feedseite (Luft)**; Langzeitpermeation bei 900 °C; Feed= 200 ml · min<sup>-1</sup> Luft; Sweep= 10 Vol.-% H<sub>2</sub>O in He für 312 h, anschließend 1224 h mit trockenem He. Auf der Oberfläche der Luftseite bilden sich inselförmige Ausscheidungen welche reich an Co, Fe und O sind und wahrscheinlich durch kinetische Entmischung der entsprechenden Kationen entstanden sind.

effizienten der A- und B-Kationen in einem  $p_{O_2}$ -Gradienten erklärt. B-Kationen (Co, Fe) diffundieren dabei schneller in Richtung des geringeren  $p_{O_2}$  als die A- Kationen (La, Sr), wobei Co die höchste und La die geringste Diffusionsrate aufweist [86]. Dass dieser Effekt der kinetischen Entmischung bei den BSCF-Membranen nicht auftritt lässt sich anhand der geringeren Kationenbeweglichkeiten im Kristallverbund von BSCF erklären.

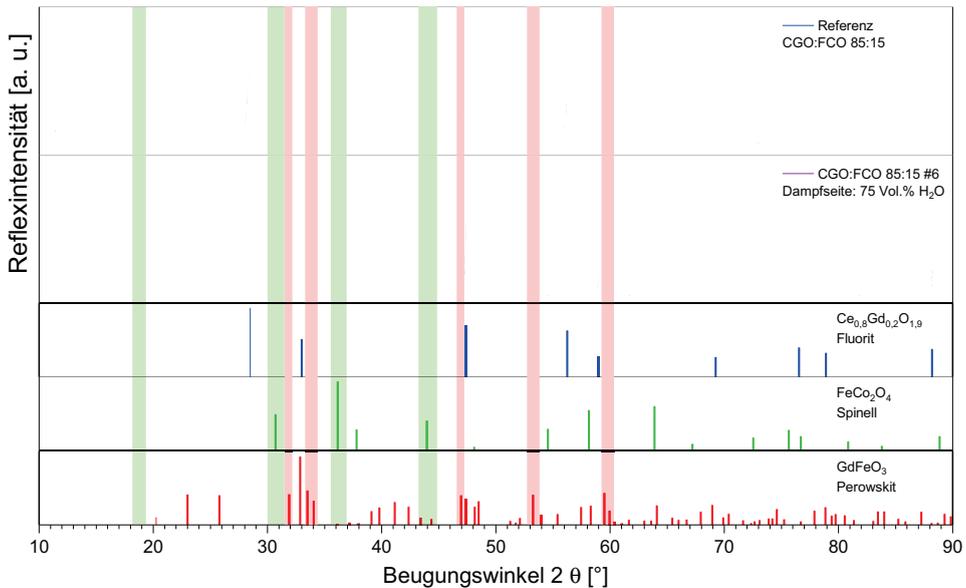
#### 4.6.3. Degradation CGO:FCO 85:15

Die untersuchten „Dual-Phase“-Membranen aus  $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2-\delta}-FeCo_2O_4$ , mit dem Mischungsverhältnis von 85 Gew.-% Fluorit und 15 Gew.-% Spinell zeigen bei der Langzeitpermeationsmessung (Abb. 4.12) ebenso wie LSCF einen starken Abfall der Permeationsrate, wenn Wasserdampf als Spülgas verwendet wird.

Nach 500 h Betriebszeit bei 900 °C (75 Vol.-% Wasserdampf Sweep; 200 ml · min<sup>-1</sup> Luft Feed) wurde die Membran CGO:FCO85:15#6 auf mögliche Degradationserscheinungen

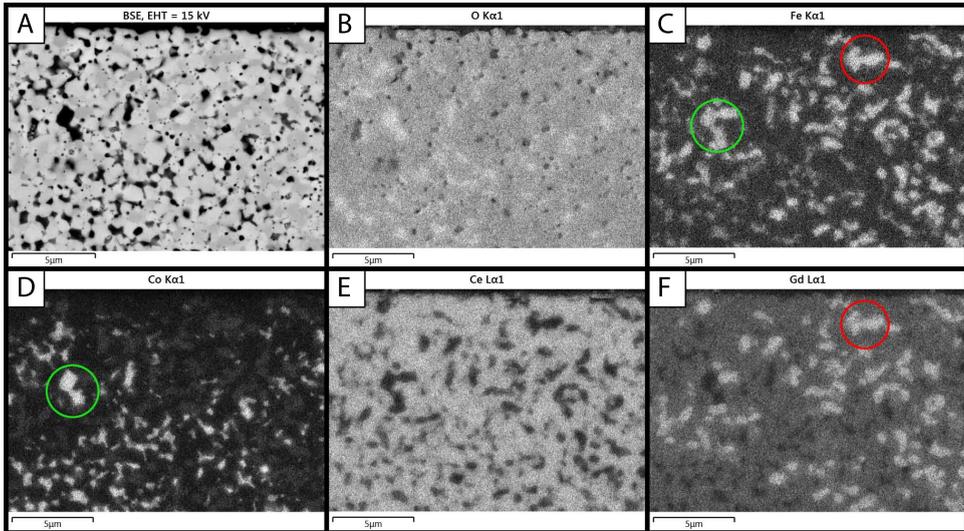
untersucht, sowohl in der Phasenzusammensetzung als auch der Mikrostruktur.

**XRD-Messungen:** Abb. 4.25 zeigt die Ergebnisse der XRD-Analyse der mit Wasserdampf gespülten Seite (Dampfseite) der Membran, sowie eine Referenzmessung einer Probe im Ausgangszustand. Die Hauptphase wird von dem fluoritischen Anteil des CGO



**Abb. 4.25.** – XRD-Messung an Membran CGO:FCO85:15#6, welche nach einem Loop-Experiment für weitere 500 h bei 900 °C mit 75 Vol.-% H<sub>2</sub>O im Sweep ausgelagert wurde. Als Feed wurden 200 ml·min<sup>-1</sup> Luft verwendet. Außerdem wurde eine unbehandelte Referenzprobe aus dem selben Material gemessen. Die Referenzprobe hat einen leicht höheren Spinellanteil, wohingegen sich bei der ausgelagerten Probe ein geringer Anteil Perowskitphase gebildet hat.

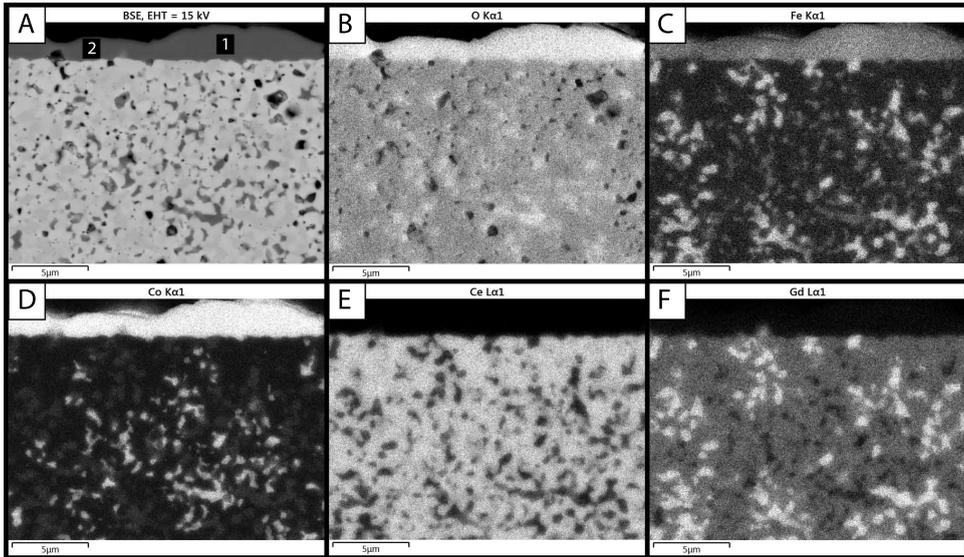
(Ce<sub>0,8</sub>Gd<sub>0,2</sub>O<sub>1,9</sub>) bestimmt. Der Anteil des FCO-Spinells (FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) zeigt hingegen auch in Bezug auf die Referenzprobe nur geringe Reflexintensitäten. Im direkten Vergleich der beiden Beugungsbilder fällt auf, dass der Phasenanteil an Spinell durch den Permeationsversuch leicht abnimmt (grün markierte Bereiche in 4.25). Der Perowskitanteil (GdFeO<sub>3</sub>) hingegen scheint auf der Dampfseite im Vergleich zur Referenz etwas zuzunehmen (rote Markierungen in 4.25). Der orthorhombische Perowskit bildet sich schon beim Sintern des Prestabletten bei 1200 °C durch Diffusionsvorgänge [42]. Darüber hinaus gibt es keine zusätzlichen Röntgenreflexe im Diffraktogramm, die nicht den drei oben genannten Phasen zugeordnet werden können.



**Abb. 4.26.** – CGO:FCO85:15#6: EDX-Mapping der Sweepseite (Wasserdampf); 900 °C; die Membran wurde zuerst im Wasserdampf-Loop Experiment gemessen und anschließend für 500 h bei 75 Vol.-% in He ausgelagert. Man erkennt zwischen dem Hauptgefüge aus Fluorit (CGO) einzelne Körner der Spinellphase (grüne Kreise) sowie Perowskit (rote Kreise).

**REM-Aufnahmen und EDX:** Rückstreuelektronenbilder (BSE) und Elementverteilungsbilder (EDX-Mappings) geben Aufschluss über die Verteilung der drei mit XRD identifizierten Phasen innerhalb des Membranmaterials. In Abb. 4.26 ist die mit Wasserdampf gespülte Seite im Querschnitt, sowie die Verteilung der Elemente anhand eines EDX-Mappings dargestellt. Fe und Gd-reiche Bereiche (rote Kreise in **C** und **F**) sind der perowskitischen Phase ( $\text{GdFeO}_3$ ) zuzuordnen. Ansammlungen mit erhöhtem Co und Fe-Gehalt (grüne Kreise in **C** und **D**) stellen den Spinell ( $\text{FeCo}_2\text{O}_3$ ) dar. Dieser enthält kein Gd und Ce. Den Hauptanteil der Körner im Gefüge bildet jedoch der Fluorit (CGO) mit starkem Ce und mäßigem Gd-Signal im Elementverteilungsbild.

Auf der Luftseite der Membran CGO:FCO85:15#6 hat sich nach dem 500 h Permeationsexperiment eine dichte Schicht auf der Membranoberfläche gebildet. Das entsprechende REM-Bild sowie die Elementverteilung zeigt Abb. 4.27. Hierin ist eine durchgehende Ablagerung von etwa 2  $\mu\text{m}$  dicke auf der Oberfläche zu erkennen, welche entsprechend dem EDX-Mapping aus Co und Fe zusammengesetzt ist. Die quantitative EDX-Analyse (Tbl. 4.10) hat eine stöchiometrische Zusammensetzungen ergeben, die in etwa der des Spinells ( $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ ) entspricht. Im Inneren der Membran zeigt sich eine ähnliche Ele-



**Abb. 4.27.** – CGO:FCO85:15#6: EDX-Mapping der **Feedseite (Luft)**; 900 °C; Die Membran wurde zuerst im Wasserdampf-Loop Experiment gemessen und anschließend für 500 h bei 75 Vol.-% in He ausgelagert. Auf der Membranoberfläche der Luftseite bildet sich durch kinetische Entmischung eine dichte Schicht aus Spinellphase ( $\text{FeCO}_2\text{O}_4$ ), welche den Sauerstoffeinbau blockiert somit die Permeation zum erliegen kommt.

mentverteilung wie auf der Dampfseite. CGO- und FCO-Phasen sind gleichmäßig im keramischen Gefüge verteilt. Als Ursache für die Anreicherung dieser Spinellphase auf der Luftseite kann die Kationenbeweglichkeit entlang eines chemischen Gradienten angeführt werden, welcher dem Gradienten im  $p_{\text{O}_2}$  entgegensteht. Die Diffusionsraten für Co und Fe sind dabei vermutlich, wie auch schon bei LSCF beobachtet [87], größer als die der anderen Kationen (Ce, Gd). Auf die Permeationsleistung der Membran hat die dichte Schicht auf der Luftseite in sofern einen entscheidenden Einfluss, da in der Spinellphase kein Sauerstoff transportiert werden kann. Zur Dissoziation und Aufnahme von Sauerstoffionen bedarf es einer 3-Phasen Grenze zwischen Fluorit (CGO), Spinell (FCO)

**Tbl. 4.10.** – Quantitative EDX-Analysen an (Co, Fe)-Oxid in Abb. 4.27 (in Mol.-%).

Messpunkt	O	Fe	Co	Sr
<b>1</b>	56,38	7,2	36,42	-
<b>2</b>	56,56	6,13	37,31	-
Spinell ( $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ ) berechnet	57,14	14,29	28,57	0

und dem Gasraum auf der Luftseite der Membran. Diese ist im Falle einer Anreicherung der Spinellphase an der Oberfläche nicht mehr vorhanden, weshalb der Sauerstoff nicht in das Kristallgitter des CGO eingebaut werden kann.

### 4.7. Diskussion

Die in dieser Arbeit untersuchten Membranmaterialien eignen sich, den vorliegenden Ergebnissen zufolge, nur bedingt für den Einsatz im Wasserdampf Spülgasbetrieb. Membranen der Zusammensetzung BSCF5582 zeigen jedoch, trotz augenscheinlich starker Korrosion der mit Wasserdampf gespülten Oberflächen, eine relativ hohe Sauerstoffpermeation auch über mehrere hundert Betriebsstunden. Die Korrosion tritt sowohl bei Membranen auf die im Permeationsversuch unter dynamischer Dualgasatmosphäre (Luft vs. He/H<sub>2</sub>O) gemessen, als auch bei Presslingen die lediglich in einem befeuchteten He-Gasstrom ausgelagert werden. Membranen aus dem selben Material, welche in früheren Untersuchungen beispielsweise mit CO<sub>2</sub> im Sweep betrieben wurden (vgl. Engels et al. [79]), zeigten bereits in Gegenwart von geringen Mengen CO<sub>2</sub> eine signifikante Verschlechterung der Permeationsleistung. Bei einem Anteil von lediglich 15 Vol.-% CO<sub>2</sub> in He wurde dabei eine Degradation von über 80 % festgestellt. BSCF-Membranen welche dagegen in der aktuellen Arbeit mit 80 Vol.-% H<sub>2</sub>O in He betrieben werden, weisen dagegen lediglich 39% Degradation in der Sauerstoffpermeation auf. Allerdings ist die durch CO<sub>2</sub> verursachte Degradation, im Gegensatz zu der durch Wasserdampf verursachten, ein vollständig reversibler Vorgang, da sich die gebildeten Karbonate in Abwesenheit von CO<sub>2</sub> bei  $T > 750^\circ\text{C}$  wieder zersetzen [88]. Der Wasserdampf führt zwar zu einer irreversiblen Korrosion des BSCF, die Permeabilität läuft jedoch nach einem anfänglichen leichten Leistungsabfall in einen stabilen Zustand mit konstantem Sauerstofftransport über die Membran. Membranen aus BSCF könnten daher beispielsweise in einem Oxyfuel-Kraftwerk eher unter Wasserdampf als unter CO<sub>2</sub> als Spülgas betrieben werden.

Anders liegt der Fall bei LSCF6428, welches zwar keine offensichtliche Korrosion durch den Kontakt mit Wasserdampf erfährt, jedoch in Bezug auf die Permeationsleistung bereits bei geringen Wasserdampfanteilen im Sweep eine stark verringerte Transportrate aufweist. Membranen aus LSCF haben im Permeationsbetrieb mit 80 Vol.-% Wasserdampf in Helium eine um mehr als 95 % verringerte Permeation für Sauerstoff im Gegensatz zu Messungen in reinem Helium gezeigt. Dieser Effekt ist teilweise reversibel, solange die Spülzeit unter Wasserdampf nur kurz andauert und lässt sich vermutlich durch Adsorption von H<sub>2</sub>O-Molekülen an der Membran erklären, welche den Sauerstoffaustausch

zwischen Feststoff und Gasphase blockieren. Dafür konnte jedoch im Rahmen dieser Arbeit kein stichhaltiger Beweis gefunden werden. Ein längerer Permeationsbetrieb über mehrere 100 h in Dualgas mit befeuchtetem Helium auf der Sweepseite führt zu einer kinetischen Entmischung des Materials, was wiederum ebenfalls eine verschlechterte Sauerstoffpermeation zur Folge hat. Dieser Effekt der kinetischen Entmischung, welcher auch in der Literatur bekannt ist ([84–87]) und durch unterschiedliche Kationen-Beweglichkeit im LSCF verursacht wird, ist irreversibel und führt zu einer dauerhaften Umverteilung der Elemente im keramischen Gefüge. Welchen Einfluss der Wasserdampf auf diese Vorgänge hat, und ob dieser die Entmischung eventuell beschleunigt, konnte bisher nicht zweifelsfrei geklärt werden. Die kinetische Entmischung tritt jedoch auch bei trockenem Sweep nach einer Auslagerung mehreren 1000 h in Dualgasatmosphäre auf (vgl. [84]). Bedingt durch die kinetischen Entmischung, die generell sehr niedrige Permeationsrate sowie die starke Degradation in der Sauerstoffpermeation durch den Einsatz von Wasserdampf im Sweep ist LSCF als Membranmaterial für Gastrennmembranen weniger zu empfehlen. Hinsichtlich  $\text{CO}_2$ -Toleranz zeigt LSCF hingegen eine deutlich bessere Stabilität als BSCF.

Dual-Phase Membranen der Zusammensetzung CGO:FCO, welche als besonders Widerstandsfähig gegenüber  $\text{CO}_2$  im Oxyfuel-Prozess gelten, reagieren in Bezug auf die Sauerstoffpermeation in Dualgas mit befeuchtetem Helium ähnlich wie LSCF auf den Wasserdampf im Sweep. Je nach genauem Mischungsverhältnis zwischen CGO und FCO ist die Degradation mehr oder weniger stark ausgeprägt. Membranen der Mischung CGO:FCO 60:40 (Gew.-%) sind dabei weniger stark vom direkten Einfluss auf des Wasserdampfanteils auf die Sauerstoffpermeation betroffen als Zusammensetzungen im Verhältnis CGO:FCO 85:15 (Gew.-%). Auch hier ist die Degradation größtenteils auf kurze Sicht reversibel, was die Wasserdampf-Loop Experimente bestätigen. Als Ursache für den raschen Rückgang der Permeationsrate wird wieder die Adsorption von  $\text{H}_2\text{O}$  vermutet, welches mit dem Abstellen des Wasserdampfes langsam wieder von der Oberfläche desorbiert. Eine Langzeitstabilität der Dual-Phase Membranen in Dualgasatmosphäre im Luft/ $\text{H}_2\text{O}$ -He Gradienten ist jedoch nicht gegeben, da sich bereits nach 500 h auf der Luftseite durch kinetische Entmischung eine durchgehende Schicht Co-Fe-Spinell ausbildet. Dadurch ist der Austausch des Sauerstoffs zwischen Keramik und Gasphase behindert und der Sauerstofftransport durch die Membran dauerhaft unterbunden. CGO:FCO ist deshalb ebenfalls nicht zu empfehlen bezüglich dem Einsatz als Membranmaterial im Langzeitbetrieb sowie mit Wasserdampf als Spülgas.



## 5. Zusammenfassung

Keramische Hochtemperaturmembranen zur Abtrennung von Sauerstoff aus der Luft gewinnen in vielen energierelevanten und industriellen Bereichen zunehmend an Bedeutung. Für moderne CO<sub>2</sub>-Speicherkonzepte im Rahmen von CCS werden beispielsweise im Oxycombustion-Verfahren große Mengen an Sauerstoff für eine klimafreundlichere Verbrennung fossiler Energieträger benötigt. Konventionelle großtechnische Verfahren zur Sauerstoffgewinnung, wie die kryogene Luftzerlegung (Linde-Verfahren) oder die VPSA, können die geforderten Produktionsraten zwar problemlos erfüllen, bedeuten aber einen enormen zusätzlichen Energieaufwand für den Kraftwerksprozess. Sauerstoffionleitende Membranen (OTMs) stellen daher eine vielversprechende Alternative dar, welche sich oft mit wenig Energieaufwand in einen solchen Kraftwerksprozess integrieren lassen. Sie eignen sich aber auch für eine Vielzahl weiterer Anwendungen wie die Produktion von Synthesegas durch partielle Oxidation von Methan oder zur Bereitstellung von reinem Sauerstoff für großindustrielle Prozesse bei der Stahlherstellung oder in der chemischen Industrie.

Meist werden mischleitende (MIEC) Perovskite als Materialien für OTMs eingesetzt, da diese bei Temperaturen zwischen 600–1000 °C mit die höchsten Sauerstofftransportraten aufweisen. Sauerstoffionen können durch das dichte Material über Fehlstellen im kristallinen Gitter von der sauerstoffreichen zur sauerstoffarmen Seite der Membran diffundieren. Dabei wird eine besonders hohe Selektivität erreicht, da Stickstoff und andere Bestandteile der Luft nicht transportiert werden können. Die Geschwindigkeit dieses Transportprozesses wird, neben der ionischen und elektrischen Leitfähigkeit des Materials, durch die Temperatur sowie den chemischen Gradienten im Sauerstoffpartialdruck ( $p_{O_2}$ ) über die Membran gesteuert. Für einen schnellen Sauerstofftransport muss demnach der Sauerstoff auf der Rückseite der Membran abtransportiert werden. Dies kann entweder durch das Absaugen der Permeatseite erfolgen, was jedoch einen hohen zusätzlichen Energieaufwand für den Prozess bedeutet, oder durch das Spülen mit einem Gas mit geringem  $p_{O_2}$ . Hierfür sieht das Oxyfuel-Konzept primär die Verwendung von recykliertem Rauchgas zum Spülen der Membran vor, da dieses direkt im Kraftwerk durch

die Verbrennung entsteht und somit leicht verfügbar ist. Probleme treten allerdings im Zusammenhang mit der chemischen Stabilität der verwendeten Membranmaterialien auf, da diese teilweise durch  $\text{CO}_2$  und die im Rauchgas enthaltenen Verunreinigungen wechselwirken und dabei geschädigt werden. Neue Überlegungen befassen sich dagegen mit der Verwendung von Wasserdampf als Spül- und Transportmedium für den Sauerstoff, welcher im Membranmodul gewonnen wird. Wasserdampf kann im Kraftwerksbetrieb durch Nutzung der Abwärme mit geringem Energieaufwand erzeugt werden und hat den Vorteil, dass das Kondensat sich leicht vom gasförmigen Sauerstoff abtrennen lässt.

Diese Arbeit beschäftigt sich daher mit Untersuchungen der Permeationsleistung von drei potentiellen Membranmaterialien (s.u.) unter Verwendung von Wasserdampf als Spülgas. Dazu wird ein experimenteller Aufbau zur Bestimmung der Transportrate unter befeuchtetem Spülgas im Labormaßstab entwickelt, mit dem der Einfluss des Wasserdampfgehaltes auf die Sauerstoffpermeation gemessen werden kann. Dabei wird ein planares Membrankonzept mit flachen Modellproben verfolgt. Runde Proben-Tabletten von 15 mm Durchmesser und 1 mm Dicke werden bei hohen Temperaturen in einer Dualgasatmosphäre (Sauerstoff-Partialdruckgradient  $\nabla p_{\text{O}_2}$ ) ausgelagert. Die Feedseite der Membran wird dabei mit Luft gespült, während auf der sauerstoffärmeren Sweepseite ein Inertgas mit wechselnden Anteilen an Wasserdampf zum Einsatz kommt. Der Wasserdampf wird in der Anlage durch Verdampfen von flüssigem Wasser in einem Trägergasstrom erzeugt und mit diesem in den Quarzglasrezipienten zur Membran geleitet. Nach der Permeation wird Sauerstoffkonzentration im Trägergasstrom gemessen. Als Betriebstemperatur für die Untersuchungen werden  $900^\circ\text{C}$  gewählt, da bei dieser Temperatur keine Phasenübergänge in den Materialien zu erwarten sind. BSCF zeigt beispielsweise bei  $T < 850^\circ\text{C}$  eine Umwandlung des kubischen Perowskits zur hexagonalen Phase.

Als Membranmaterialien werden mischleitende (MIEC) Perowskite sowie eine sogenannte „Dual-Phase“-Membran getestet.  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF5582) gilt als eines der MIEC-Materialien mit den höchsten Permeationsraten für Sauerstoff die jemals erreicht wurden. Es zeigt jedoch eine ausgeprägte Intoleranz gegenüber  $\text{CO}_2$ , weshalb der anwendungsrelevante Einsatz im Oxyfuel-Verfahren mit rezykliertem Rauchgas problematisch ist. Seine Stabilität sowie Sauerstoffleitfähigkeit unter Verwendung von wasserdampfhaltigem Spülgas soll daher im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden. Membranen aus  $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF6428) gelten dagegen als wesentlich resistenter gegenüber  $\text{CO}_2$  und anderen Verunreinigungen, weisen allerdings auch niedrigere Sauerstoffleitfähigkeiten auf. Sie stellen daher eine alternative zu BSCF dar und sollen ebenfalls auf ihre Eignung als Membranen im Spülbetrieb mit Wasserdampf getestet

werden. Ein relativ neuer Ansatz für Membranmaterialien mit hoher chemischer Stabilität im Rauchgasstrom eines fossilen Kraftwerks wird mit den „Dual-Phase“-Membranen verfolgt. Diese setzen sich aus einer ionenleitenden Phase A ( $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ -CGO) und einer elektrisch leitfähigen Phase B ( $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ -FCO) zusammen.

Für eine erste Einschätzung der chemischen Stabilität werden die Perowskite (BSCF5582 und LSCF6428) in einem befeuchteten Gasstrom bei 900 °C ausgelagert. Nach 120 h bei 69 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$  in He zeigen sich irreversible Korrosionserscheinungen auf der keramischen Oberfläche der BSCF-Probe, wohingegen am LSCF keine Veränderungen nachgewiesen werden können. Die Ausbildung einer porösen Oberflächenstruktur mit einer Verarmung an Ba und Fe lässt auf die Bildung von volatilen (Ba, Fe)-Hydroxiden in der Gasphase über dem Material schließen. Ausscheidungen von Kobaltoxid nahe der Oberfläche deuten auf eine hohe Kationenbeweglichkeit und eine kinetische Entmischung des zuvor homogenen Materials hin. LSCF hingegen zeigt keine Entmischungserscheinungen.

Weiterhin wird der Einfluss der Wasserdampfmenge im Sweepgas auf den Sauerstofftransport – durch die Zugabe einer steigenden Menge an Wasser zu einem konstanten Trägergasstrom – an BSCF untersucht. Dabei kann festgestellt werden, dass die Permeation mit zunehmendem Spülgasvolumenstrom ( $\dot{V}_{\text{gesamt}}^{900^\circ\text{C}}$ ) simultan ansteigt. Daher wird in den weiteren Messungen die Trägergasmenge (He) abhängig von der Zugegebenen Menge an Wasserdampf entsprechend reduziert, um sicherzustellen dass  $\dot{V}_{\text{gesamt}}^{900^\circ\text{C}}$  unabhängig vom Wasserdampfanteil im Spülgas gleich hoch ist. Die durchgeführten Permeationsmessungen ergeben, dass die  $\text{O}_2$ -Transportrate durch einen höheren Wasserdampfanteil nicht zunimmt. Stattdessen ist ein mehr oder weniger starker Rückgang der Permeationsleistung zu verzeichnen, welcher anhand verschiedener Degradationsmechanismen erklärt wird.

Die Ergebnisse der Wasserdampf-Loop-Experimente, bei denen Membranen mit ansteigendem und abfallendem Wasserdampfgehalt im Sweep gemessen werden, zeigen für alle Membranmaterialien eine Abnahme der gemessenen Sauerstoffpermeation mit steigendem Wasserdampfanteil im Spülgas. Eine vollständige Reversibilität bei abnehmendem Wasserdampfgehalt kann dabei innerhalb der gewählten experimentellen Rahmenbedingungen nicht erreicht werden. Die Materialien LSCF6428 und CGO:FCO85:15 zeigen dabei den höchsten Permeationsverlust durch das Spülen mit Wasserdampf auf. Die Ausgangsleistung der Membranen konnte jedoch durch ein längeres Spülen mit trockenem Helium zumindest zum Teil wiederhergestellt werden. BSCF5582 zeigt zwar keine derart starke Degradation der Permeationsleistung, ist jedoch im Gegensatz zu den anderen

Materialien von einer starken wasserdampfbedingten Oberflächenkorrosion betroffen. Eine detaillierte Beschreibung der Versagensmechanismen kann nach der Auswertung der Membranen aus den Langzeitpermeationsversuchen erfolgen.

Anhand der durchgeführten Langzeittests kann für nahezu alle Materialkombinationen eine starke Degradation der Sauerstoffpermeation festgestellt werden. Diese nimmt mit steigendem Wasserdampfgehalt im verwendeten Spülgas deutlich zu. BSCF5582 zeigt überraschenderweise den geringsten Abfall in der Permeationsleistung, welche selbst bei einem vergleichsweise hohen  $\text{H}_2\text{O}$ -Anteil von 80 Vol.-% über 1000 h nicht mehr als 30 % seiner Ausgangsleistung verliert. Ein geringer Wasserdampfgehalt im Spülgas hat bei BSCF, bedingt durch eine Aufrauung der mit 2,5 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$  gespülten Oberfläche, sogar einen leicht positiven Effekt auf die ermittelten Permeationsraten. Die Membranen aus LSCF6428 zeigen mit zunehmendem Wasserdampfgehalt eine stetige Abnahme der Sauerstoffpermeation. Durch das Spülen mit hohem  $\text{H}_2\text{O}$ -Anteil im Spülgas (80 Vol.-%) reduziert sich die Permeationsrate um mehr als 95 % relativ zu vergleichbaren Messungen bei trockenem Spülgas. Diese Degradation der Permeationsleistung lässt sich nicht wie bei BSCF durch eine kinetische Entmischung oder Phasenumwandlungen erklären, da das Membranmaterial nach dem Versuch keine Anzeichen einer solchen chemischen Instabilität aufweist. Die Verringerung der Sauerstoffpermeation kann zumindest ansatzweise durch eine Besetzung der Sauerstoffleerstellen auf der Sweepseite durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle erklärt werden, welche an der Membranoberfläche den Sauerstoffaufbau aus dem Kristallgitter behindert. Eine teilweise Reversibilität dieser Degradation lässt sich anhand von Relaxationsexperimenten an LSCF-Membranen nachweisen, bei denen nach dem befeuchteten Permeationsbetrieb über einen längeren Zeitraum trocken gespült und  $j_{\text{O}_2}$  anschließend erneut gemessen wird. Nach dem Abschalten des Wasserdampfes im Spülgas kann dabei die Permeationsrate nach einiger Zeit wieder leicht gesteigert werden. Allerdings müssen bei der Regenerierung weitere parallel ablaufende Entmischungsvorgänge im Material berücksichtigt werden, da nach den Experimenten mit langer Laufzeit eine Konzentration an B-Gitter Kationen in Form von (Co, Fe)-Spinellen auf der Luftseite der Membranen festzustellen ist. Diese neuen Phasen auf der Membranoberfläche stören den Sauerstoffeinbau in das Kristallgitter und vermindern dadurch den Sauerstofftransport, womit sich die verminderten Permeationsraten nach dem Trockenspülen erklären lassen. CGO:FCO zeigt ebenfalls einen starken Rückgang der Permeationsleistung, welcher höchstwahrscheinlich ebenfalls auf die Adsorption von  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen zurückzuführen ist. Dafür spricht der schnelle Abfall von  $j_{\text{O}_2}$  bereits kurze Zeit nach dem Umschalten von trockenem He auf die He/ $\text{H}_2\text{O}$ -Mischung. Die im Langzeittest über 500 h bei 75 Vol.-%

Wasserdampf festgestellte kinetische Entmischung kann durch eine hohe Kationenbeweglichkeit für Fe und Co entgegen der Richtung des Sauerstoffgradienten erklärt werden. Es bildete sich eine Schicht aus (Co, Fe)-Spinell auf der Membranoberfläche der Luftseite, wodurch die Anzahl der 3-Phasen Grenzen vermindert wird. Als Konsequenz wird die Dissoziation und Aufnahme von Sauerstoffionen in das Kristallgitter reduziert, was sich letztendlich in einer geringeren Permeationsleistung widerspiegelt.

Detaillierte Mikrostrukturanalysen und die Ermittlung verschiedener Phasen auf den Membranoberflächen haben unterschiedliche Grade und Arten der Membrandegradation aufgedeckt. BSCF5582 zeigt dabei, trotz der vergleichsweise geringen Degradation im Sauerstofftransport, die stärksten Korrosionserscheinungen. Mittels XRD wird eine Phasenumwandlung des kubischen Perowskits zu hexagonalem  $\text{Ba}_3\text{CO}_{10}\text{O}_{17}$  auf der Membranoberfläche nachgewiesen. Drüber hinaus zeigen die getesteten Membranen eine sichtbare Veränderung der Oberflächenstruktur. Diese sind nach den Versuchen von einem schwammartig porösen Gefüge im Zentrum und einer nadeligen Struktur in den Randbereichen der runden Membranprobe geprägt. Die Elementverteilungsbilder der EDX-Analysen weisen auf eine Verarmung der oberflächennahen Schicht an Ba hin, was möglicherweise durch die Bildung und den Abtransport von gasförmigem  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  erklärt werden kann. Die Nadeln am Rand können als (Ba, Co)-Oxide identifiziert werden. LSCF6428 hingegen zeigt, abgesehen von geringen Anteilen an Silikatverbindungen am Probenrand, keine Phasenveränderungen der mit Dampf gespülten Membranoberfläche im Vergleich zu einer Referenzprobe. Ebenso lassen sich anhand von REM-Aufnahmen keine Veränderungen der Oberflächenstruktur feststellen. Lediglich eine kinetische Entmischung des Materials lässt sich nach mehreren hundert Stunden im  $p_{\text{O}_2}$ -Gradienten nachweisen. Die entsprechenden Proben weisen großflächige inselförmige Ausscheidungen eines (Co, Fe)-Spinells auf der Oberfläche der mit Luft gespülten Seite der Membran auf. Für die Diffusion der B-Kationen wird eine hohe Kationenbeweglichkeit im Material verantwortlich gemacht, welche auch bei trockenem Sweepgas auftritt. Die starke Degradation in der Permeationsleistung, welche sowohl in den Loop-Experimenten als auch den Langzeitversuchen beobachtet wird, lässt sich nicht allein durch mikrostrukturelle Veränderungen der Membranen erklären. Demnach wird an dieser Stelle angenommen, dass dafür die zuvor beschriebene  $\text{H}_2\text{O}$ -Adsorption an der Membranoberfläche mit verantwortlich ist. Dazu kommt der Effekt der Langzeitdegradation durch die nachgewiesene kinetische Entmischung des Materials. Die Zusammensetzung CGO:FCO zeigt ebenfalls auf der Spülgasseite keine mikrostrukturelle Veränderung in der Zusammensetzung der Membran. Fluorit- (CGO) Spinellphasen (FCO) sowie die beim Sintern entstehende

perowskitische Mischphase ( $\text{GdFeO}_3$ ) sind auch nach den Permeationsversuchen homogen im Material verteilt. Lediglich der Phasenanteil des Perowskits scheint nach einer XRD-Analyse der Dampfseite zugunsten des Spinells erhöht zu sein. Auf der Luftseite hingegen wurde im Querschnittsbild einer für 500 h mit 75 Vol.-% Dampf im Sweep ausgelagerten CGO:FCO 85:15 Probe eine dichte Schicht (Fe, Co)-Oxid identifiziert. Diese wird mittels EDX-Analysen der Zusammensetzung der Spinellphase ( $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ ) zugeordnet. Der Sauerstoffeinbau in diesen Bereichen ist daher aufgrund einer geringeren Zahl an 3-Phasen Grenzen stark vermindert, was einen irreversiblen Rückgang in der Sauerstofftransportrate zur Folge hat. Der unmittelbar mit dem Zuschalten des Wasserdampfes fallende Sauerstofffluss durch die Membran lässt sich wahrscheinlich ebenfalls durch eine sweepseitige Adsorption von Wassermolekülen erklären, wodurch der Sauerstoffausbau aus dem Kristallgitter gestört wird.

Generell lässt sich festhalten, dass sich alle in dieser Arbeit untersuchten Membranmaterialien prinzipiell für den Einsatz im Permeationsbetrieb mit befeuchtem Sweep eignen. Die ermittelten Degradationsraten sind insbesondere für Membranen der Zusammensetzung BSCF5582 in einem vertretbaren Rahmen. Trotz der deutlich sichtbaren Korrosionserscheinungen auf den mit Dampf gespülten Membranoberflächen von BSCF weisen diese immer noch ausreichend hohe Sauerstofftransportraten auf. LSCF6428 und die Dual-Phase Membranen aus CGO:FCO hingegen scheinen aufgrund von adsorptiven Phänomenen eine deutlich reduzierte Permeationsleistung in befeuchtem Sweep aufzuweisen, was sie für diesen Prozess möglicherweise disqualifiziert, da die benötigten Membranflächen mit solch geringen Transportraten entsprechend hoch sein müssten um ausreichende Sauerstoffmengen zu produzieren.

Grundlage für weitere Untersuchungen der oben behandelten Materialien könnte eine detaillierte thermogravimetrische Studie in einem befeuchteten Gasstrom darstellen, womit sich Adsorption und Desorption von  $\text{H}_2\text{O}$  an den Membranoberflächen genauer verifizieren lässt. Mithilfe der adsorptiv bedingten Gewichtszunahme von Membranproben lassen sich somit vermutlich Rückschlüsse auf die Menge an blockierten TPBs auf der Membranoberfläche ziehen. Dadurch würde sich der finale Beweis für die Theorie der verminderten Permeationsleistung durch an der Oberfläche adsorbierte  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle erbringen lassen. Ebenso das Desorptionsverhalten nach dem Abschalten der Befeuchtung könnte damit genau bestimmt werden.

Außerdem ließe sich über die sogenannte chemische Transportmethode [89] das Abdampfverhalten einzelner Kationenspezies in Form von volatilen Hydroxiden systema-

tisch untersuchen. Dabei wird das zu untersuchende Material in Form von Pulver oder als gesinterter Feststoff in einem Glasrezipienten bei Betriebstemperatur (900°C) ausgelagert. Der Gasstrom durch den Rezipienten lässt sich mit Hilfe eines beheizten Wasserbades befeuchten um so einen bestimmten Wasserpartialdruck ( $p_{H_2O}$ ) einzustellen. Die Bildung von Hydroxiden folgt, abhängig von Temperatur und  $p_{H_2O}$ , thermodynamischen Gleichgewichten, welche im Falle der Mischoxide (Perowskite, CGO, FCO) bisher nicht bekannt sind. Lediglich für die reinen Oxide wie BaO, FeO, SrO oder La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> liegen thermodynamische Daten über Reaktionsenthalpien vor (vgl. Abb. A.2). Für das Mischoxid Ba<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>Co<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>O<sub>3-δ</sub> beispielsweise gibt es bislang keine Erkenntnisse bezüglich der Reaktion mit H<sub>2</sub>O und der Bildung von volatilen Hydroxiden wie Ba(OH)<sub>2</sub>, Sr(OH)<sub>2</sub> oder La(OH)<sub>3</sub>. Mit Hilfe der Transportmethode lässt sich die Menge an abdampfender volatiler Spezies einer Probe durch Kondensieren der Hydroxide an der Glaswand des Rezipienten im kalten Bereich des Ofenausgangs ermitteln. Die transportierten Hydroxide lassen sich durch chemisches Ätzen mit HF und HCl aus der Glaswand lösen und mithilfe chemischer Analytik (ICP-MS) identifizieren und quantifizieren. Durch diese Transportexperimente lässt sich ein tiefer gehendes Verständnis über die in dieser Arbeit festgestellten Korrosionserscheinungen an dem keramischen Werkstoff BSCF5582 erzielen und die beobachtete Auslaugung an bestimmten Elementen erklären.

Vielversprechende alternative Membranmaterialien welche ebenfalls auf ihre Stabilität in Wasserdampf zu überprüfen wären sind dotierte Perowskite, wie zum Beispiel Yttrium-dotiertes ([90, 91]), Zr-dotiertes ([92]) La-dotiertes ([93]) oder Zn-dotiertes ([94]) BSCF bzw. Lanthanchromit basierte Perowskite ([95]). Samarium-dotiertes Ceroxid (Ce<sub>0,8</sub>Sm<sub>0,2</sub>O<sub>1,9</sub>) wird wie CGO als Elektrolyt mit guter ionischer Leitfähigkeit in SOFC-Brennstoffzellen eingesetzt. In Kombination mit einer elektrisch leitenden Phase könnte dieses auch als Dual-Phase Membran Anwendung finden.



# Anhang



# A. Diagramme und Tabellen

## A.1. Berechnung Wasserdampfgehalt

Der Anteil an Wasserdampf für die Experimente mit feuchtem Sweepgas berechnet sich vereinfacht nach dem idealen Gasgesetz,

$$pV = nRT \quad (\text{A.1})$$

mit der Masse  $m$  und Molaren Masse  $M = 0,018[\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}]$  für Wasser das mit dem Trägergas gemischt und verdampft wird. Aufgelöst nach dem Volumenstrom an gasförmigem Wasser bei Prozesstemperatur  $\dot{V}_{H_2O(g),T_2}$  mit Druck  $p = 101300[\text{Pa}]$ , Gaskonstante  $R = 8,3145[\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$  und  $n = m/M$  ergibt sich

$$\dot{V}_{H_2O(g),T_2} = \frac{\dot{m}_{H_2O} \cdot R \cdot T_2}{p \cdot M_{H_2O}} \left[ \frac{\cancel{\text{kg}} \cdot \text{J} \cdot \cancel{\text{K}} \cdot \cancel{\text{mol}}}{\cancel{\text{s}} \cdot \cancel{\text{mol}} \cdot \cancel{\text{K}} \cdot \cancel{\text{kg}} \cdot \text{Pa}} = \frac{\cancel{\text{kg}} \cdot \text{m}^2 \cdot \cancel{\text{m}} \cdot \cancel{\text{s}}}{\cancel{\text{s}} \cdot \cancel{\text{kg}} \cdot \text{s}} = \frac{\text{m}^3}{\text{s}} \right] \quad (\text{A.2})$$

Unter Berücksichtigung der Beziehungen  $\text{Pa} = \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}^2}$  und  $\text{J} = \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^2}$  kürzen sich die Einheiten für  $\dot{V}_{H_2O}$  zu  $\left[ \frac{\text{m}^3}{\text{s}} \right]$ .

Der Volumenstrom für das Trägergas (CG) berechnet sich mit  $T_1 = 273,15 \text{ K}$  und Prozesstemperatur  $T_2 = 1173,15 \text{ K}$  ( $900^\circ\text{C}$ ) wie folgt

$$\dot{V}_{CG,T_2} = \dot{V}_{CG,T_1} \cdot \frac{T_2}{T_1} \left[ \frac{\text{ml}}{\text{min}} \right] \quad (\text{A.3})$$

Aus  $\dot{V}_{H_2O(g),T_2}$  und  $\dot{V}_{CG,T_2}$  ergibt sich ein Gesamtvolumenstrom  $\dot{V}_{ges,T_2}$  nach

$$\dot{V}_{ges,T_2} = \dot{V}_{H_2O(g),T_2} + \dot{V}_{CG,T_2} \left[ \frac{\text{ml}}{\text{min}} \right] \quad (\text{A.4})$$

Der Wasseranteil [Vol.-%] im Dampf-CG-Gemisch wird dann wie folgt bestimmt

$$w_{H_2O(g),T_2} = \frac{\dot{V}_{H_2O(g),T_2}}{\dot{V}_{H_2O(g),T_2} + \dot{V}_{CG,T_2}} \cdot 100 [\text{Vol.} - \%] \quad . \quad (\text{A.5})$$

Wassermenge input bei RT	18	16	15	10	5	4	2	0.5	0 Einstellen an LFC	
m_H2O [g/h]	0.30	0.27	0.25	0.17	0.08	0.07	0.03	0.01	0,00	
m_H2O [g/min]	5,00E-06	4,44E-06	4,17E-06	2,78E-06	1,39E-06	1,11E-06	5,56E-07	1,39E-07	0,00E+00	
m_H2O [kg/s]										
Volumenstrom Wasserdampf bei 900°C	$V_{H_2O(\phi),T_2} = \frac{m_{H_2O} \cdot R \cdot T_2}{P \cdot M_{H_2O}} \left[ \frac{kg \cdot J \cdot K \cdot mol}{s \cdot mol \cdot K \cdot kg \cdot Pa} = \frac{J}{s \cdot Pa \cdot s} = \frac{kg \cdot m^2 \cdot m \cdot s^2}{s^2 \cdot kg \cdot s} = \frac{m^3}{s} \right]$									
V_H2O(g, T_2) [m³*s⁻¹]	2,97E-05	2,38E-05	2,23E-05	1,49E-05	7,43E-06	5,94E-06	2,97E-06	7,43E-07	0,00E+00	
V_H2O(g, T_2) [ml/min]	1783,14	1426,52	1337,36	891,57	445,79	356,63	178,31	44,58	0,00	
Volumenstrom Carrier Gas bei 900°C	$V_{CG,T_2} = V_{CG,T_1} \cdot \frac{T_1}{T_2} \left[ \frac{ml}{min} \right]$									
V_CG(g) [nmL/min] T_1	0,00	41,52	83,04	103,79	207,59	332,14	373,66	404,80	415,18 Einstellen an MFC	
V_CG(g) [m³*s⁻¹] T_1	0,00E+00	6,92E-07	1,38E-06	1,73E-06	3,46E-06	5,19E-06	6,23E-06	6,75E-06	6,92E-06	
V_CG(g) [m³*s⁻¹] T_2	0,00E+00	2,97E-06	5,94E-06	7,43E-06	1,49E-05	2,38E-05	2,67E-05	2,90E-05	2,97E-05	
V_CG(g) [nmL/min] T_2	0,00	178,31	356,63	445,79	891,57	1337,36	1426,52	1604,83	1783,14	
Gesamtvolumenstrom bei 900°C	$V_{ges,T_2} = V_{H_2O,T_2} + V_{CG,T_2} \left[ \frac{ml}{min} \right]$									
V_H2O(g)+CG(g) bei 900°C [nmL/min]	1783,14	1783,14	1783,14	1783,14	1783,14	1783,14	1783,14	1783,14	1783,14	
V_ges=konst	1783									
Wasseranteil im Dampf-CG-Gemisch (vol%)	$w_{H_2O(\phi),T_2} = \frac{V_{H_2O(\phi),T_2}}{V_{H_2O(\phi),T_2} + V_{CG,T_2}} \cdot 100[\text{vol}\%]$									
w_H2O(g)	100,00%	90,00%	80,00%	75,00%	50,00%	20,00%	10,00%	2,50%	0,00%	
Wasser	min	8 g/h								T_1 [K]
	max	20 g/h								T_2 [K]
Trägergas (CG)	min	41,5 nmL/min								R [J*mol⁻¹*K⁻¹]
	max	415,18 nmL/min								M_H2O [kg/mol]
V_ges(900°C)	1783 nmL/min									0,018

Abb. A.1. – Berechnungstabelle für die verschiedenen Wasserdampfanteile im Sweepgas. Der Wasserdampfanteil von 100 Vol.-% ist nur für die Berechnung der anderen Wasserdampfanteile in der Tabelle enthalten. Im Permeationsversuch konnten maximal 90 vol erreicht werden, da eine gewisse Mindestmenge an Trägergas für den Transport des Sauerstoffs nach der Kondensationsfalle benötigt wird.

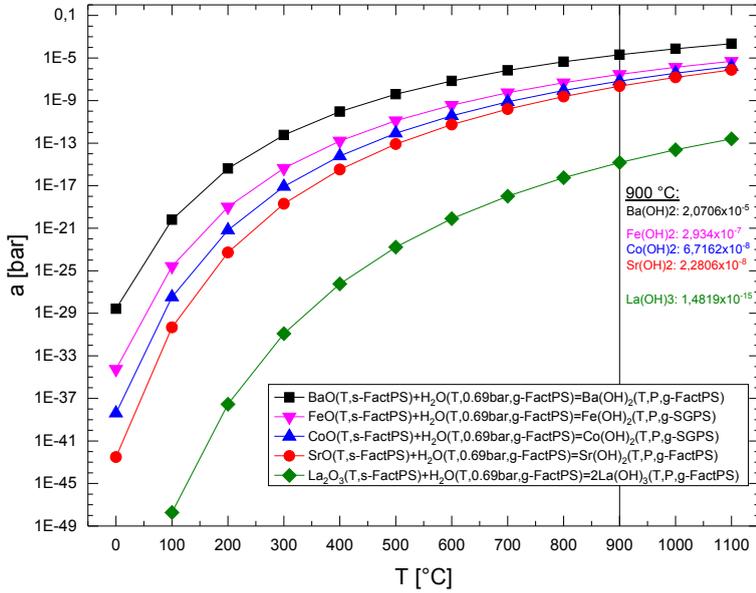


Abb. A.2. – FactSage Berechnung der Aktivität  $a$  zur Bildung verschiedener Hydroxide bei der Reaktion der Oxide mit Wasserdampf.

## B. REM und EDX-Analysen

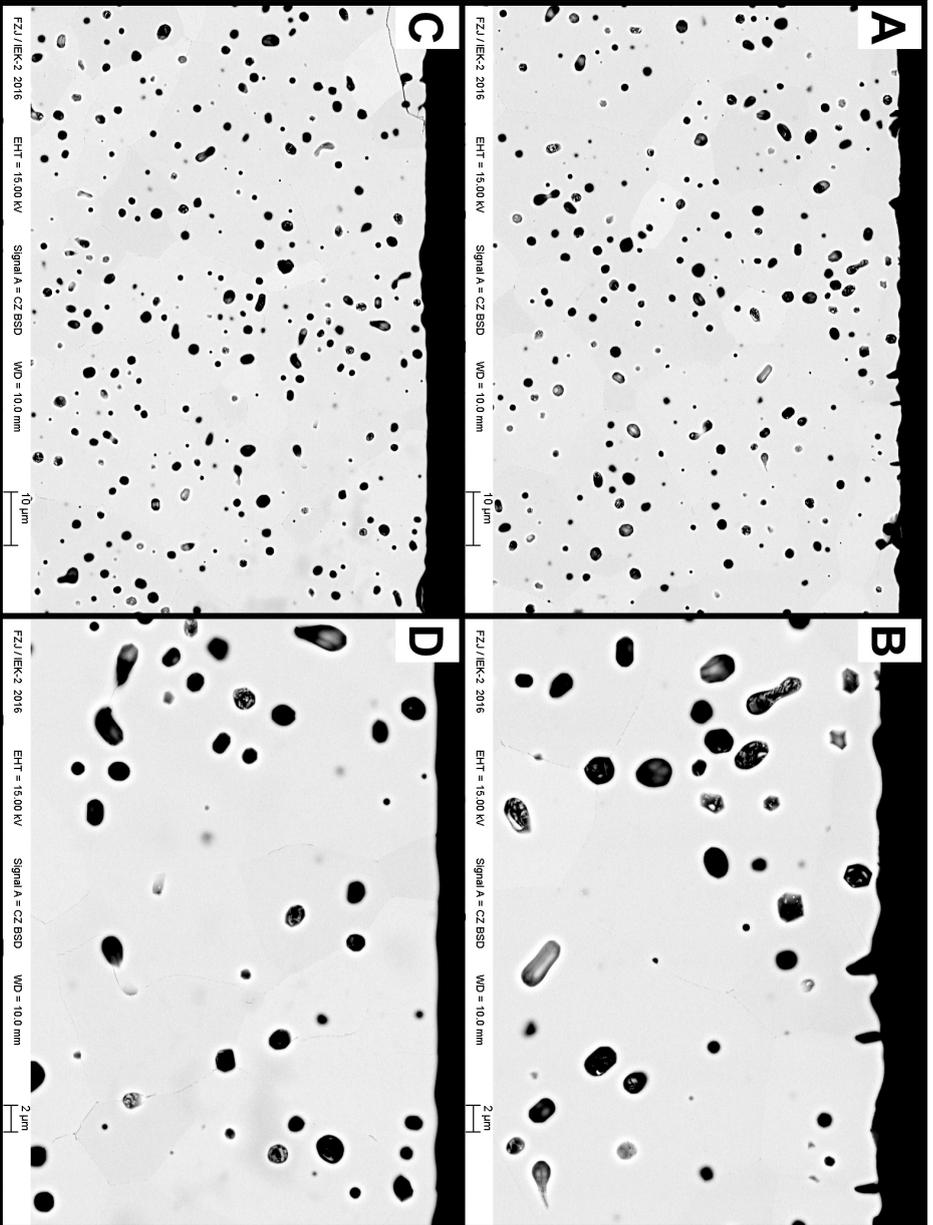
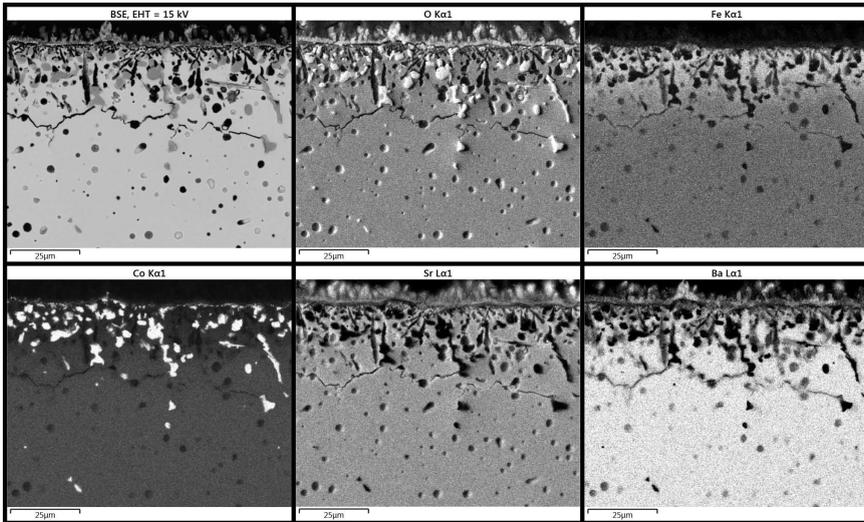
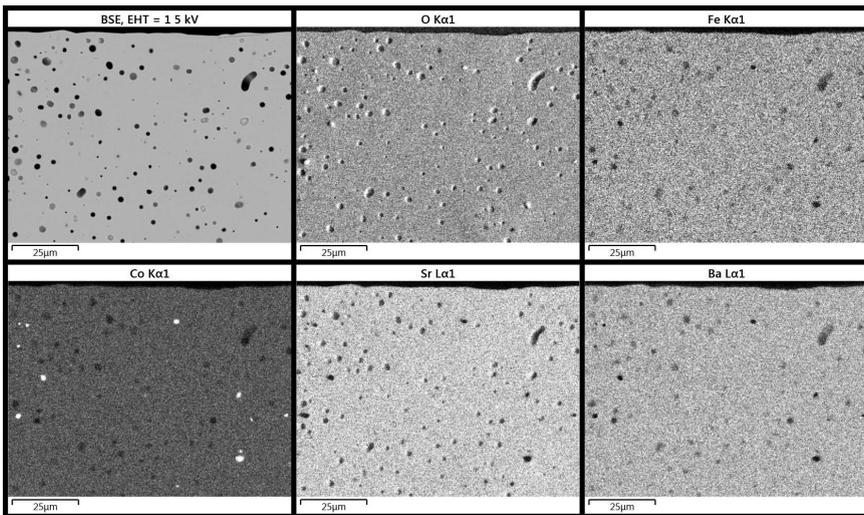


Abb. B.1. – REM-Aufnahmen einer BSCF55S2 Probe: **A** + **B**: Dampfseite (2,5 Vol.-% Wasserdampf), **C** + **D**: Luftseite.



**Abb. B.2.** – Korrodierte Oberfläche der Presstablette aus  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF5582), welche bei 69 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$  in Helium und  $900^\circ\text{C}$  für 120 h ausgelagert wurde.



**Abb. B.3.** – Gegenseite der ausgelagerten Presstablette aus BSCF5582, die auf dem Platinteller aufgelegt hat.



# C. Röntgenbeugungsuntersuchungen (XRD)

## C.1. XRD an Spülgasrohr aus SiO<sub>2</sub>

Bei einer XRD-Analyse des korrodierten Spülgasrohres aus Quarzglas wurden Röntgenreflexe für Cristobalit und Tridymit identifiziert. Demnach ist das zuvor amorphe SiO<sub>2</sub> durch den Kontakt mit Wasserdampf bei der im Permeationsbetrieb vorherrschenden Temperatur von 900°C kristallisiert.

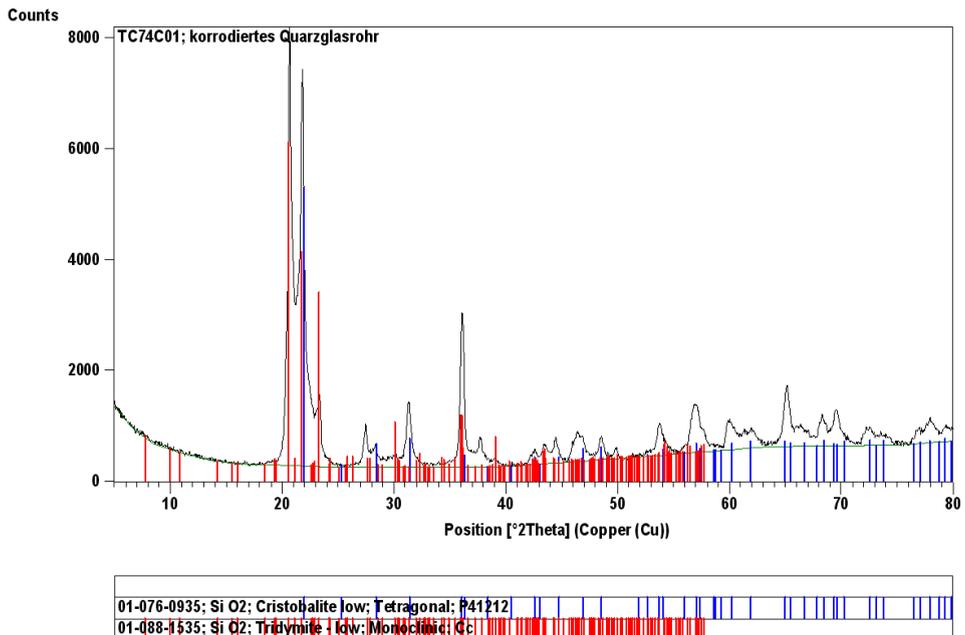


Abb. C.1. – XRD-Daigramm des durch Kontakt mit Wasserdampf korrodierten Spülgasrohres aus Quarzglas.



# Literatur

- [1] International Energy Agency: *World Energy Outlook 2015*. OECD/IEA. Zugriff am 16. August 2016. URL: <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/weo-2015-special-report-2015-energy-and-climate-change.html>.
- [2] S. Oberthür und H. E. Ott: *Das Kyoto-Protokoll. Internationale Klimapolitik für das 21. Jahrhundert*. 1. Aufl. Leske & Budrich (Opladen), 2000.
- [3] European Commission: *A Roadmap for moving to a competitive low carbon economy in 2050*. Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions. Brüssel, 2011.
- [4] World Resources Institute: *Höhe der weltweiten Treibhausgasemissionen nach Gas im Jahr 2012 (in Millionen Tonnen CO<sub>2</sub>-Äquivalent)*. Statista - Das Statistik-Portal. Zugriff am 16. August 2016. URL: <http://de.statista.com/statistik/daten/studie/312387/umfrage/globale-treibhausgasemissionen-nach-gas/>.
- [5] International Energy Agency: *Energiebedingte CO<sub>2</sub>-Emissionen weltweit nach Sektor im Jahr 2012 (in Millionen Tonnen)*. Statista - Das Statistik-Portal. Zugriff am 16. August 2016. URL: <http://de.statista.com/statistik/daten/studie/206071/umfrage/weltweite-co2-emissionen-nach-sektor/>.
- [6] C. M. White, B. R. Strazisar, E. J. Granite et al.: Separation and Capture of CO<sub>2</sub> from Large Stationary Sources and Sequestration in Geological Formations—Coalbeds and Deep Saline Aquifers. *Journal of the Air & Waste Management Association*, Bd. 53 Nr. 6 (2003), S. 645–715.
- [7] D. Y. C. Leung, G. Caramanna und M. M. Maroto-Valer: An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, Bd. 39 (2014), S. 426–443.

- [8] A. McWilliams: *The Global Industrial Gas Business*. Market Report. BCC Research, 2016.
- [9] T. Wall, Y. H. Liu, C. Spero et al.: An overview on oxyfuel coal combustion-State of the art research and technology development. *Chemical Engineering Research & Design*, Bd. 87 Nr. 8A (2009), S. 1003–1016.
- [10] M. Czaperek, P. Zapp, H. J. M. Bouwmeester et al.: Gas separation membranes for zero-emission fossil power plants: MEM-BRAIN. *Journal of Membrane Science*, Bd. 359 Nr. 1–2 (2010), S. 149–159.
- [11] H. Stadler, F. Beggel, M. Habermehl et al.: Oxyfuel coal combustion by efficient integration of oxygen transport membranes. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Bd. 5 Nr. 1 (2011), S. 7–15.
- [12] J. Emsley: *Nature's Building Blocks – An A-Z guide to the elements*. Oxford University Press, 2011, S. 375–383.
- [13] B. Karl, F. Hans-Georg, K. Helmut et al.: Method for refining pig-iron into steel. Pat. US 3706549. Dez. 1972.
- [14] P. Rao und M. Muller: *Industrial Oxygen: Its Generation and Use*. 2007, S. 124–135.
- [15] D. J. Wilhelm, D. R. Simbeck, A. D. Karp et al.: Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook. *Fuel Processing Technology*, Bd. 71 Nr. 1-3 (2001), S. 139–148.
- [16] H. J. M. Bouwmeester: Dense ceramic membranes for methane conversion. *Catalysis Today*, Bd. 82 Nr. 1-4 (2003). 5th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors (ICCMR-2002) JUN 26-28, 2002, S. 141–150.
- [17] J. Smit, M. V. Annaland und J. A. M. Kuipers: Development of a novel reactor concept for the partial oxidation of methane to syngas. *Chemical Engineering Research & Design*, Bd. 82 Nr. A2 (2004). 3rd International Symposium on Multifunctional Reactors (ISMR3) AUG 27-29, 2003 Bath, ENGLAND, S. 245–251.
- [18] S. Smart, S. Liu, J. M. Serra et al.: Perovskite membrane reactors: fundamentals and applications for oxygen production, syngas production and hydrogen processing. *Membranes for Clean and Renewable Power Applications*. Hrsg. von A. Gugliuzza und A. Basile. first. Sawston, Cambridge, UK: Woodhead Publishing, 2014. Kap. 7, S. 182–217.

- 
- [19] C. Linde: Process of producing low temperatures, the liquefaction of gases, and the separation of the constituents of gaseous mixtures. Patent US727650 A. 1895–1903.
- [20] W. Hampson: Apparatus for separating mixed gases by refrigeration. Patent US620312 A. 1896–1899.
- [21] J. P. Joule und W. Thomson: LXXVI. On the thermal effects experienced by air in rushing through small apertures. *Philosophical Magazine Series 4*, Bd. 4 Nr. 28 (1852), S. 481–492.
- [22] Compressed Gas Association Inc.: Handbook of Compressed Gases. 3. Aufl. Springer US, 2012.
- [23] T Banaszkiwicz, M Chorowski und W Gizicki: Comparative analysis of cryogenic and PTSA technologies for systems of oxygen production. *ADVANCES IN CRYOGENIC ENGINEERING: Transactions of the Cryogenic Engineering Conference-CEC*. Bd. 1573. AIP Publishing, 2014, S. 1373–1378.
- [24] C. Fu und T. Gundersen: Using exergy analysis to reduce power consumption in air separation units for oxy-combustion processes. *Energy*, Bd. 44 Nr. 1 (2012), S. 60–68.
- [25] P. Markewitz, J. Marx, A. Schreiber et al.: Ecological Evaluation of Coal-fired Oxy-fuel Power Plants – cryogenic Versus Membrane-based Air Separation –. *Energy Procedia*, Bd. 37 (2013), S. 2864–2876.
- [26] A. Dubois, P. Bodelin und X. Vigor: Portable oxygen concentrator. Pat. US 6520176. Feb. 2003.
- [27] M. Gambini und M. Vellini: Oxygen Transport Membranes for Ultra-Supercritical (USC) Power Plants With Very Low CO<sub>2</sub> Emissions. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, Bd. 134 Nr. 8 (2012), S. 081801/1–10.
- [28] S. J. Skinner und J. A. Kilner: Oxygen ion conductors. *Materials Today*, Bd. 6 Nr. 3 (2003), S. 30–37.
- [29] Y. Zeng und Y. S. Lin: Oxygen Permeation and Oxidative Coupling of Methane in Yttria Doped Bismuth Oxide Membrane Reactor. *Journal of Catalysis*, Bd. 193 Nr. 1 (2000), S. 58–64.
- [30] M. J. Verkerk, K. Keizer und A. J. Burggraaf: High oxygen ion conduction in sintered oxides of the Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. *Journal of Applied Electrochemistry*, Bd. 10 Nr. 1 (1980), S. 81–90.

- [31] J. Han, Y. Zeng und Y. S. Lin: Oxygen permeation through fluorite-type bismuth-yttrium-copper oxide membranes. *Journal of Membrane Science*, Bd. 132 Nr. 2 (1997), S. 235–243.
- [32] G. B. Zhang und D. M. Smyth: Defects and transport of the brownmillerite oxides with high oxygen ion conductivity –  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ . *Solid State Ionics*, Bd. 82 Nr. 3–4 (1995), S. 161–172.
- [33] G. Amow, I. J. Davidson und S. J. Skinner: A comparative study of the Ruddlesden-Popper series,  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 1, 2$  and  $3$ ), for solid-oxide fuel-cell cathode applications. *Solid State Ionics*, Bd. 177 Nr. 13–14 (2006), S. 1205–1210.
- [34] S. Takahashi, S. Nishimoto, M. Matsuda et al.: Electrode Properties of the Ruddlesden-Popper Series,  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 1, 2$ , and  $3$ ), as Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 93 Nr. 8 (2010), S. 2329–2333.
- [35] B. Ma, J. P. Hodges, J. D. Jorgensen et al.: Structure and Property Relationships in Mixed-Conducting  $\text{Sr}_4(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_6\text{O}_{13\pm\delta}$  Materials. *Journal of Solid State Chemistry*, Bd. 141 Nr. 2 (1998), S. 576–586.
- [36] T. Armstrong, S. Guggilla und A. Manthiram: Oxygen permeation studies of  $\text{Sr}_4\text{Fe}_{6-x}\text{Co}_x\text{O}_{13}$ . *Materials Research Bulletin*, Bd. 34 Nr. 6 (1999), S. 837–844.
- [37] T. Armstrong, F. Prado, Y. Xia et al.: Role of Perovskite Phase on the Oxygen Permeation Properties of the  $\text{Sr}_4\text{Fe}_{6-x}\text{Co}_x\text{O}_{13+\delta}$  System. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 147 Nr. 2 (2000), S. 435–438.
- [38] Z. Yáng, A. S. Harvey, A. Infortuna et al.: Electrical conductivity and defect chemistry of  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$  perovskites. *Journal of Solid State Electrochemistry*, Bd. 15 Nr. 2 (2011), S. 277–284.
- [39] M.-B. Choi, S.-Y. Jeon, H.-N. Im et al.: Oxygen Exchange Kinetics and Ionic Conductivity from Chemical Expansion Relaxation of Mixed Conducting  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ . *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 159 Nr. 2 (2011), S. 23–28.
- [40] S. J. Xu und W. J. Thomson: Oxygen permeation rates through ion-conducting perovskite membranes. *Chemical Engineering Science*, Bd. 54 Nr. 17 (1999), S. 3839–3850.

- 
- [41] T. Kiefer: Entwicklung neuer Schutz- und Kontaktierungsschichten für Hochtemperatur-Brennstoffzellen. *Schriften des Forschungszentrum Jülich – Reihe Energie & Umwelt*. Diss. 2008.
- [42] M. Ramasamy, S. Baumann, J. Palisaitis et al.: Influence of Microstructure and Surface Activation of Dual-Phase Membrane  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ – $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  on Oxygen Permeation. *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 99 Nr. 1 (2016), S. 349–355.
- [43] N. H. Menzler, F. Tietz, S. Uhlenbruck et al.: Materials and manufacturing technologies for solid oxide fuel cells. *Journal of Materials Science*, Bd. 45 Nr. 12 (2010), S. 3109–3135.
- [44] Y. Teraoka, H. Zhang, S. Furukawa et al.: Oxygen Permeation Through Perovskite-Type Oxides. *Chemistry Letters*, Bd. 14 Nr. 11 (1985), S. 1743–1746.
- [45] Z. Shao, W. Yang, Y. Cong 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. *Journal of Membrane Science*, Bd. 172 Nr. 1–2 (2000), S. 177–188.
- [46] J. Sunarso, S. Baumann, J. M. Serra et al.: Mixed ionic–electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation. *Journal of Membrane Science*, Bd. 320 Nr. 1–2 (2008), S. 13–41.
- [47] Y. Teraoka, T. Nobunaga und N. Yamazoe: Effect of cation substitution on the oxygen semipermeability of perovskite-type oxides. *Chemistry Letters* Nr. 3 (1988), S. 503–506.
- [48] P. Atkins: Shriver & Atkins' Inorganic Chemistry. 5. Aufl. Oxford University Press, USA, 2010.
- [49] V. M. Goldschmidt: Die Gesetze der Krystallochemie. *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*, Bd. 7 Nr. 21 (1926), S. 477–485.
- [50] A. S. Bhalla, R. Guo und R. Roy: The perovskite structure – a review of its role in ceramic science and technology. *Material Research Innovations*, Bd. 4 Nr. 1 (2000), S. 3–26.
- [51] F. Liang, H. Jiang, H. Luo et al.: Phase Stability and Permeation Behavior of a Dead-End  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$  Tube Membrane in High-Purity Oxygen Production. *Chemistry of Materials*, Bd. 23 Nr. 21 (2011), S. 4765–4772.

- [52] S. Baumann, J. M. Serra, M. P. Lobera et al.: Ultrahigh oxygen permeation flux through supported  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  membranes. *Journal of Membrane Science*, Bd. 377 Nr. 1–2 (2011), S. 198–205.
- [53] F. A. Kröger und H. J. Vink: Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids. *Solid State Physics*, Bd. 3 (1956), S. 307–435.
- [54] H. J. M. Bouwmeester, H. Kruidhof und A. J. Burggraaf: Importance of the Surface Exchange Kinetics as Rate-Limiting Step in Oxygen Permeation through Mixed-Conducting Oxides. *Solid State Ionics*, Bd. 72 (1994), S. 185–194.
- [55] H. Schmalzried: Solid state reactions. 2. Aufl. Bd. 12. *Monographs in Modern Chemistry*. Vch Pub, 1981.
- [56] H. J. M. Bouwmeester und A. J. Burggraaf: Chapter 14 – Dense Ceramic Membranes for Oxygen Separation. Hrsg. von P. J. Gellings und H. J. M. Bouwmeester. *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*. CRC Press, 1997, S. 481–554.
- [57] M.-L. Fontaine, T. Norby, Y. Larring et al.: Oxygen and Hydrogen Separation Membranes Based on Dense Ceramic Conductors. *Membrane Science and Technology*. Bd. Volume 13. Elsevier, 2008, S. 401–458.
- [58] S. Švarcová, K. Wiik, J. Tolchard et al.: Structural instability of cubic perovskite  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ . *Solid State Ionics*, Bd. 178 Nr. 35–36 (2008), S. 1787–1791.
- [59] M. Arnold, T. M. Gesing, J. Martynczuk et al.: Correlation of the Formation and the Decomposition Process of the BSCF Perovskite at Intermediate Temperatures. *Chemistry of Materials*, Bd. 20 Nr. 18 (2008), S. 5851–5858.
- [60] C. Niedrig, S. Taufall, M. Burriel et al.: Thermal stability of the cubic phase in  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF)1. *Solid State Ionics*, Bd. 197 Nr. 1 (2011), S. 25–31.
- [61] K. Efimov, Q. Xu und A. Feldhoff: Transmission Electron Microscopy Study of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  Perovskite Decomposition at Intermediate Temperatures. *Chemistry of Materials*, Bd. 22 Nr. 21 (2010), S. 5866–5875.
- [62] X. Li, T. Kerstiens und T. Markus: Oxygen permeability and phase stability of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite at intermediate temperatures. *Journal of Membrane Science*, Bd. 438 (2013), S. 83–89.

- 
- [63] D. N. Mueller, R. A. De Souza, T. E. Weirich et al.: A kinetic study of the decomposition of the cubic perovskite-type oxide  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) ( $x = 0.1$  and  $0.5$ ). *Physical Chemistry Chemical Physics*, Bd. 12 Nr. 35 (2010), S. 10320–10328.
- [64] P. Müller, H. Störmer, L. Dieterle et al.: Decomposition pathway of cubic  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  between  $700\text{ }^\circ\text{C}$  and  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  analyzed by electron microscopic techniques. *Solid State Ionics*, Bd. 206 (2012), S. 57–66.
- [65] A. Yan, B. Liu, Y. Dong et al.: A temperature programmed desorption investigation on the interaction of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite oxides with  $\text{CO}_2$  in the absence and presence of  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{O}_2$ . *Applied Catalysis B: Environmental*, Bd. 80 Nr. 1–2 (2008), S. 24–31.
- [66] C. L. Song und J. X. Yi: Influence of  $\text{CO}_2$  on Oxygen Surface Exchange Kinetics of Mixed-Conducting  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$  Oxide. *Chinese Journal of Chemical Physics*, Bd. 28 Nr. 2 (2015). Export Date: 1 July 2016, S. 203–205.
- [67] A. Waindich, A. Möbius und M. Müller: Corrosion of  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$  and  $\text{La}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  materials for oxygen separating membranes under Oxycoal conditions. *Journal of Membrane Science*, Bd. 337 Nr. 1–2 (2009), S. 182–187.
- [68] Z. Zhao, L. Liu, X. Zhang et al.: High- and low- temperature behaviors of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  cathode operating under  $\text{CO}_2$  /  $\text{H}_2\text{O}$ -containing atmosphere. *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 38 Nr. 35 (2013), S. 15361–15370.
- [69] A. Leo, S. Liu und J. C. DINIZ DA Costa: Development of mixed conducting membranes for clean coal energy delivery. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Bd. 3 Nr. 4 (2009), S. 357–367.
- [70] M. Mogensen, N. M. Sammes und G. A. Tompsett: Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. *Solid State Ionics*, Bd. 129 Nr. 1 (2000), S. 63–94.
- [71] D. Schlehüser: Sauerstofftransport und Degradationsverhalten von Hochtemperaturmembranen für  $\text{CO}_2$ -freie Kraftwerke. Bd. 65. *Schriften des Forschungszentrums Jülich – Reihe Energie & Umwelt*. Diss., RWTH Aachen, Univ., 2010.
- [72] Pfeiffer Vacuum GmbH: *Massenspektrometer Katalog*. 2005.
- [73] R. F. Egerton: *Physical principles of electron microscopy*. Springer, 2005.
-

- [74] H. P. Klug und L. E. Alexander: X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials. 2. Aufl. Wiley-VCH, 1974, S. 992.
- [75] A. Allamann: Röntgen-Pulverdiffraktometrie: Rechnergestützte Auswertung, Phasenanalyse und Strukturbestimmung. 2. Aufl. Springer-Verlag, 2003.
- [76] J. M. Serra, J. Garcia-Fayos, S. Baumann et al.: Oxygen permeation through tape-cast asymmetric all-La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub> membranes. *Journal of Membrane Science*, Bd. 447 (2013). Export Date: 24 August 2015, S. 297–305.
- [77] F. Thaler, M. Müller und R. Spatschek: Oxygen permeation through perovskitic membranes: The influence of steam in the sweep on the permeation performance. *AIMS Press Materials Science*, Bd. 3 Nr. 3 (2016), S. 1126–1137.
- [78] J. H. Park und S. D. Park: Oxygen permeability and structural stability of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub> membrane. *Korean Journal of Chemical Engineering*, Bd. 24 Nr. 5 (2007), S. 897–905.
- [79] S. Engels, T. Markus, M. Modigell et al.: Oxygen permeation and stability investigations on MIEC membrane materials under operating conditions for power plant processes. *Journal of Membrane Science*, Bd. 370 Nr. 1–2 (2011), S. 58–69.
- [80] H. Wang, Y. Cong und W. Yang: Oxygen permeation study in a tubular Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> oxygen permeable membrane. *Journal of Membrane Science*, Bd. 210 Nr. 2 (2002), S. 259–271.
- [81] A. Ellett, D. Schlehner, L. Singheiser et al.: Permeation and Stability Investigation of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> Membranes for Oxy-Fuel Processes. *Advances in Solid Oxide Fuel Cells V: Ceramic Engineering and Science Proceedings, Volume 30* Nr. 4 (2009), S. 121–127.
- [82] A. Leo, S. Liu und J. C. DINIZ DA Costa: Production of pure oxygen from BSCF hollow fiber membranes using steam sweep. *Separation and Purification Technology*, Bd. 78 Nr. 2 (2011), S. 220–227.
- [83] R. Wang, B. Meng, X. Meng et al.: Highly stable La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub> hollow fibre membrane for air separation swept by steam or steam mixture. *Journal of Membrane Science*, Bd. 479 (2015), S. 232–239.
- [84] D. Schlehner, E. Wessel, L. Singheiser et al.: Long-term operation of a La<sub>0.58</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub>-membrane for oxygen separation. *Journal of Membrane Science*, Bd. 351 Nr. 1-2 (2010), S. 16–20.

- 
- [85] H. L. Lein, K. Wiik und T. Grande: Kinetic demixing and decomposition of oxygen permeable membranes. *Solid State Ionics*, Bd. 177 Nr. 19–25 (2006), S. 1587–1590.
- [86] B. Wang, B. Zydorczak, Z.-T. Wu et al.: Stabilities of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  oxygen separation membranes – Effects of kinetic demixing/decomposition and impurity segregation. *Journal of Membrane Science*, Bd. 344 Nr. 1–2 (2009), S. 101–106.
- [87] B. Wang, B. Zydorczak, D. Poulidi et al.: A further investigation of the kinetic demixing/decomposition of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  oxygen separation membranes. *Journal of Membrane Science*, Bd. 369 Nr. 1–2 (2011), S. 526–535.
- [88] M. Arnold, H. Wang und A. Feldhoff: Influence of  $\text{CO}_2$  on the oxygen permeation performance and the microstructure of perovskite-type  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  membranes. *Journal of Membrane Science*, Bd. 293 Nr. 1 (2007), S. 44–52.
- [89] M. Binnewies, R. Glaum, M. Schmidt et al.: Chemical Vapor Transport Reactions – A Historical Review. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, Bd. 639 Nr. 2 (2013), S. 219–229.
- [90] P. Haworth, S. Smart, J. Glasscock et al.: Yttrium doped BSCF membranes for oxygen separation. *Separation and Purification Technology*, Bd. 81 Nr. 1 (2011), S. 88–93.
- [91] P. Haworth, S. Smart, J. Glasscock et al.: High performance yttrium-doped BSCF hollow fibre membranes. *Separation and Purification Technology*, Bd. 94 Nr. Supplement C (2012). *CO<sub>2</sub> Capture and Storage*, S. 16–22.
- [92] O. Ravkina, T. Klande und A. Feldhoff: Investigation of Zr-doped BSCF perovskite membrane for oxygen separation in the intermediate temperature range. *Journal of Solid State Chemistry*, Bd. 201 Nr. Supplement C (2013), S. 101–106.
- [93] J.-S. Kim, D.-H. Yeon, D. W. Jung et al.: A highly active and long-term stable La-doped  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  cathode for solid-oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, Bd. 249 Nr. Supplement C (2014), S. 66–71.
- [94] X. Zhang, J. Motuzas, S. Liu et al.: Zinc-doped BSCF perovskite membranes for oxygen separation. *Separation and Purification Technology*, Bd. 189 Nr. Supplement C (2017), S. 399–404.
- [95] S. Gupta, M. K. Mahapatra und P. Singh: Lanthanum chromite based perovskites for oxygen transport membrane. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Bd. 90 Nr. Supplement C (2015), S. 1–36.
-



# Abkürzungen und Symbole

## Abkürzungen

AD	Außendurchmesser
BSCF5582	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$
BSE	<i>engl.</i> Backscattered Electrons
C-ASU	<i>engl.</i> Cryo-Air Separation Unit
CCS	<i>engl.</i> Carbon Dioxide Capture and Storage
CEM	<i>engl.</i> Controlled Evaporation and Mixing
CG	<i>engl.</i> Carrier Gas
CGO:FCO	$\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}-\text{FeCo}_2\text{O}_4$
EDXS	<i>engl.</i> Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy
GC	Gaschromatograph
GTL	<i>engl.</i> Gas-to-Liquids
HTM-ASU	<i>engl.</i> High Temperature Membrane Air Separation Unit
ICSD	<i>engl.</i> Inorganic Crystal Structure Database
ID	Innendurchmesser
LFC	<i>engl.</i> Liqui-Flow Controller
LOX	<i>engl.</i> Liquid Oxygen
LSCF6428	$\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$
MFC	<i>engl.</i> Mass Flow Controller
MIEC	<i>engl.</i> Mixed Ionic and Electronic Conductor
MR	Membranreaktor

MS	Massenspektrometer
OTM	<i>engl.</i> Oxygen Transport Membrane
PE	Primärelektronen
POM	<i>engl.</i> Partial Oxidation of Methane
PTFE	Poly-Tetra-Fluor-Ethylen
QMS	Quadrupol Massenspektrometer
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SE	<i>engl.</i> Secondary Electrons
TPB	<i>engl.</i> Triple Phase Boundary
TPD	<i>engl.</i> Tons Per Day
VPSA	<i>engl.</i> Vacuum Pressure Swing Adsorption
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
XRD	<i>engl.</i> X-Ray Diffraction

## Symbole

$A$	$\text{cm}^2$	Aktive Membranfläche
$c_O$	-	Gleichgewichtskonzentration an Sauerstoffanionen
$c_{V_{O^{\bullet\bullet}}}$	-	Sauerstofffehlstellenkonzentration
$D_s$	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Selbstdiffusionskoeffizient
$D_V$	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Fehlstellendiffusionskoeffizient
$E_0$	eV	Primärelektronenenergie
$\eta$	-	Rückstreukoeffizient
$\eta_i$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	Elektrochemisches Potential des Ladungsträgers $i$
$j_i$	$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	Flussdichte des Ladungsträgers $i$
$j_e$	$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	Elektronenflussdichte

---

$j_{O_2^-}$	$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	Sauerstoffionenflussdichte
$j_{V_O^\bullet}$	$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	Fehlstellenflussdichte
$j_{O_2}$	$\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$	Sauerstoffflussdichte durch die Membran
$k_s$	$\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$	Oberflächenaustauschkoeffizient
$L$	mm	Membrandicke
$L_c$	mm	Charakteristische Membrandicke
$\mu_{e^-}$	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Chemisches Potential der Elektronen
$\mu_{h^\bullet}$	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Chemisches Potential der Elektronenlöcher
$\mu_{O_2}$	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Chemisches Potential von Sauerstoff
$\mu_{V_O^\bullet}$	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Chemisches Potential der Sauerstoffleerstellen
$\nabla\eta_i$	-	Gradient des elektrochemischen Potentials
$\nabla\mu_i$	-	Gradient des chemischen Potentials
$\nabla\mu_{O_2}$	-	Gradient des chemischen Potentials von Sauerstoff
$\nabla\phi$	-	Gradient des elektrischen Potentials
$\nabla p_{O_2}$	-	Sauerstoffpartialdruckgradient
$P$	$\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$	Permeanz
$\pi$	-	Kreiszahl
$p_{O_2}$	atm	Sauerstoffpartialdruck
$p'_{O_2}$	atm	Sauerstoffpartialdruck Feedseite
$p''_{O_2}$	atm	Sauerstoffpartialdruck Sweepseite
$r$	mm	Radius
$\sigma_i$	$\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$	Teilleitfähigkeit des Ladungsträgers $i$
$\sigma_{ion}$	$\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$	Ionische Leitfähigkeit
$\sigma_{el}$	$\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$	Elektrische Leitfähigkeit
$T$	K	Temperatur
$t$	min	Laufzeit
$t_R$	min	Retentionszeit

---

$V_m$	$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$	Molares Volumen
$\dot{V}^{sweep}$	$\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$	Volumenstrom Sweepgas
$x_i$	-	Stoffmengenanteil des Gases $i$
$z_i$	-	Ladungszahl des Ladungsträgers $i$

## Konstanten

$F$	96485,336	$\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$	Faradaykonstante
$R$	8,3145	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	Allgemeine Gaskonstante

## Chemische Formelzeichen

Ar	Argon
CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid
e <sup>-</sup>	Freies Elektron
h <sup>•</sup>	Elektronenloch
H <sub>2</sub> O	Wasser
He	Helium
N <sub>2</sub>	Stickstoff
NO <sub>x</sub>	Stickoxide
O <sub>2</sub>	Sauerstoff
O <sup>2-</sup>	Sauerstoffion
O <sub>o</sub> <sup>x</sup>	Sauerstoffplatz
SO <sub>x</sub>	Schwefeloxide
V <sub>o</sub> <sup>••</sup>	Sauerstoffleerstelle

## Glossar

### Carbon Dioxide Capture and Storage

Verfahren zur Sequestrierung und Speicherung von Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ), welches bei der Verbrennung von fossil befeuerten Kraftwerken entsteht.

### Controlled Evaporation and Mixing

Verdampfersystem der Fa. BRONKHORST<sup>®</sup> HIGH-TECH B.V., bei dem in einem patentierten Mischventil Flüssigkeit und Trägergas gemischt und gemeinsam verdampft werden.

### Joule-Thomson-Effekt

Der Joule-Thomson-Effekt beschreibt einen Thermodynamischen Effekt, der bei Drosselung (Druckentspannung) eines komprimierten Gasstroms eintritt und bedingt durch die Expansion der Gasmoleküle mit einer Temperaturniedrigung einhergeht.

### Membranreaktor

Modul für gezielte Umsetzung von chemischen Verbindungen (z.B.  $\text{CH}_4$ ) mit Hilfe einer Sauerstoffionen- oder Protonenleitenden Membran.

### Mixed Ionic and Electronic Conductor

Mischleitende Membranen, die neben der ionischen- auch eine gute elektrische Leitfähigkeit aufweisen, und so die beim Sauerstofftransport entstehende Ladungverschiebung ausgleichen können.

### Oxygen Transport Membrane

Sauerstofftransportmembran, die durchlässig ist für Sauerstoff, jedoch andere Bestandteile der Luft zurückhält. Der Sauerstoff wird jedoch nicht molekular als  $\text{O}_2$  transportiert, sondern an der Membranoberfläche dissoziiert und in ionischer Form als  $\text{O}^{2-}$  über Sauerstoffstellen durch das Material geleitet.

**Partial Oxidation of Methane**

Verfahren zur Herstellung von Synthesegas ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ), bei dem Methan in einem Membranreaktor durch Zugabe von Sauerstoff partiell oxidiert wird.

# Abbildungsverzeichnis

1.1. Schematische Darstellung „Oxyfuel-Kraftwerk“ . . . . .	3
2.1. Kristallstruktur der Perowskite am Beispiel von $\text{SrTiO}_3$ . . . . .	11
2.2. Prinzip des Sauerstofftransports entlang eines perowskitischen Membranquerschnitts . . . . .	13
2.3. Ionen- und Elektronentransport in Dual-Phase Membranen . . . . .	18
3.1. Rezipient für Permeationsmessungen . . . . .	27
3.2. Sauerstoffpermeation durch eine OTM . . . . .	27
3.3. Foto: $\text{CO}_2$ -Membranprüfstand . . . . .	29
3.4. Fließbild alter Membranprüfstand . . . . .	30
3.5. Foto: $\text{H}_2\text{O}$ -Prüfstand . . . . .	31
3.6. Neuer Membranprüfstand mit Wasserdampf als Spülgas. . . . .	33
3.7. Gasumschalteneinheit GSS 300 und Massenspektrometer GSD 301 . . . . .	36
3.8. Gaseinlassventil GC . . . . .	38
3.9. Beispielmessung mit dem Gaschromatographen . . . . .	38
3.10. Bragg'sche Beziehung . . . . .	43
4.1. BSCF5582 3-End Temperaturloop . . . . .	47
4.2. Foto: Ausgelagerte Presstabletten BSCF und LSCF . . . . .	48
4.3. REM: Querschnitte der ausgelagerten BSCF- und LSCF-Presstabletten . . . . .	48
4.4. BSCF5582: Sauerstoffpermeation einer 1 mm „bulk“-Membran mit steigender Wassermenge im Sweep . . . . .	51
4.5. BSCF5582: Sauerstoffpermeation einer 1 mm „bulk“-Membran mit steigendem Wasserdampfgehalt im Sweep . . . . .	53
4.6. Wasserdampf-Loop Messungen . . . . .	59
4.7. Langzeitpermeation BSCF5582 #1+2 . . . . .	61
4.8. Foto: Korrosion Quarzglas und Spülgasrohr aus $\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	62
4.9. Langzeitpermeation BSCF5582 #3+4 . . . . .	63
4.10. Langzeitpermeation LSCF6428 . . . . .	65

4.11. Relaxationsexperimente an LSCF6428 Membranen . . . . .	68
4.12. Langzeitpermeation CGO:FCO85:15#6 . . . . .	69
4.13. XRD an BSCF5582 . . . . .	71
4.14. Silikatische Ablagerung auf BSCF5582#2 . . . . .	72
4.15. Übersicht Querschnitt Lichtmikroskop BSCF5582 . . . . .	73
4.16. Detailaufnahmen Lichtmikroskop BSCF5582 . . . . .	73
4.17. EDX-Map: BSCF5582#5 Dampfseite Zentrum . . . . .	74
4.18. EDX-Map: BSCF5582#5 Dampfseite Rand . . . . .	75
4.19. XRD an LSCF6428 . . . . .	76
4.20. Ortsaufgelöste XRD an LSCF Membran . . . . .	76
4.21. REM: LSCF6428#3 Dampfseite . . . . .	77
4.22. EDX-Map: LSCF6428#3 Dampfseite . . . . .	78
4.23. EDX-Map: LSCF6428#3 Luftseite . . . . .	79
4.24. EDX-Map: LSCF6428#5 Luftseite 1500 h . . . . .	80
4.25. XRD an CGO:FCO85:15 . . . . .	81
4.26. EDX-Map: CGO:FCO85:15#6 Dampfseite . . . . .	82
4.27. EDX-Map: CGO:FCO85:15#6 Luftseite . . . . .	83
A.1. Berechnung Wasserdampfanteil Sweep . . . . .	V
A.2. Berechnete Aktivitäten von Hydroxiden . . . . .	VI
B.1. REM-Aufnahmen BSCF5582 mit 2,5 Vol.-% H <sub>2</sub> O . . . . .	VIII
B.2. Korrodierte Seite BSCF5582-Presstablette . . . . .	IX
B.3. Unkorrodierte Seite BSCF5582-Presstablette . . . . .	IX
C.1. XRD Spülgasrohr . . . . .	XI

# Tabellenverzeichnis

2.1. Ionische und elektrische Leitfähigkeiten ausgewählter Membranmaterialien	10
3.1. Herstellung Presstabletten	25
3.2. Probenbezeichnung und Messbedingungen	26
3.3. Kalibriergase für GC	39
4.1. Relative Änderung der Permeation mit steigender Wassermenge	52
4.2. Relative Änderung der Permeation mit steigendem Wassergehalt bei konstantem Gesamtvolumenstrom	54
4.3. Wasserdampf-Loop: BSCF5582#5	55
4.4. Wasserdampf-Loop: LSCF6428#6	56
4.5. Wasserdampf-Loop: CGO:FCO 85:15#5	57
4.6. Wasserdampf-Loop: CGO:FCO 60:40#2	58
4.7. Permeationsverlust durch Wasserdampf	58
4.8. EDX-Analysen BSCF5582#2	72
4.9. EDX LSCF6428#5	79
4.10. EDX CGO:FCO85:15#6	83



# Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand im Rahmen meiner Anstellung als Doktorand am Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK-2) des Forschungszentrum Jülich.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Lorenz Singheiser, dem Institutsleiter des IEK-2, für die Ermöglichung meiner Promotion sowie die Unterstützung meiner experimentellen Forschungsarbeit durch die Akquise der erforderlichen finanziellen Mittel. Herrn Prof. Dr. Robert Spatschek möchte ich für die Leitung der Arbeitsgruppe „Thermochemie von Energiewerkstoffen“ sowie für die Übernahme der Betreuung meiner Doktorarbeit und die fortlaufende akademische Unterstützung danken. Ich danke ebenso Frau Prof. Dr. Brita Daniela Zander für die zweite Berichterstattung und Prof. Dr. Sebastian Münstermann für die Übernahme des Vorsitzes während meiner mündlichen Prüfung.

Ein herzliches Dankeschön geht an meine Bürokollegen Waldemar Braun und Viktoria Erfurt, für zahlreiche furchtsame Diskussionen und ein sehr kollegiales Miteinander. Auch allen anderen Promotionskollegen, die mich während meiner Promotion am Institut begleitet haben, danke ich für die gemeinsame Zeit und die gegenseitige Hilfe und Unterstützung.

Weiterhin bedanke ich mich bei den Kollegen am IEK-1, insbesondere bei Herr Prof. Dr. Wilhelm Albert Meulenberg und Dr. Stefan Baumann für die Aufnahme in die Membranrunde, sowie bei Patrick Niehoff, Dr. Falk Schulze-Küppers, Madhumidha Ramasamy und Dr. Patrick Tchoua Ngamou für die vielen fachlichen Diskussionen. Und nicht zu vergessen Stefan Heinz für die Probenherstellung.

Für die technische Hilfe beim Aufbau und bei Reparaturen meiner Messanlagen möchte ich mich bei Max Bozikov und Christoph Bütow aus der E-Werkstatt, bei Heinrich Esser und Ralf Küppers, sowie bei Herrn Collienne und Herrn Hollfeld vom ZEA-1 und Herrn Andreas Schwaitzer aus der Glaswerkstatt bedanken. Außerdem danke ich Herrn Dr. Dietmar Kobertz, Dieter Kath und Inge Dreger für die Unterstützung bei weiteren Laborarbeiten. Für die Nachuntersuchung meiner Proben bedanke ich mich bei Dr. Egbert Wessel und Dr. Daniel Grüner für die REM-Analysen, Mirko Ziegner für

die XRD-Messungen, Volker Gutzeit und Jörg Bartsch für die Unterstützung bei der Probenpräparation sowie Katrin Leipertz für Fotos und Bildbearbeitung. Herrn Paul Joecken und Manuel Hucko gilt mein Dank für die Administration von PC und Software sowie für die Beschaffung von Betriebsmitteln.

Meiner Fahrgemeinschaft danke ich für die erfrischenden und lustigen Unterhaltungen auf dem täglichen Weg zur Arbeit.

Natürlich danke ich meiner Familie und meinen Freunden, insbesondere meinen Eltern Cornelia und Thomas Thaler sowie meinen Großeltern, ohne deren Unterstützung und Ermutigung ich sicher nicht so weit gekommen wäre. Meiner Freundin Daniela verdanke ich vielfältige Unterstützung und einen festen Rückhalt in allen Lebenslagen, und meinen langjährigen Freunden Patrick Ethenhuber und Elisa Merklinger die nötige Motivation und Antrieb zum Gelingen dieser Arbeit.

Band / Volume 417

**Gas-to-Particle Partitioning of Major Oxidation Products  
from Monoterpenes and Real Plant Emissions**

G. Gkatzelis (2018), xii, 128 pp  
ISBN: 978-3-95806-314-3

Band / Volume 418

**The Dynamics of Electrons in Linear Plasma Devices  
and its Impact on Plasma Surface Interaction**

M. Hubeny (2018), 141 pp  
ISBN: 978-3-95806-316-7

Band / Volume 419

**Tomographic reconstruction of gravity wave parameters  
from satellite-borne airglow observations**

R. Song (2018), 136 pp  
ISBN: 978-3-95806-317-4

Band / Volume 420

**Reduktion von Edelmetallen in der Wasserstoffelektrode  
bei der Polymerelektrolyt-Wasserelektrolyse**

P. Paciok (2018), VII, 187 pp  
ISBN: 978-3-95806-320-4

Band / Volume 421

**Mechanismen des Hochtemperaturrischwachstums  
in einem ferritischen Stahl an Luft und in Wasserdampf**

T. Fischer (2018), VIII, 216 pp  
ISBN: 978-3-95806-326-6

Band / Volume 422

**Selbsteheilende plasmagespritzte  $Mn_{1,0}Co_{1,9}Fe_{0,1}O_4$ -Schutzschichten  
in Festoxidbrennstoffzellen**

N. Grünwald (2018), x, 140 pp  
ISBN: 978-3-95806-327-3

Band / Volume 423

**Sonochemical Synthesis of Silicon Hydride Polymers  
and Silicon Nanoparticles from Liquid Silanes**

A. P. Cádiz Bedini (2018), viii, 132, XVIII pp  
ISBN: 978-3-95806-329-7

Band / Volume 424

**Synthesis and Stability Assessment of Uranium Microparticles:  
Providing Reference Materials for Nuclear Verification Purposes**

R. Middendorp (2018), X, 145 pp  
ISBN: 978-3-95806-330-3

Band / Volume 425

**Herstellung und Charakterisierung von Lithiumlanthanzirkonat-Funktionsschichten für Lithium-Festkörperbatterien**

T. Reppert (2018), vii, 187 pp  
ISBN: 978-3-95806-331-0

Band / Volume 426

**Proton Conduction and Gas Permeation through Polymer Electrolyte Membranes during Water Electrolysis**

M. Schalenbach (2018), VI, 212 pp  
ISBN: 978-3-95806-333-4

Band / Volume 427

**Improved characterization of root zone soil moisture by assimilating groundwater level and surface soil moisture data in an integrated terrestrial system model**

H. Zhang (2018), x, 125 pp  
ISBN: 978-3-95806-335-8

Band / Volume 428

**Manipulation of magnetism in iron oxide nanoparticle / BaTiO<sub>3</sub> composites and low-dimensional iron oxide nanoparticle arrays**

L. Wang (2018), VI, 151 pp  
ISBN: 978-3-95806-338-9

Band / Volume 429

**Characterization of spatial-temporal varying riverbed hydraulic conductivity and its role on the estimation of river-aquifer exchange fluxes with data assimilation**

Q. Tang (2018), xv, 117 pp  
ISBN: 978-3-95806-339-6

Band / Volume 430

**Der Einfluss von Wasserdampf auf den Sauerstofftransport in keramischen Hochtemperaturmembranen**

F. Thaler (2018), ii, 93, XXXI pp  
ISBN: 978-3-95806-340-2

Weitere *Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich* unter  
<http://www.zb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>



Energie & Umwelt / Energy & Environment  
Band / Volume 430  
ISBN 978-3-95806-340-2