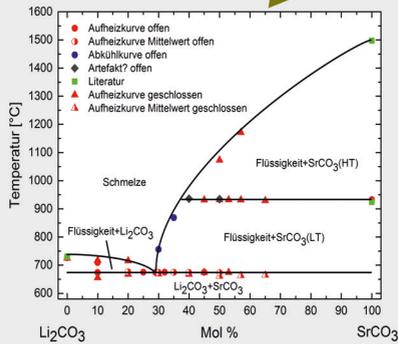
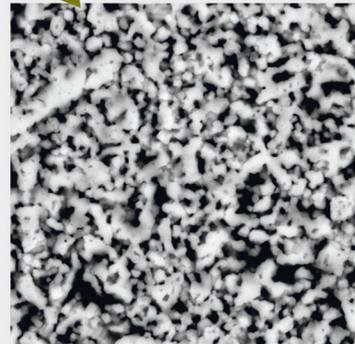


**Membranfunktion**



**Phasendiagramm**



**REM-Bild**  
gesintertes CGO (1100°C)

# Thermochemische Beständigkeit von Carbonat-Keramik-Membranen für die CO<sub>2</sub>-Abtrennung in Wassergas-Shift-Reaktoren

Ursula Gude

Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 576

ISBN 978-3-95806-626-7





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

# **Thermochemische Beständigkeit von Carbonat-Keramik-Membranen für die CO<sub>2</sub>-Abtrennung in Wassergas-Shift-Reaktoren**

Ursula Gude

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

Band / Volume 576

---

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-626-7

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 2022

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 576

D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2021)

ISSN 1866-1793  
ISBN 978-3-95806-626-7

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.

# Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	VII
Tabellenverzeichnis	VIII
Abkürzungsverzeichnis	X
<b>1 Kurzfassung</b>	<b>1</b>
<b>2 Abstract</b>	<b>2</b>
<b>3 Einleitung und Motivation</b>	<b>3</b>
<b>4 Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
4.1 Anlagenkonzepte für die CO <sub>2</sub> -Abtrennung	5
4.1.1 Der IGCC-Prozess	5
4.1.2 Wassergas-Shift-Reaktion	9
4.1.3 CO <sub>2</sub> -Trenntechniken in IGCC-Kraftwerken	9
4.1.3.1 Post-Combustion-Prozess	10
4.1.3.2 Pre-Combustion-Prozess	10
4.2 Membranen	11
4.2.1 Allgemeines	12
4.2.2 Anforderungen	13
4.2.3 Flüssige Membranen	14
4.2.4 Pertraktion	16
4.2.5 Stofftransportmechanismus in Membranen	16
4.2.5.1 Feste Membranen	17
4.2.5.2 Flüssige Membranen	17
4.2.6 Porosität	19
4.2.7 Relative Dichte	19
4.2.8 Kapillarkräfte	20
4.3 Membranreaktor	21
4.3.1 Allgemeines	21
4.3.2 Wassergas-Shift-Membranreaktor	22
4.4 Funktionsweise der Carbonat-Keramik-Membran	23
4.5 Stand des Wissens zur Carbonat-Keramik-Membran	24
4.6 Membranmaterialien	27
4.6.1 Sauerstoff-Ionenleiter	27
4.6.1.1 Werkstoffe mit Fluoritstruktur	29
4.6.1.2 Kristallstruktur	29
4.6.2 Carbonate	31
4.6.3 Eisen-Chrom-Katalysator	31
<b>5 Auswahl der (verwendeten) Membranmaterialien</b>	<b>32</b>
5.1 Materialanforderungen	32

5.2	Materialwahl . . . . .	32
5.2.1	Sauerstoff-Ionenleiter . . . . .	32
5.2.1.1	CGO . . . . .	34
5.2.1.2	CSO . . . . .	34
5.2.1.3	Ausschluss von YSZ . . . . .	35
5.2.2	Carbonatschmelze . . . . .	37
<b>6</b>	<b>Experimentelles und Charakterisierung</b>	<b>41</b>
6.1	Methoden . . . . .	41
6.1.1	Differenzthermoanalyse (DTA) . . . . .	41
6.1.2	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) . . . . .	44
6.1.3	Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) . . . . .	45
6.1.4	Rasterelektronenmikroskop (REM) . . . . .	47
6.1.5	Thermochemische Modellierung . . . . .	48
6.2	Materialien und Probenpräparation . . . . .	49
6.2.1	Herstellung der Sauerstoff-Ionenleiter-Tabletten . . . . .	49
6.2.2	Herstellung der getränkten Membran . . . . .	49
6.2.3	Probenpräparation für die Oberflächenmorphologie . . . . .	49
6.2.4	Herstellung des Katalysator . . . . .	50
6.3	Versuchsaufbauten und -durchführungen . . . . .	50
6.3.1	4-Rohr Ofen . . . . .	50
6.3.2	Erhitzungsmikroskopie . . . . .	55
6.3.3	Dualgas-Stabilitätsmessung . . . . .	59
<b>7</b>	<b>Ergebnisse und Diskussionen</b>	<b>61</b>
7.1	Sauerstoff-Ionenleiter . . . . .	61
7.1.1	Materialuntersuchung . . . . .	61
7.1.2	Porositätsbestimmung . . . . .	63
7.1.3	Messung der chemischen Stabilität . . . . .	71
7.1.3.1	Atmosphären ohne Verunreinigung . . . . .	71
7.1.3.2	Atmosphäre mit H <sub>2</sub> S-Verunreinigung . . . . .	78
7.2	Carbonatschmelze . . . . .	81
7.2.1	Materialuntersuchung . . . . .	81
7.2.2	Zersetzungs- und Verdampfungsraten . . . . .	82
7.2.3	Zersetzungs- und Schmelztemperatur . . . . .	84
7.2.4	Dampfdrucksimulation . . . . .	86
7.2.5	Bestimmung der Phasengleichgewichte . . . . .	90
7.2.5.1	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /CaCO <sub>3</sub> . . . . .	91
7.2.5.2	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /SrCO <sub>3</sub> . . . . .	106
7.3	Sauerstoff-Ionenleiter und Carbonatschmelze . . . . .	120
7.3.1	Eindringverhalten der Carbonatschmelze in den Sauerstoff-Ionenleiter und Untersuchung des Porenhaltes . . . . .	120
7.3.1.1	Theoretische Überlegung . . . . .	120
7.3.1.2	CGO . . . . .	121
7.3.1.3	CSO . . . . .	139

---

7.3.2	Messung der chemischen Stabilität des infiltrierten Sauerstoff-Ionenleiters mit und ohne H <sub>2</sub> S-Verunreinigung . . . . .	157
7.3.3	86 Gew.-% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /14 Gew.-% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Katalysator . . . . .	165
7.3.4	Messung der chemischen Stabilität unter Dualgasatmosphäre . . . . .	167
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	173
<b>9</b>	<b>Ausblick</b>	176
<b>10</b>	<b>Anhang</b>	XI
10.1	Parameter vor und nach dem Sintern für CGO und CSO . . . . .	XI
10.2	Auslagerung der Sauerstoff-Ionenleiter mit Verunreinigung . . . . .	XIII
10.2.1	CGO nach Auslagerung in der Gaszusammensetzung I . . . . .	XIII
10.2.2	CGO nach Auslagerung in der Gaszusammensetzung II . . . . .	XIV
10.2.3	CGO nach Auslagerung in der Gaszusammensetzung V . . . . .	XV
10.2.4	CSO nach Auslagerung in der Gaszusammensetzung II . . . . .	XVI
10.2.5	CSO nach Auslagerung in der Gaszusammensetzung IV . . . . .	XVII
10.2.6	CSO nach Auslagerung in der Gaszusammensetzung V . . . . .	XVIII
10.3	Auslagerung des infiltrierten Sauerstoff-Ionenleiter mit und ohne H <sub>2</sub> S . . . . .	XIX
10.4	EDX-Punktanalysen und -Elementverteilungen zur Porositätsbestimmung . . . . .	XXXI
	<b>Literaturverzeichnis</b>	XLII
	<b>Danksagung</b>	LXI
<b>11</b>	<b>Publikationen und Konferenzbeiträge</b>	LXIII

# Abbildungsverzeichnis

4.1	Vereinfachtes Verfahrensbild eines IGCC-Kraftwerks ohne CO <sub>2</sub> -Abscheidung . . . . .	6
4.2	Vereinfachtes Verfahrensbild eines IGCC-Kraftwerks mit kohlenstoffdioxidpermeabler Membran . . . . .	8
4.3	Vereinfachtes Verfahrensbild zu dem Grundprinzip des Post-Combustion-Prozess . . . . .	10
4.4	Vereinfachtes Verfahrensbild zu dem Grundprinzip des Pre-Combustion-Prozess . . . . .	11
4.5	Schematische Darstellung von verschiedenen Trennprozessen in Membranmodulen . . . . .	12
4.6	Schematische Makro-Darstellung einer immobilisierten Flüssigmembran (ILM) . . . . .	15
4.7	Schematische Darstellung des Pertraktionssystems ohne Phasendispergierung . . . . .	16
4.8	Schematische Darstellung des idealisierten Konzentrationsprofils eines Permeanten durch eine Flüssigmembran: . . . . .	18
4.9	Möglichkeiten der Kapillarität . . . . .	20
4.10	Schematische Darstellung der Funktionsweise der CO <sub>2</sub> -Membran . . . . .	24
4.11	Schematische Darstellung der Kristallstruktur von CeO <sub>2</sub> , Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und dem Gemisch CGO . . . . .	30
5.1	Berechnetes, ternäres Phasendiagramm von Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . . .	38
5.2	Berechnetes, binäres Phasendiagramm von Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . . .	39
6.1	Schematische Darstellung einer DTA-Messung . . . . .	42
6.2	Beispielhaftes DTA-Signal eines reinen Materials unter idealen Bedingungen . . . . .	43
6.3	Schematische Darstellung der Erstellung eines binären Phasendiagramms aus DTA-Messkurven . . . . .	43
6.4	Schematische Darstellung des Beugungsvorgangs von Röntgenstrahlen an einer Netzebenenschar . . . . .	46
6.5	Schematischer Versuchsaufbau des sauberen Auslagerungsversuchs . . . . .	51
6.6	Schematischer Versuchsaufbau des verunreinigten Auslagerungsversuchs . . . . .	52
6.7	Schematischer Versuchsaufbau des Erhitzungsmikroskops . . . . .	57
6.8	Schematischer Querschnitt des Ofens im Erhitzungsmikroskop . . . . .	57
6.9	Charakteristisches Verformungsverhalten abhängig von der Temperatur . . . . .	58
6.10	Schematischer Querschnitt des Ofens im Erhitzungsmikroskop . . . . .	58
6.11	Schematischer Versuchsaufbau eines Membranreaktors . . . . .	59
7.1	Röntgenspektren der verwendeten CGO- und CSO-Pulver . . . . .	62
7.2	Relative Dichte nach dem Sintern bei den Materialien CGO und CSO . . . . .	64
7.3	Röntgenspektren von CGO nach Auslagerung in den Gaszusammensetzungen I-II . . . . .	72
7.4	Röntgenspektren von CGO nach Auslagerung in den Gaszusammensetzungen III-IV . . . . .	73

7.5	Röntgenspektrum von CGO nach Auslagerung in der Gaszusammensetzung V . . . . .	74
7.6	Röntgenspektren von CSO nach Auslagerung in den Gaszusammensetzungen I-II . . . . .	75
7.7	Röntgenspektren von CSO nach Auslagerung in den Gaszusammensetzungen III-IV . . . . .	76
7.8	Röntgenspektrum von CSO nach Auslagerung in der Gaszusammensetzung V . . . . .	77
7.9	Röntgenspektren von CGO nach Auslagerung in den Gaszusammensetzungen IV, 600 °C und 900 °C . . . . .	79
7.10	Röntgenspektren von CSO nach Auslagerung in den Gaszusammensetzungen I, 600 °C und 900 °C . . . . .	80
7.11	Zersetzungs- und Verdampfungsraten der Carbonate in Synthetischer Luft	84
7.12	Literaturdaten einer Berechnung vom Zersetzungsdruck von CO <sub>2</sub> für verschiedene Carbonate . . . . .	85
7.13	Dampfdrücke mit FactSage simuliert ohne Synthesegas . . . . .	87
7.14	Dampfdrücke mit FactSage simuliert mit Synthesegas . . . . .	89
7.15	Literatur bekanntes binäres Phasendiagramm von Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> und CaCO <sub>3</sub> . . .	92
7.16	DTA-Messungen (429) für Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - und CaCO <sub>3</sub> -Mischungen im geschlossenen Pt-Tiegel . . . . .	93
7.17	DTA-Messung (429) für reines Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> im geschlossenen Pt-Tiegel . . . . .	93
7.18	Konstruiertes Phasendiagramm Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /CaCO <sub>3</sub> im geschlossenen Pt-Tiegel	95
7.19	Röntgenspektren der Zusammensetzung 80 mol% Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /20 mol% CaCO <sub>3</sub> in CO <sub>2</sub> -Atmosphäre . . . . .	96
7.20	Röntgenspektrum von 80 mol% Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /20 mol% CaCO <sub>3</sub> in CO <sub>2</sub> -Atmosphäre bei steigender Temperatur . . . . .	97
7.21	DTA-Messung (449F3) für reines Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> und CaCO <sub>3</sub> im offenen Keramiktiegel unter CO <sub>2</sub> -Atmosphäre . . . . .	99
7.22	DTA-Messungen (449F3) für Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - und CaCO <sub>3</sub> -Mischungen im offenen Keramiktiegel unter CO <sub>2</sub> -Atmosphäre . . . . .	99
7.23	Konstruiertes Phasendiagramm Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /CaCO <sub>3</sub> im offenen Keramiktiegel	101
7.24	Thermogravimetrie-Signal einer Zersetzung von 55 mol% Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /45 mol% CaCO <sub>3</sub> . . . . .	102
7.25	Zusammengetragenes Phasendiagramm für Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> und CaCO <sub>3</sub> . . . . .	103
7.26	Wärmekapazitätsmessungen von 64 mol% Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /36 mol% CaCO <sub>3</sub> in CO <sub>2</sub>	105
7.27	DTA-Messkurven der geschlossenen Pt-Röhrchen für verschiedene Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /SrCO <sub>3</sub> -Zusammensetzungen . . . . .	108
7.28	DTA-Messungen (429) für die Zusammensetzung 43 mol% Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /57 mol% SrCO <sub>3</sub> im geschlossenen Pt-Tiegel . . . . .	109
7.29	Konstruiertes Phasendiagramm Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /SrCO <sub>3</sub> im geschlossenen Pt-Tiegel	110
7.30	Geschlossene DTA-Proben von Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /SrCO <sub>3</sub> nach Auslagerung bei 1100 °C . . . . .	112
7.31	DTA-Messung (449F3) für reines SrCO <sub>3</sub> im offenen Keramiktiegel . . . . .	112
7.32	DTA-Messkurven mit offenem Keramiktiegel unter CO <sub>2</sub> -Atmosphäre für verschiedene Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /SrCO <sub>3</sub> -Zusammensetzungen . . . . .	114

7.33	DTA-Messkurven mit offenem Keramiktiegel unter CO <sub>2</sub> -Atmosphäre für die Zusammensetzung 50 mol% Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /50 mol% SrCO <sub>3</sub> . . . . .	115
7.34	Thermogravimetrie-Signal einer Verdampfung von 70 mol% Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /30 mol% SrCO <sub>3</sub> . . . . .	116
7.35	Konstruiertes Phasendiagramm Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /SrCO <sub>3</sub> im offenen Keramiktiegel .	118
7.36	Zusammengetragenes Phasendiagramm für Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> und SrCO <sub>3</sub> . . . . .	119
7.37	Auswahl der Erhitzungsmikroskop-Bildsequenz von Probe C8 . . . . .	123
7.38	Auswahl der Erhitzungsmikroskop-Bildsequenz von Probe C9 . . . . .	124
7.39	Auswahl der Erhitzungsmikroskop-Bildsequenz von Probe C3 . . . . .	125
7.40	Auswahl der Erhitzungsmikroskop-Bildsequenz von Probe C4 . . . . .	126
7.41	Auswahl der Erhitzungsmikroskop-Bildsequenz von Probe C7 . . . . .	127
7.42	Fotografien von CGO mit der Carbonatschmelze nach den Messungen im Erhitzungsmikroskop . . . . .	128
7.43	Lichtmikroskopbild des infiltrierten CGO (C1) . . . . .	129
7.44	Temperaturübersicht von CGO mit Carbonatschmelze . . . . .	131
7.45	REM-Bilder des bei 1100 °C gesinterten CGO ohne Carbonatschmelze . . .	132
7.46	REM-Bilder des bei 1100 °C gesinterten CGO mit Carbonatschmelze . . . .	133
7.47	Bestimmung der Porosität von reinem und infiltriertem CGO . . . . .	135
7.48	EDX-Elementverteilungsbilder des infiltrierten CGO bis zur Probenmitte .	136
7.49	Vergrößerte EDX-Elementverteilungsbilder vom Rand des infiltrierten CGO . . . . .	137
7.50	Porositätsbestimmung der Ca K series des infiltrierten CGO . . . . .	138
7.51	Auswahl der Erhitzungsmikroskop-Bildsequenz von Probe S1 . . . . .	140
7.52	Auswahl der Erhitzungsmikroskop-Bildsequenz von Probe S4 . . . . .	141
7.53	Auswahl der Erhitzungsmikroskop-Bildsequenz von Probe S5 . . . . .	142
7.54	Auswahl der Erhitzungsmikroskop-Bildsequenz von Probe S7 . . . . .	143
7.55	Fotografien von CSO mit der Carbonatschmelze nach den Messungen im Erhitzungsmikroskop . . . . .	144
7.56	Temperaturübersicht von CSO mit Carbonatschmelze . . . . .	146
7.57	REM-Bild der Probenmitte einer CSO-Probe (S7 Mitte) . . . . .	147
7.58	EDX-Punktanalysen für die Probe S7 . . . . .	148
7.59	REM-Bilder des bei 1200 °C gesinterten CSO ohne Carbonatschmelze. . . .	149
7.60	REM-Bilder des bei 1200 °C gesinterten CSO mit Carbonatschmelze. . . .	150
7.61	Bestimmung der Porosität von reinem und infiltriertem CSO . . . . .	152
7.62	EDX-Elementverteilungsbilder des infiltrierten CSO (oberer Teil) . . . . .	153
7.63	EDX-Elementverteilungsbilder des infiltrierten CSO (unterer Teil) . . . . .	154
7.64	Porositätsbestimmung des infiltrierten CSO (oberer Bereich der Probe) . .	155
7.65	Porositätsbestimmung des infiltrierten CSO (unterer Bereich der Probe) . .	156
7.66	Infiltriertes CSO in der Gasatmosphäre IV mit H <sub>2</sub> S-Verunreinigung, Teil 1 .	161
7.67	Infiltriertes CSO in der Gasatmosphäre IV mit H <sub>2</sub> S-Verunreinigung, Teil 2 .	162
7.68	Infiltriertes CSO in der Gasatmosphäre IV ohne Verunreinigung, Teil 1 . .	163
7.69	Infiltriertes CSO in der Gasatmosphäre IV ohne Verunreinigung, Teil 2 . .	164
7.70	Röntgenspektren des Katalysators 86 Gew.-% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /14 Gew.-% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	166
7.71	EDX-Elementverteilungsbilder der dem Katalysator zugewandten Seite nach Dualgas-Auslagerung . . . . .	169
7.72	EDX-Elementverteilungsbilder von infiltriertem CGO bis zur Probenmitte	170

7.73	EDX-Elementverteilungsbilder des Katalysators nach der Auslagerung . . .	171
7.74	EDX-Elementverteilungsbilder des Alumosilikatklebers am Rand der infiltrierten Membran nach Dualgas-Auslagerung . . . . .	172
10.1	Röntgenspektren von CGO nach Auslagerung in den Gaszusammensetzungen I, 600 °C und 900 °C . . . . .	XIII
10.2	Röntgenspektren von CGO nach Auslagerung in den Gaszusammensetzungen II, 600 °C und 900 °C . . . . .	XIV
10.3	Röntgenspektren von CGO nach Auslagerung in den Gaszusammensetzungen V, 600 °C und 900 °C . . . . .	XV
10.4	Röntgenspektren von CSO nach Auslagerung in den Gaszusammensetzungen II, 600 °C und 900 °C . . . . .	XVI
10.5	Röntgenspektren von CSO nach Auslagerung in den Gaszusammensetzungen IV, 600 °C und 900 °C . . . . .	XVII
10.6	Röntgenspektren von CSO nach Auslagerung in den Gaszusammensetzungen V, 600 °C und 900 °C . . . . .	XVIII
10.7	Infiltriertes CSO in der Gasatmosphäre II mit H <sub>2</sub> S-Verunreinigung, Teil 1 . . . . .	XIX
10.8	Infiltriertes CSO in der Gasatmosphäre II mit H <sub>2</sub> S-Verunreinigung, Teil 2 . . . . .	XX
10.9	Infiltriertes CSO in der Gasatmosphäre II ohne Verunreinigung, Teil 1 . . . . .	XXI
10.10	Infiltriertes CSO in der Gasatmosphäre II ohne Verunreinigung, Teil 2 . . . . .	XXII
10.11	Infiltriertes CGO in der Gasatmosphäre IV mit H <sub>2</sub> S-Verunreinigung, Teil 1 . . . . .	XXIII
10.12	Infiltriertes CGO in der Gasatmosphäre IV mit H <sub>2</sub> S-Verunreinigung, Teil 2 . . . . .	XXIV
10.13	Infiltriertes CGO in der Gasatmosphäre IV ohne Verunreinigung, Teil 1 . . . . .	XXV
10.14	Infiltriertes CGO in der Gasatmosphäre IV ohne Verunreinigung, Teil 2 . . . . .	XXVI
10.15	Infiltriertes CGO in der Gasatmosphäre II mit H <sub>2</sub> S-Verunreinigung, Teil 1 . . . . .	XXVII
10.16	Infiltriertes CGO in der Gasatmosphäre II mit H <sub>2</sub> S-Verunreinigung, Teil 2 . . . . .	XXVIII
10.17	Infiltriertes CGO in der Gasatmosphäre II ohne Verunreinigung, Teil 1 . . . . .	XXIX
10.18	Infiltriertes CGO in der Gasatmosphäre II ohne Verunreinigung, Teil 2 . . . . .	XXX
10.19	REM-Bild der Probenmitte einer CGO-Probe (C1) . . . . .	XXXI
10.20	EDX-Punktanalysen für die Probe C1 . . . . .	XXXII
10.21	EDX-Elementverteilungsbilder der Mitte des infiltrierten CGO (C2) . . . . .	XXXIII
10.22	EDX-Elementverteilungsbilder vom Rand des infiltrierten CGO (C4) . . . . .	XXXIV
10.23	REM-Bild von der oberen Seite der CSO-Probe S7 . . . . .	XXXV
10.24	EDX-Punktanalysen für die Probe S7 (obere Seite), Teil 1 . . . . .	XXXVI
10.25	EDX-Punktanalysen für die Probe S7 (obere Seite), Teil 2 . . . . .	XXXVII
10.26	EDX-Punktanalysen für die Probe S7 (obere Seite), Teil 3 . . . . .	XXXVIII
10.27	EDX-Punktanalysen für die Probe S7 (obere Seite), Teil 4 . . . . .	XXXIX
10.28	REM-Bild von der unteren Seite einer CSO-Probe S7 . . . . .	XL
10.29	EDX-Punktanalysen für die Probe S7 (untere Seite) . . . . .	XLI

# Tabellenverzeichnis

4.1	Gaszusammensetzungen verschiedener kohlebasierter IGCC-Kraftwerke . . .	7
4.2	Überblick über die drei gängigsten CO <sub>2</sub> -Gastrennverfahren in der Literatur . .	9
5.1	In der Literatur verwendete Carbonatmischungen . . . . .	37
6.1	Die verwendeten Gaszusammensetzungen für die Stabilitätsexperimente . .	56
7.1	Gitterparameter $a$ für CGO und CSO . . . . .	61
7.2	Literaturrecherche zu den theoretischen Dichten von CSO und CGO . . . .	64
7.3	Zusammenfassung der Literaturrecherche zur relativen Dichte von CSO . .	65
7.4	Messwerte der relativen Dichte nach dem Sintern von CGO und CSO . . . .	67
7.5	Zusammenfassung der Literaturrecherche zur relativen Dichte von CGO . .	67
7.6	Angaben zu den verwendeten Carbonaten . . . . .	81
7.7	Haltezeiten, Massenänderung und Verdampfungs- bzw. Zersetzungsrate der verwendeten Carbonate . . . . .	82
7.9	Auslagerungstemperatur von Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /CaCO <sub>3</sub> im geschlossenen Pt-Tiegel . .	91
7.10	Ausgewählte und abgelesene DTA-Messwerte für Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /CaCO <sub>3</sub> im geschlossenen Pt-Tiegel . . . . .	94
7.11	Aufheiztemperaturen, Massenänderungen und Zersetzungsraten von Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /CaCO <sub>3</sub> im offenen Keramiktiegel . . . . .	98
7.12	Ausgewählte und abgelesene DTA-Messwerte für Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /CaCO <sub>3</sub> im offenen Keramiktiegel . . . . .	100
7.13	Auslagerungs- und Aufheiztemperaturen von Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /SrCO <sub>3</sub> in geschlossenen Pt-Tiegeln . . . . .	106
7.14	Ausgewählte und abgelesene DTA-Messwerte für Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /SrCO <sub>3</sub> im geschlossenen Pt-Tiegel . . . . .	109
7.15	Aufheiztemperaturen, Massenänderungen und Verdampfungsraten von Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /SrCO <sub>3</sub> im offenen Keramiktiegel . . . . .	113
7.16	Ausgewählte und abgelesene DTA-Messwerte für Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /SrCO <sub>3</sub> im offenen Keramiktiegel . . . . .	117
7.17	Ausgewählte Oberflächenspannungen aus der Literatur . . . . .	121
7.18	Zusammenfassung des Eindringverhaltens der Carbonatschmelze in CGO . .	122
7.19	Zusammenfassung des Eindringverhaltens der Carbonatschmelze in CSO . .	139
7.20	Zusammenfassung der Röntgenspektren von Sauerstoff-Ionenleiter mit Carbonatschmelze für die Gasatmosphären II und IV ohne und mit H <sub>2</sub> S-Verunreinigung . . . . .	158
7.21	Uneindeutige Röntgenreflexe von CGO . . . . .	160
7.22	Messergebnisse der Rietveld-Analyse . . . . .	165
8.1	Zusammenfassung der verwendeten Gaszusammensetzungen . . . . .	173
10.1	Parameter vor dem Sintern für CGO . . . . .	XI
10.2	Parameter vor dem Sintern für CSO . . . . .	XI
10.3	Parameter nach dem Sintern für CGO . . . . .	XI
10.4	Parameter nach dem Sintern für CSO . . . . .	XII

# Abkürzungsverzeichnis

<b>BMWi</b>	Bundesministerium für Wirtschaft und Energie
<b>BSCF</b>	Strontium- und Eisen-dotiertes Barium-Cobaltit ( $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ )
<b>BSE</b>	engl. backscattered electrons (rückgestreute Elektronen)
<b>BYS</b>	Samarium-dotiertes Yttrium-Bismutoxid ( $\text{Bi}_{1,5}\text{Y}_{0,3}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_3$ )
<b>CCS</b>	engl. carbon capture and storage (CO <sub>2</sub> -Abscheidung und -Speicherung)
<b>CGO</b>	Gadolinium-dotiertes Ceroxid ( $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ )
<b>Cp</b>	Spezifische Wärmekapazität [J/(g · K)]
<b>CSO</b>	Samarium-dotiertes Ceroxid ( $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ )
<b>DSC</b>	engl. differential scanning calorimetry (Dynamische Differenzkalimetrie)
<b>DTA</b>	engl. differential thermal analysis (Differenzthermoanalyse)
<b>DTA (429)</b>	Differenzthermoanalyse mit dem Gerät <i>STA 429</i> von NETZSCH
<b>DTA (449F3)</b>	Differenzthermoanalyse mit dem Gerät <i>STA 449 F3 Jupiter</i> von NETZSCH
<b>EDX</b>	engl. energy dispersive X-ray spectroscopy (Energiedispersive Röntgenspektroskopie)
<b>engl.</b>	englisch
<b>eutec.</b>	engl. siehe eutek.
<b>eutek.</b>	eutektisch
<b>Gew.-%</b>	Gewichtsprozent
<b>GuD-Prozess</b>	Gas-und-Dampfturbinen-Kombiprozess
<b>HT</b>	Hochtemperatur
<b>ICSD</b>	Inorganic Crystal Structure Database
<b>IEK</b>	Institut für Energie- und Klimaforschung
<b>IGCC</b>	engl. Integrated Gasification Combined Cycle (Kombiprozess mit integrierter Vergasung)
<b>ILM</b>	engl. immobilized liquid membrane (Immobilisierte Flüssigmembran)
<b>IUPAC</b>	International Union of Pure and Applied Chemistry

<b>LSCF</b>	Lanthan-Strontium-Cobaltit-Ferrit ( $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ )
<b>LT</b>	engl. low temperature (Niedertemperatur)
<b>MCFC</b>	engl. molten carbonate fuel cell (Schmelzkarbonatbrennstoffzelle)
<b>mol %</b>	Molprozent
<b>MPE</b>	engl. multiphase equilibrium (Mehrphasengleichgewicht)
<b>MS</b>	Massenspektrometer
<b>MW</b>	Mittelwert
<b>Nr.</b>	Nummer
<b>ppm</b>	engl. parts per million (Millionstel, $10^{-6}$ )
<b>Pt</b>	Platin
<b>REM</b>	Rasterelektronenmikroskop
<b>SDC</b>	siehe CSO
<b>SLM</b>	engl. supported liquid membrane (Geträgerte Flüssigkeitsmembran)
<b>SOFC</b>	engl. Solid Oxide Fuel Cell (Festoxidbrennstoffzelle)
<b>TG</b>	Thermogravimetrie
<b>TGA</b>	Thermogravimetrische Analyse
<b>TPR</b>	Temperaturprogrammierte Reduktion
<b>Vol.-%</b>	Volumenprozent
<b>WGS</b>	Wassergas-Shift
<b>wt.%</b>	engl. weight percent (Gewichtsprozent)
<b>XRD</b>	engl. X-ray diffraction (Röntgendiffraktometrie)
<b>YSZ</b>	Yttrium-dotiertes Zirkoniumdioxid

# 1 Kurzfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Membranreaktor bestehend aus einer Zweiphasenmembran mit einer vorgeschalteten Wassergas-Shift-Reaktion für einen „Integrated Gasification Combined Cycle“ (IGCC) entwickelt und untersucht. Dabei geht es um die Senkung des CO<sub>2</sub>-Ausstoßes durch einen sinnvollen Einsatz der Kraftwerkstechnologie mittels eines Membranreaktors. Das Ziel war die Entwicklung einer unter Vergasungsbedingungen thermochemisch stabilen Materialkombination. Diese Materialkombination besteht aus einem porösen Sauerstoff-Ionenleiter und einer flüssigen Carbonatschmelze.

Für den Sauerstoff-Ionenleiter wurden Ce<sub>0,8</sub>Gd<sub>0,2</sub>O<sub>2-δ</sub> (CGO) und Ce<sub>0,8</sub>Sm<sub>0,2</sub>O<sub>2-δ</sub> (SDC bzw. CSO) verwendet. Vorab wurde mittels Auslagerungsexperiment und Röntgenpulverdiffraktometrie die chemische Stabilität von CGO und CSO untersucht. Diese Materialien erwiesen sich, übereinstimmend mit der Literatur, unter den untersuchten Vergasungsbedingungen in einem IGCC ohne als auch mit H<sub>2</sub>S-Verunreinigung chemisch stabil.

Durch FactSage-Berechnungen wurde der Dampfdruck verschiedener Carbonatschmelzen mit und ohne Synthesegas untersucht. Aufgrund dieser Berechnungen wurden für die weiteren Untersuchungen die Systeme Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/CaCO<sub>3</sub> und Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/SrCO<sub>3</sub> ausgewählt. Mittels Differenzthermoanalyse (DTA) wurde im geschlossenen Pt- so wie im offenen Keramiktiegel unter CO<sub>2</sub>-Atmosphäre das Eutektikum dieser beiden Kombinationen ermittelt. Das Eutektikum von 64 mol% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/36 mol% CaCO<sub>3</sub> befindet sich bei 654 °C. Das Eutektikum von Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/SrCO<sub>3</sub> liegt zwischen 25 mol% und 30 mol% SrCO<sub>3</sub> mit einer Schmelztemperatur von 674 °C.

Beim Zusammenbringen von Sauerstoff-Ionenleiter und Carbonatschmelze wurde mittels Erhitzungsmikroskopie das Eindringverhalten des Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/CaCO<sub>3</sub> (eutek.) unter CO<sub>2</sub>-Atmosphäre in CGO und CSO analysiert. Dabei wurde für CGO eine Sintertemperatur von 1100 °C und für CSO von 1200 °C (Haltezeit: 5 h) verwendet. Diese Proben wurden mittels Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) auf ihre Elementarverteilung untersucht. In den Proben ist Ca inhomogen verteilt und CaCO<sub>3</sub> vorhanden. Aufgrund der physikalischen Grenze im EDX lässt sich kein Li messen. Die Untersuchung des infiltrierten CGO und CSO ohne und mit 200 ppm H<sub>2</sub>S-Verunreinigung zeigten bei der Messung der chemischen Stabilität und zugehörigen XRD-Messungen eine sehr gute Materialbeständigkeit untereinander und gegenüber Schwefel. Auch die Dualgas-Stabilitätsmessung und EDX-Untersuchungen der infiltrierten Membran mit Katalysator (86 Gew.-% Fe/14 Gew.-% Cr) in Synthesegas zeigten eine hohe chemische Stabilität und Kompatibilität zwischen Katalysator und Membran. Die Zersetzung von CaCO<sub>3</sub> bei maximal 800 °C bestätigte sich in der FactSage-Berechnung sowie in den Messungen der chemischen Stabilität. Weitere Untersuchungen können die Grundlage für die Verbesserung von Membranreaktoren legen und neue wissenschaftliche Erkenntnisse in diesem Forschungsbereich generieren.

## 2 Abstract

This dissertation investigates a membrane reactor consisting of an upstream water-gas shift reaction and a CO<sub>2</sub>-permeable two-phase membrane to be used in an integrated gasification combined cycle (IGCC). This involves the reduction of CO<sub>2</sub> emissions through a sensible use of power plant technology by means of a membrane reactor. Aim of this dissertation was to develop a material combination that is thermochemically stable under gasification conditions. This material combination was composed of a porous oxygen-ion conductor and a fluid molten carbonate.

Materialwise, the membrane consisted of a porous oxygen-ion conductor made from either Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub> (CGO) or Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub> (SDC resp. CSO), and molten carbonate as a second phase. The chemical stability of CGO and CSO was investigated via exposure experiments and X-ray powder diffraction to ensure uniform membrane performance. Under the selected boundary conditions, both CGO and CSO were found to be chemically stable in an IGCC with and without H<sub>2</sub>S contamination.

I calculated the vapor pressure of different molten carbonates using FactSage, both with and without syngas. On the basis of these calculations, the systems of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/CaCO<sub>3</sub> and Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/SrCO<sub>3</sub> were closely examined. Differential thermal analysis (DTA) was used to determine the eutectic for both mixtures with an open ceramic and a closed platinum crucible. Under CO<sub>2</sub> atmosphere, the eutectic for 64 mol% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/36 mol% CaCO<sub>3</sub> was found to be 654 °C. For Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/SrCO<sub>3</sub>, the eutectic was found to be at 25 mol% and 30 mol% SrCO<sub>3</sub> at a melting point of 674 °C.

Additionally, the combination of the two membrane phases was investigated. The hot stage microscope was used to analyse the penetration of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/CaCO<sub>3</sub> (eutec.) in CSO (1100 °C, holding time: 5 h) and CGO (1200 °C, holding time: 5 h). The element distribution in the samples was determined with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). In the samples we are found CaCO<sub>3</sub> and inhomogeneously distributed Ca. Moreover Li could not be detected as it is outside EDX's measuring range.

Finally, XRD measurements demonstrated very good chemical stability without and for 200 ppm-H<sub>2</sub>S-contaminated CGO and CSO towards sulfur and each other. Furthermore, the dual gas stability measurements and EDX investigations showed high chemical stability and compatibility between catalyst and membrane. The measurement was performed with infiltrated membrane with the catalyst (86 wt.% Fe/14 wt.% Cr) in syngas. FactSage calculations and stability measurements agreed on the decomposition point of CaCO<sub>3</sub> being not higher than 800 °C. Further research investigations may lay the basis for membrane reactor improvement and will generate novel scientific findings in this research domain.

### 3 Einleitung und Motivation

Aufgrund des weltweiten Bevölkerungs- und Wirtschaftswachstums steigt auch der Energiebedarf immens an [1]. Lange wurde dabei die Energie der fossilen Brennstoffe durch Verbrennung in elektrische Energie umgewandelt. Fossile Brennstoffe enthalten unter anderem Kohlenstoff, der bei der Verbrennung mit molekularem Sauerstoff zu einem der Treibhausgase, Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ), reagiert. Dieses Treibhausgas sammelt sich in der Atmosphäre an und baut sich im Unterschied zu anderen Gasen nicht selber ab. Durch dieses von Menschen verursachte Treibhausgas sind Klimaveränderungen sichtbar und messbar.

2017 hat das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) in seinem zweiten Fortschrittsbericht zur Energiewende [2] eine weitgehende Treibhausgasneutralität (–80 bis –95 %) für das Jahr 2050 in Deutschland gefordert. Dafür sind umfangreiche Umbaumaßnahmen von den fossilen Brennstoffen, wie z.B. Kohle und Erdöl, hin zu den erneuerbaren Energien, wie z.B. Wind, Wasser und Sonne, erforderlich. Obwohl der Anteil an erneuerbaren Energien in Deutschland stark wächst, kann noch nicht der gesamte Strombedarf daraus gedeckt werden [3].

Weiterhin wurde die Beendigung der Kohleverstromung bis 2038 von der Bundesregierung beschlossen [4]. Vor dem Kohleausstieg wurde an kohlebasierten Verfahren gearbeitet, die aber zukünftig auch für andere Brennstoffe genutzt werden können, um so den Kohlenstoffkreislauf zu schließen. Alternative Kohlenstoffquellen, die in der Vergasung eingesetzt werden können, sind z.B. Biomasse und Reststoffe.

Bei den zwei vorgestellten Zielvorgaben geht es um den schädlichen  $\text{CO}_2$ -Ausstoß, der z.B. durch einen sinnvollen Einsatz der Kraftwerkstechnologie gesenkt werden kann. Dabei werden schon heute hohe Anforderungen an Kraftwerke - also auch Kohlekraftwerke - unter anderem bezüglich Nachhaltigkeit, Umweltfreundlichkeit, Anpassungsfähigkeit und Wirtschaftlichkeit gestellt. Eine Option zur Verbesserung des  $\text{CO}_2$ -Ausstoßes besteht darin,  $\text{CO}_2$  im Kraftwerksprozess abzuscheiden und z.B. (ein)zulagern (engl. *Carbon capture and storage*, kurz CCS). Dadurch könnte der  $\text{CO}_2$ -Ausstoß von fossil gefeuerten Kraftwerken in die Atmosphäre gesenkt werden. Als eine der realistischen und etablierten Speichermöglichkeiten ist die „verbesserte Ölgewinnung“ (engl. *Enhanced Oil Recovery*) zu nennen. Dabei wird  $\text{CO}_2$  z.B. in einer Tiefe von ca. 800 m unter der Erde eingepresst [5].

Eine erfolgversprechendste Lösung bietet die Membrantechnologie. Sie arbeitet unter anderem an der  $\text{CO}_2$ -Abscheidung bei der Wassergas-Shift-Reaktion in einem IGCC (engl. *Integrated Gasification Combined Cycle*). Dazu gilt es, insbesondere  $\text{CO}_2$ -permeable Hochtemperatur-Membranen für Membranreaktoren zu entwickeln, die durchlässig für eine oder mehrere Ionenarten sind. Im Hauptfokus steht die Suche nach chemisch stabilen Zweiphasenmaterialien, um eine  $\text{CO}_2$ -permeable Membran in einem IGCC einsetzen zu können. Dabei steht die thermochemische Beständigkeit des Zweiphasenmaterials im Vordergrund.

Diese Doktorarbeit wurde im Rahmen des Projektes HotVeGas-EM (Grundlegende Experimente und thermochemische Modellierung) mit dem Förderkennzeichen: 0327773K durchgeführt. Das Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung einer unter Vergasungsbedingungen thermochemisch beständigen und kompatiblen Materialkombination, um den  $\text{CO}_2$ -Ausstoß durch einen sinnvollen Einsatz der Kraftwerkstechnologie mittels eines Membranreaktors zu senken. Die Materialkombination besteht aus einem porösen Sauerstoff-Ionenleiter und einer flüssigen

Carbonatschmelze.

Nach dieser Einleitung gibt es einen allgemeinen, theoretischen Teil, der alle wichtigen Aspekte über die Membran bzw. den Membranreaktor erläutert. Die Anforderungen an die zu untersuchende Membran werden erarbeitet und es wird die Auswahl der verwendeten bzw. nicht verwendeten Membranmaterialien diskutiert und eine Auswahl getroffen. Die verschiedenen durchgeführten Charakterisierungen werden abhängig der untersuchten Eigenschaften erläutert und die hier ermittelten Forschungsergebnisse dargestellt und diskutiert. Zuerst wird einzeln auf den Sauerstoff-Ionenleiter und die Carbonatschmelze eingegangen, danach werden beide Materialien kombiniert und die zugehörigen Ergebnisse vorgestellt. Im Ausblick werden zusätzliche mögliche Untersuchungen aufgezeigt und weitere Ergebnisse werden der Vollständigkeit halber teilweise im Anhang angeführt.

## 4 Theoretische Grundlagen

Die in dieser Arbeit untersuchte Membran soll  $\text{CO}_2$  in einem „Kombiprozess mit integrierter Vergasung“ (engl. Abkürzung IGCC) und mit einer Wassergas-Shift-Reaktion separieren. Dazu werden die Funktionsweise eines IGCC mit und ohne Membran, dessen  $\text{CO}_2$ -Trenntechniken, sowie ein allgemeiner Überblick über Membranen und die Wassergas-Shift-Reaktion erläutert. Ein Einblick in die Funktionsweise der Membran und in die verwendeten Materialien wird geben.

### 4.1 Anlagenkonzepte für die $\text{CO}_2$ -Abtrennung

In der ersten Generation des IGCC-Prozesses sind zur  $\text{CO}_2$ -Gastrennung unter anderem Pre- oder Post-Combustion-Verfahren zum Einsatz gekommen. Zur zweiten Generation eines modifizierten IGCC-Prozesses zählen zur  $\text{CO}_2$ -Abtrennung Membranen bzw. Membranreaktoren. Hier wird ein  $\text{CO}_2$ -Membranreaktor, bestehend aus einer Membran und einer vorgeschalteten Wasser-Gas-Shift Reaktion, eingesetzt.

#### 4.1.1 Der IGCC-Prozess

IGCC ist eine englische Abkürzung und steht für 'Integrated Gasification Combined Cycle' [6]. Die Übersetzung ins Deutsche lautet 'Kombiprozess mit integrierter Vergasung' [6]. Das IGCC-Kraftwerk beinhaltet einen Gas-und-Dampfturbinen-Kombiprozess (GuD-Prozess) mit einer vorweggestellten Brennstoffvergasung. In einem konventionellen Kraftwerk wird der Brennstoff direkt verbrannt [7]. In einem IGCC-Kraftwerk besteht der Hauptzweck darin, dass als Brennstoff Kohlenwasserstoff in fester oder flüssiger Phase verwendet wird [8]. Dieser wird in brennbares Gas umgewandelt [9], um es in elektrische Energie durch Verbrennung in einer sauberen und effizienteren Weise umzuwandeln, als dies bei der direkten Verbrennung von Brennstoffen üblich ist [8]. Als weitere Brennstoffe können neben Kohle auch andere Brennstoffe, wie z.B. Biomasse, verwendet werden [10].

Der grundlegende Aufbau eines IGCC-Kraftwerks ist in Abbildung 4.1 abgebildet. Der Vergaser hat die Aufgabe, feste Brennstoffe, wie z.B. Kohle, mit Hilfe eines Vergasungsmittels in einer unterstöchiometrischen Atmosphäre aus Luft oder reinem Sauerstoff in ein Synthesegas umzuwandeln [11, 12]. Dabei wird Kohle mit molekularem Sauerstoff zu CO vergast ( $\text{C} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}$ ) und mit heißem Wasserdampf zu Kohlenstoffmonoxid (CO) und molekularem Wasserstoff vergast ( $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$ ). Es gibt unterschiedliche Vergasertypen. Die drei Hauptvergaserarten sind Bewegtbett-Vergaser (moving-bed gasifier), Wirbelschicht-Vergaser (fluidized-bed gasifier) und Flugstromvergaser (entrained-flow gasifier) [7, 11]. In einem IGCC-Kraftwerk werden hauptsächlich Flugstromvergaser verwendet [7, 11], da dieser Typ eine große Vielzahl an Brennstoffen vergasen kann [11] (Feststoffe, Gase und Flüssigkeiten). Weiteres Wissen über Vergaser findet sich unter anderem bei [8, 13, 14, 15, 16].

In der Gasreinigung wird das Synthesegas unter anderem von schwefelhaltigen Verbindungen, Ammoniak, Staub, Alkali- und Halogenidverbindungen gereinigt, um die Gasturbine vor Schäden zu schützen und die Abgasgrenzwerte des Gesetzgebers einzuhalten [12]. Nun beginnt der Gas-und-Dampfturbinen-Kombiprozess (GuD-Prozess): Dort werden die Gase mit komprimierter Luft zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  verbrannt. Die Gase strömen zur Turbine und erzeugen dort über das Antreiben eines Generators elektrischen Strom. Danach werden die Gase zum Abhitzeessel (AHK) und der erzeugte Dampf zur Dampfturbine (DT) transportiert,

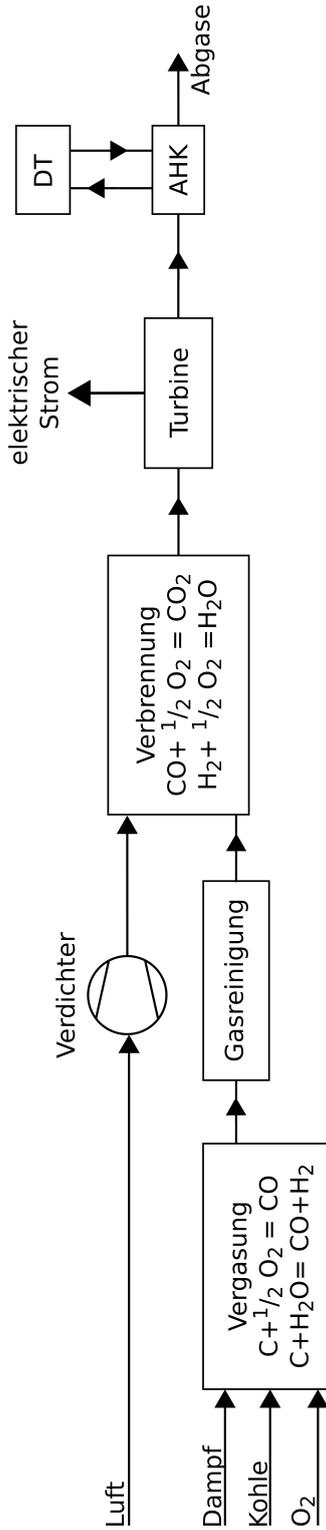


Abbildung 4.1: Vereinfachtes Verfahrensbild eines IGCC-Kraftwerks ohne CO<sub>2</sub>-Abscheidung. Der Vergaser hat die Aufgabe feste Brennstoffe wie z.B. Kohle mit Hilfe eines Vergasungsmittel in einer unterstöchiometrischen Atmosphäre aus Luft oder reinem Sauerstoff in ein Synthesegas umzuwandeln [12, 11]. Dabei wird Kohle mit molekularem Sauerstoff zu CO vergast ( $C + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons CO$ ). Weiterhin wird heißer Wasserdampf mit Kohle zu Kohlenstoffmonoxid (CO) und molekularem Wasserstoff vergast ( $C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$ ). Danach strömen die Gase zur Turbine und erzeugen dort über das Antreiben eines Generators elektrischen Strom. In der Gasreinigung wird das Synthesegas unter anderem von schwefelartigen Verbindungen, Ammoniak, Staub, Alkali- und Halogenidverbindungen gereinigt, um die Gasturbine vor Schäden zu schützen und die Abgasgrenzwerte des Gesetzgebers einzuhalten [12]. In Gas- und Dampfturbinen-Kombiprozessen (GuD-Prozess) werden die Gase mit komprimierter Luft zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O verbrannt. Diese erzeugen über eine Turbine elektrischen Strom. Danach werden die Gase zum Abhitze-Kessel (AHK) und zur Dampfturbine (DT) transportiert. In der Dampfturbine wird die Abwärme ausgenutzt, um elektrischen Strom zu erzeugen. Die Abgase werden in die Atmosphäre abgegeben. In Anlehnung an [12] und [17].

um wieder elektrischen Strom zu erzeugen. Die Abgase werden in die Atmosphäre abgegeben.

Bei diesem Prozess entsteht das sehr umweltschädliche CO<sub>2</sub>, dass in dem gerade beschriebenen Prozess nicht gesondert abgetrennt wird, um es z.B. zu speichern oder zu nutzen. Deshalb sollen in zukünftigen IGCC-Kraftwerken CO<sub>2</sub>-selektive Membranen eingebaut werden, siehe Abbildung 4.2. Vorab reagiert an dieser Membran Wasserdampf und CO zu H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> (Wassergas-Shift-Reaktion, siehe Kapitel 4.1.2). CO<sub>2</sub> fließt durch die Membran und wird mit Wasserdampf gespült. Dadurch kann CO<sub>2</sub> aus dem Synthesegas separiert werden.

In Tabelle 4.1 sind die Gaszusammensetzungen verschiedener kohlebasierter IGCC-Kraftwerke, speziell von den Kraftwerken Buggenum in den Niederlanden, Puertollano in Spanien, Wabash River und Tampa in den USA sowie Nakoso in Japan aufgeführt. Dort ist die Gaszusammensetzung nach der Vergasung in Volumenprozent [Vol.-%] angegeben.

Bei Betrachtung der Tabelle 4.1 fällt auf, dass die Vergaser in Buggenum und Puertollano sehr ähnliche Gaszusammensetzungen erzeugen. In Buggenum, Puertollano und Nakoso wird mit Luft vergast, dadurch sind große Mengen N<sub>2</sub> im Synthesegas enthalten. Dagegen wird bei Wabash River und Tampa mit O<sub>2</sub> vergast. Weiterhin sind die Zusammensetzungen von Wabash River und Nakoso trocken, also ohne Angabe von H<sub>2</sub>O angegeben. In manchen Kraftwerken ist die Gesamtzusammensetzung nicht 100 %, dies kann durch Rundung und durch vernachlässigbar geringe Restgasanteile zustande kommen.

Weitere Informationen rund um das IGCC-Konzept, Vergaser und GuD-Prozess sowie zusätzliches Wissen finden sich in folgenden Büchern [8, 13, 7, 14, 15, 16, 18].

Tabelle 4.1: Die Gaszusammensetzungen nach der Vergasung, aber vor der Verbrennung in den IGCC-Kraftwerken Buggenum in den Niederlanden, Puertollano in Spanien, Wabash River und Tampa in den USA und Nakoso in Japan, angegeben in Volumenprozent [Vol.-%]. Die Idee stammt von [17].

Gas	Buggenum [19]	Puertollano [20]	Wabash River [21]	Tampa [22]	Nakoso [23]
H <sub>2</sub>	12,3	10,7	34,4	37,3	10,5
CO	24,8	29,2	45,3	42,4	30,5
H <sub>2</sub> O	19,1	4,3	–	0,3	–
N <sub>2</sub>	42,0	53,1	1,9	3,6	55,5 <sup>1</sup>
Ar	0,6	0,6	0,6	0,8	–
CO <sub>2</sub>	0,8	1,9	15,8	15,5	2,8
CH <sub>4</sub>	0,0	–	1,9	0,0	0,7
O <sub>2</sub>	0,4	0,3	–	0,0	–

<sup>1</sup>Anmerkung: Hier sind noch Spurengase wie z.B. Argon enthalten.

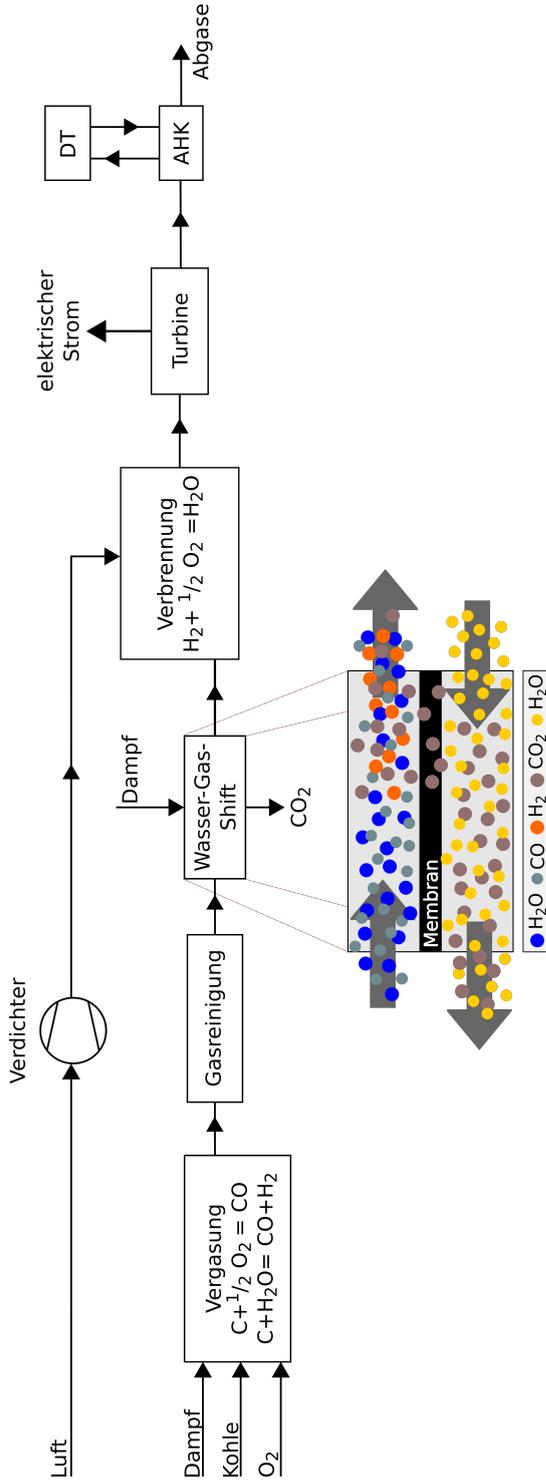


Abbildung 4.2: Vereinfachtes Verfahrensbild eines IGCC-Kraftwerks mit einer kohlenstoffdioxidpermeabler Membran, um CO<sub>2</sub> abzutrennen. Das Fließschema ähnelt der Abbildung 4.1 mit Ausnahme des eingeschobenen Wassergas-Shift-Membran-Reaktors mit der vergrößerten Membran, um CO<sub>2</sub> zu separieren, und der dahinter geschalteten Verbrennung. Das Synthesegas bestehend aus Wasserdampf und CO reagiert wie beschrieben in Kapitel 4.1.2 zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>. Das entstandene CO<sub>2</sub> fließt durch die Membran hindurch. Als Spülgas wird hier Wasserdampf eingesetzt. In der nachgeschalteten Verbrennung wird nur noch H<sub>2</sub> zu Wasserdampf verbrannt. Ideengeber der Grafik sind [12] und [17].

### 4.1.2 Wassergas-Shift-Reaktion

Die Wassergas-Shift-Reaktion (WGS-Reaktion) ist eine Reaktion bei der Kohlenstoffmonoxid (CO (g)) mit Wasserdampf (H<sub>2</sub>O (g)) zu Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub> (g)) und molekularem Wasserstoff (H<sub>2</sub> (g)) reagiert:



Alle Moleküle liegen in der Gasphase vor. Durch diese Reaktion wird der Anteil von Kohlenstoffmonoxid gesenkt und der CO<sub>2</sub>-Anteil bzw. der H<sub>2</sub>-Anteil gesteigert, um z.B. ein bestimmtes Verhältnis (H<sub>2</sub>/CO bzw. H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>) für eine Synthese einzustellen oder reinen Wasserstoff bzw. reines Kohlenstoffdioxid herzustellen. Die Reaktion läuft exotherm ab und hat eine molare Reaktionsenthalpie von -41,09 kJ/mol.

Aufgrund ihrer exothermen Eigenschaft ist die Reaktion bei niedrigen Temperaturen thermodynamisch begünstigt aber kinetisch gehemmt [9]. Das Gleichgewicht verschiebt sich in Richtung der Produkte. Im Temperaturbereich von 950 °C bis 1000 °C läuft die WGS-Reaktion mit einer hohen Geschwindigkeit autark ab [11]. Da hohe CO-Umwandlungsraten in einem Hochtemperaturbereich nicht realisiert werden können, wird die Reaktion bei niedrigen Temperaturen (180 °C – 530 °C) angestrebt [11]. Dabei werden Katalysatoren verwendet, um eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit zu erreichen [11].

### 4.1.3 CO<sub>2</sub>-Trenntechniken in IGCC-Kraftwerken

In der Literatur werden unter den drei gängigsten CO<sub>2</sub>-Gastrennverfahren Post-Combustion, Oxyfuel und Pre-Combustion aufgeführt, siehe Tabelle 4.2. Dort wird gezeigt, welches Verfahren welches Gas abscheidet. Das Post-Combustion-Verfahren trennt CO<sub>2</sub> aus dem Rauchgas ab. Das Pre-Combustion-Verfahren kann die Gase H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> aus dem Synthesegas trennen. Bei genauer Betrachtung wird festgestellt, dass das Oxyfuel-Verfahren zunächst O<sub>2</sub> aus der Luft abtrennt [25]. Die Begründung dafür ist, dass durch die Verbrennung mit O<sub>2</sub> im Rauchgas hauptsächlich nur noch CO<sub>2</sub> mit Verunreinigungen enthalten ist. Dadurch wird fälschlicherweise angenommen, dass das Oxyfuel-Verfahren auch CO<sub>2</sub> abtrennt. Deshalb werden im Folgenden nur die Post- und Pre-Combustion-Verfahren diskutiert.

Tabelle 4.2: Überblick über die drei gängigsten CO<sub>2</sub>-Gastrennverfahren in der Literatur. Das Post-Combustion-Verfahren trennt CO<sub>2</sub>. Oxyfuel scheidet O<sub>2</sub> ab und das Pre-Combustion-Verfahren CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>, d.h. nur bei dem ersten und letzten Verfahren wird direkt CO<sub>2</sub> separiert, aus [25]

Verfahren	Gastrennung	
	Abgetrenntes Gas	Gasstrom
Post-Combustion	CO <sub>2</sub>	Rauchgas
Oxyfuel	O <sub>2</sub>	Luft
Pre-Combustion	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	Synthesegas

#### 4.1.3.1 Post-Combustion-Prozess

Bei dem Post-Combustion-Verfahren wird das  $\text{CO}_2$  nach dem Verbrennungsprozess innerhalb der nachgeschalteten Rauchgasreinigung gefiltert. Dabei wird zwischen dem Einbau in einem IGCC und einem Dampfkraftwerk unterschieden [25], siehe Abbildung 4.3.

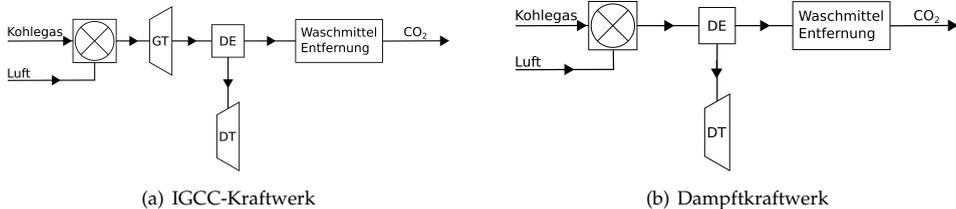


Abbildung 4.3: Vereinfachtes Verfahrensfliessbild zu dem Grundprinzip des Post-Combustion-Prozess. (a) in einem IGCC-Kraftwerk und (b) in einem Dampfkraftwerk. Beide Kraftwerke verbrennen in der Brennkammer (⊗) Kohlegas mit Luft. Im IGCC-Kraftwerk (a) wird das heiße Kraftwerksrauchgas zur Gasturbine (GT) und dann zum Dampferzeuger (DE) geleitet. Im Dampfkraftwerk (b) wird das entstandene Rauchgas direkt zum Dampferzeuger (DE) transportiert. Dieses Gas wird in einer Dampfturbine (DT) zu elektrischer Energie umgewandelt. Als letzten Schritt wird das Waschnittel entfernt. Dabei wird das  $\text{CO}_2$  vom restlichen Gasgemisch getrennt, nach [25]

Bei beiden Kraftwerkstypen wird in der Brennkammer (Anlagenzeichen: ⊗) Kohlegas mit Zufuhr von Luft verbrannt. Das entstandene heiße Kraftwerksrauchgas steht im IGCC-Kraftwerk unter Druck und wird erst in der Gasturbine (GT) entspannt. Die Restwärme wird danach im Dampferzeuger (DE) zur Dampferzeugung genutzt. Im Dampfkraftwerk wird das heiße Rauchgas direkt zum Dampferzeuger (DE) geleitet. Danach erzeugt der durch die Abwärme aus der Kohlegasverbrennung produzierte Wasserdampf in beiden Kraftwerkstypen mittels Dampfturbine (DT) elektrischen Strom. Über den nachgeschalteten Anlagenteil Waschnittel-Entfernung, siehe Abbildung 4.3, wird bei den hier vorgestellten Kraftwerksarten das  $\text{CO}_2$  im Gegenstromverfahren an einer chemischen Waschflüssigkeit vorbeigeleitet [26]. Dabei wird das  $\text{CO}_2$  aus dem restlichen Gasgemisch abgeschieden. Als Waschnittel können verschiedene Flüssigkeiten verwendet werden, wie z.B. gekühltes Ammoniak [25] oder verschiedene Alkanolamine [11]. Wie dieses Waschverfahren im Einzelnen funktioniert, ist z.B. bei [11, 26] beschrieben. Der Hauptvorteil bei diesem Prozess ist die Nachrüstbarkeit in bestehenden Kraftwerken [26].

#### 4.1.3.2 Pre-Combustion-Prozess

Bei dem Pre-Combustion-Verfahren wird das  $\text{CO}_2$  vor dem Verbrennungsprozess des Energieträgers im Kohlekraftwerk abgetrennt, siehe Abbildung 4.4. Zuerst wird die Kohle vergast. Dabei reagiert die Kohle mit molekularem Sauerstoff und Wasserdampf zu Kohlenstoffmonoxid (CO) bzw. zu CO und molekularem Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) [25]. Danach wird das Synthesegas, bestehend aus CO und  $\text{H}_2$ , in mehreren Schritten gereinigt und im Wassergas-Shift-Reaktor weiter verarbeitet [25]. Dort reagiert das Synthesegas wie in Kapitel 4.1.2 beschrieben unter Zugabe von Wasserdampf zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$ . Als nächsten Schritt werden  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  über die physikalische Abscheidung separiert.  $\text{CO}_2$  wird verdichtet und zur Einlagerung transportiert [27]. Das verbliebene  $\text{H}_2$  wird als Brenngas verwendet, um in den nachgeschalteten Gas- und

Dampfturbinen elektrische Energie zu gewinnen [27].

Eine weitere Alternative ist die Ersetzung der physikalischen Abscheidung durch z.B. eine  $H_2$ -selektive Membran. In Abbildung 4.4 ist der zu ersetzende Bereich grün gekennzeichnet. Neben einer  $H_2$ -Membran kann auch eine  $CO_2$ -Membran mit einem Kompressor an das Retentat der Membran angefügt werden. Dadurch werden drei Haupteigenschaften erhofft [25]: Reduzierung von überschüssigem Wasserdampf, welcher für die WGS-Reaktion erforderlich ist; die Flussrate in den Gasturbinen an das theoretische Maximum zu bringen; Freisetzung von unter Druck stehendem  $CO_2$  bei der Trennung von  $H_2$  [25]. Detailliertere Beschreibungen für dieses Verfahren sind bei [7], [11] und [25] zu finden.

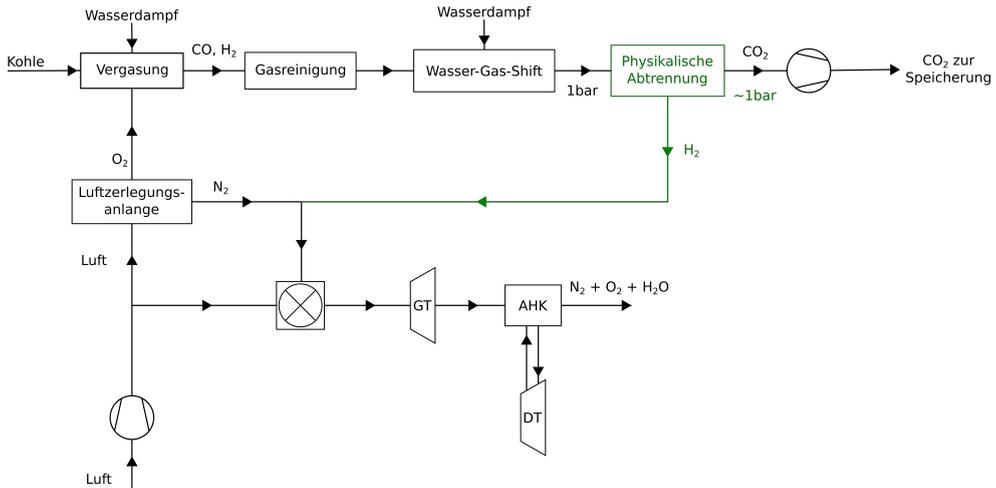


Abbildung 4.4: Vereinfachtes Verfahrensfliessbild zu dem Grundprinzip des Pre-Combustion-Prozess. Im Vergaser reagiert die Kohle mit Wasserdampf und molekularem Sauerstoff zu Kohlenstoffmonoxid ( $CO$ ) und molekularem Wasserstoff ( $H_2$ ). Dieses Synthesegas wird in mehreren Schritten gereinigt und reagiert im Wassergas-Shift-Reaktor zu  $CO_2$  und  $H_2$ . Danach werden bei der physikalischen Abscheidung  $CO_2$  und  $H_2$  separiert. Das  $CO_2$  wird verdichtet und eingelagert. Das restliche  $H_2$  wird in der Brennkammer ( $\boxtimes$ ) mit Luft verbrannt und erzeugt mit Hilfe von Gasturbinen (GT), Abhitzekessel (AHK) und Dampfturbinen (DT) elektrischen Strom. Der grün markierte Bereich kann durch eine  $H_2$ - oder  $CO_2$ -selektive Membran und einen Kompressor ( $\odot$ ) am Retentat ersetzt werden, nach [25]

Für beide Verfahren findet man bei Kuckshinrichs und Hake [28] sowie bei Figueroa et al. [29] eine sehr ausführliche Zusammenfassung mit Vor- und Nachteilen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die  $H_2$ - bzw.  $CO_2$ -Abtrennung im IGCC hinter dem Vergaser auch durch eine Membran möglich ist. Die Untersuchung der thermochemischen Beständigkeit potentieller Materialien für die  $CO_2$ -Membran ist der Hauptbestandteil dieser Arbeit.

## 4.2 Membranen

In der Trenntechnologie kommen verschiedenste Membranen zum Einsatz. Diese haben eine allgemeine Funktionsweise, werden aber speziell ihren Anforderungen eingesetzt. Die Membran in dieser Arbeit besteht aus einem porösem Feststoff mit flüssigem Medium. Deswegen

geht es hier hauptsächlich um Flüssigmembranen, deren Pertraktion und Stofftransport innerhalb einer festen und flüssigen Membran.

#### 4.2.1 Allgemeines

Allgemein kann eine Membran als eine halbdurchlässige Barriere zwischen zwei Stoffgemischen beschrieben werden [30]. Es ist eine Art Grenzschicht, die für verschiedene Materialien abhängig ihres Einsatzes permeabel oder undurchlässig ist. Es gibt verschiedene Membrantrennverfahren (Filtrationsverfahren), wie z.B. Mikro-, Ultra- und Nanofiltration, Umkehrosmose, Pervaporation, Dampfpermeation, Gaspermeation, Dialyse sowie Elektrodialyse [31]. Jedes Verfahren spezialisiert sich z.B. auf die Partikel- bzw. Molekülgröße, das Trennprinzip oder den Aggregatzustand des zu trennenden Materials. Weiterhin gibt es zwei Hauptklassen von Membranen, nämlich porös (löchrig) oder dicht (ohne Löcher) [30]. In dieser Arbeit wird es hauptsächlich um eine dichte Membran gehen, obwohl bei der Herstellung als Grundlage ein poröses Material, das später mit einem weiteren Material gefüllt wird, verwendet wird. Diese Membran wird die Aufgabe haben, Gase zu trennen.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten im Trennprozess Membrane anzuordnen, siehe Abbildung 4.5. Zum einen gibt es ein 2-End-Modul, das einen Eingangsstrom (Feed) und einen Ausgangsstrom (Permeat) hat. Dieses Modul ist bekannt beim Kaffeekochen mit Kaffeefilter. Zum anderen gibt es ein 3-End-Modul, das aus einem Eingangsstrom (Feed) und zwei Ausgangsströmen (Retentat (zurückgehaltener Stoff) und Permeat) besteht. Weiterhin gibt es noch ein 4-End-Modul, das einen Eingangsstrom (Feed), zwei Ausgangsströme (Retentat, Permeat) und eine definierte Überströmung mit einem Spülgas (Sweep) hat. In dieser Arbeit wird ein 4-End-Modul betrachtet, um die relevanten Randbedingungen zu definieren.

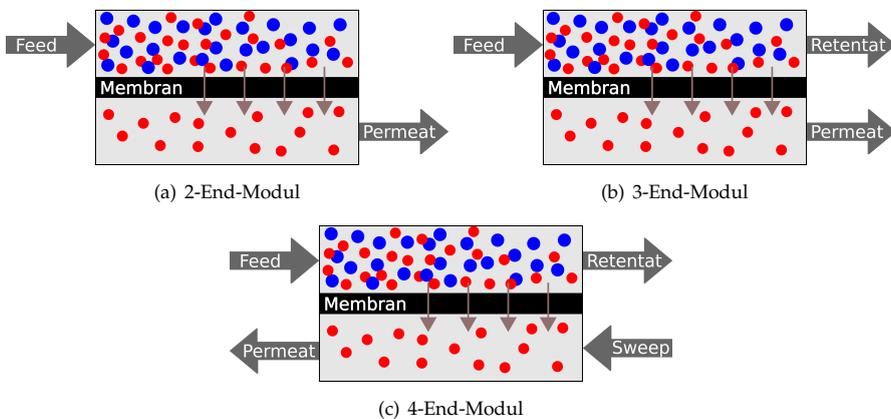


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung von verschiedenen Trennprozessen in Membranmodulen: (a) Im 2-End-Modul ist ein Eingangsstrom (Feed) und ein Ausgangsstrom (Permeat) vorhanden, wie z.B. bei einem Kaffeefilter. (b) Im 3-End-Modul hat somit einen Eingangsstrom (Feed) und zwei Ausgangsströme (Retentat (zurückgehaltener Stoff) und Permeat). (c) Im 4-End-Modul gibt es einen Eingangsstrom (Feed), zwei Ausgangsströme (Retentat, Permeat) und eine definierte Überströmung mittels eines Spülgases (engl. Sweep).

In den letzten Jahrzehnten hat sich die Membrantechnologie rasant entwickelt, sodass die Be-

nutzung von Membranen eine praktikable Option darstellt [32]. Eine Membran kann vielfältig und unterschiedlich eingesetzt werden, sodass diese in verschiedenen Trennverfahren Verwendung finden kann [33]. Die Beliebtheit von Membranen liegt an folgenden Vorteilen [33]:

- kontinuierliche Trennung möglich
- niedriger Energieverbrauch (allgemein)
- Kombination der Membranprozesse mit anderen Trennverfahren möglich
- milde Trennbedingungen
- einfache Skalierung nach oben
- variabel einstellbare Membraneigenschaften
- keine erforderlichen Zusatzstoffe

Es gibt auch schwerwiegende Nachteile, die je nach Membrantyp variieren können [32] [33]:

- Membranverschmutzung/Konzentrationspolarisation
- geringe Membranlebensdauer
- geringe Selektivität oder Durchfluss
- ungefähr linearer Skalierungsfaktor<sup>2</sup>

Bei den meisten Anwendungen überwiegen die Vorteile, sodass die Nachteile in Kauf genommen werden bzw. durch entsprechende Maßnahmen verringert werden.

#### 4.2.2 Anforderungen

An eine Membran werden drei allgemeine Anforderungen gestellt, nämlich hohe Selektivität, hohe Permeation und Langzeitstabilität [34]. Die Selektivität der Membran kann sich zwischen den verschiedenen Komponenten einer Mischung unterscheiden (z.B. zwischen Alkohol und Wasser) [35]. Die Permeation ist nach IUPAC [36] ein Strom, der die Membran durchwandert. Weiterhin kann es auch als drucknormierter Durchfluss bzw. als Maß für den Durchsatz eines Stoffes bezeichnet werden [36]. Die Permeationsrate ist abhängig von der Membrandicke [33]. Je dicker die Membran ist, desto geringer die Permeationsrate. Um eine lange Stabilität zu gewährleisten, muss die Membran einem chemischen, mechanischen, thermischen und hydrothermischen Einfluss stand halten. Nach Hauler [34] besitzt die Selektivität aus wissenschaftlicher Sicht einen höheren Stellenwert als die Permeation und die Langzeitstabilität. Die Selektivität gibt an, wie gut die Stoffe getrennt werden und spiegelt somit die Güte einer Membran wieder [34]. Weiterhin hat die Durchflussrate einen direkten Einfluss auf die Größe der Membranfläche [34]. Zum einen ist ein größtmöglicher Trennfaktor gefordert und zum anderen ist eine hohe Permeation erforderlich, da sonst die Größe der Membran unpraktikabel ansteigt. Deshalb ist es wichtig, einen Kompromiss zwischen Selektivität und Permeation einzugehen, da aufgrund der intrinsischen Membraneigenschaften beide Größen nicht gleichzeitig maximiert werden können [34, 37].

<sup>2</sup>Bei konkurrierenden Prozessen treten Skaleneffekte auf [32].

### 4.2.3 Flüssige Membranen

Eine Flüssigmembran ist nach der IUPAC eine Flüssigphase, die entweder in gestützter oder nicht gestützter Form vorliegt und als Membranbarriere zwischen zwei Phasen funktioniert [36]. Unter gestützter/nicht gestützter Form ist zu verstehen, dass eine Flüssigkeit durch unterschiedliche Formen von porösen Membranen „gehalten“ bzw. aufgesaugt wird. Die Flüssigkeit kann aufgrund der Kapillar- und Oberflächenkräfte in der porösen Membran stabilisiert werden [38].

In der Literatur gibt es etwa vier verschiedene Methoden, um stabile, flüssige Membranen zwischen zwei Flüssigkeiten darzustellen [38]:

- (a) Freitragende oder über Löcher gespannte tensidstabilisierte Lamellen
- (b) Flüssigkeitsschicht/-film zwischen festen Grenzen
- (c) Gestützte Flüssigkeit in Poren einer festen Membran
- (d) Mehrfach Emulsionen

Aus diesen vier Methoden lassen sich ungefähr sechs unterschiedliche Technologien herleiten [38]:

1. Flüssige Membranen in Tropfensäulen
2. Gestützte flüssige Membran
3. Rührzelle
4. Membran-Phase in festen Grenzen
5. Boyadzhiev-Kolonne
6. Multiple Emulsion

Die bekanntesten darunter sind die gestützten Membranen (2.), die Rührzelle (3.) und Multiple Emulsion (6.) [38]. Neuere Literatur geht von zwei Grundtypen der zweiten und sechsten Technologie aus [39]. Die erste Technologie ist als Urexperiment für flüssige Membranen zu verstehen [38]. Die vierte Technologie hat sich nicht bewährt, da aufgrund der zusätzlichen Wasser-Permeation ein osmotischer Druck entsteht und die Membran zum Stillstand kommt. Die Boyadzhiev-Kolonne (6.) hat in der Literatur kaum Aufmerksamkeit erhalten. Weitere Erklärungen über diese Technologien finden sich bei [38]. Die drei Haupttechnologien sind z.B. bei [40, 41] aufzufinden.

In dieser Arbeit entspricht die Membran vom Aufbau her einer immobilisierten, gestützten Flüssigmembran<sup>3</sup>. In der englischen Literatur ist dieser Membrantyp nach Ismail et al. [39] unter *immobilized liquid membrane* (ILM) oder auch *supported liquid membrane* (SLM) zu finden. Bei Noble und Stern [41] sowie bei Kislik [42] und Krull [43] sind ILM und SLM zwei verschiedene Flüssigmembranen. Der Unterschied ist, dass bei SLM die Flüssigkeit oben auf dem porösen Träger liegt und bei ILM wird die Flüssigkeit innerhalb der Poren gehalten [43]. Beide Bezeichnungen werden in der Literatur sehr verschiedenen und teilweise vermischt verwendet. In

<sup>3</sup>Dabei sollte beachtet werden, dass die eingesetzte Keramik nicht nur ein Träger ist, sondern auch am Transport beteiligt ist.

dieser Arbeit wird von einer Membran ausgegangen, die die Flüssigkeit in den Poren hält. Im Folgenden wird hier von einer immobilisierten Flüssigmembran gesprochen.

Eine immobilisierte Flüssigmembran (ILM) ist schematisch in Abbildung 4.6 zu erkennen. Die **blauen** Balken sind ein festes Material, das abhängig von der Anwendung ist. Zwischen den **blauen** Balken sind **rötliche** Bereiche zu sehen. Diese entsprechen einer Flüssigkeit, die abhängig ist von dem zu trennendem Material. Die Flüssigkeit wird aufgrund von Kapillarkräften zwischen den Balken bzw. Poren gehalten.

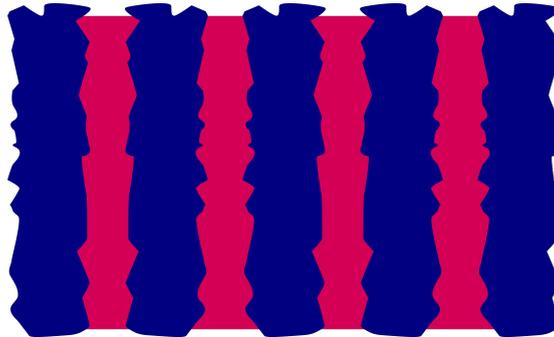


Abbildung 4.6: Schematische Makro-Darstellung einer immobilisierten Flüssigmembran (ILM): Die **blau** dargestellten Balken entsprechen einem festen Material und die **rötlich** dargestellten Säulen einer Flüssigkeit. Die **Flüssigkeit** wird durch die Kapillarkräfte in den „Poren“ hier **Zwischenräumen** gehalten.

Bei der Verwendung von ILM gibt es einige Probleme und sehr viele Vorteile. Das Hauptproblem von ILM ist nach Kislik [42] sowie nach Dzygiel und Wieczorek [44] die Stabilität - mechanische und chemische Stabilität<sup>4</sup>. Weitere Probleme sind Auslaufen von Komponenten, Verlust einer oder beider Membranphasen während des Transportprozesses, diese können durch geeignete Wahl der Membrankomponenten signifikant verringert werden [44]. Ein weiteres Problem ist die geringe Lebensdauer [42], die z.B. durch den Krümmungsradius der Flüssigkeit an der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Feststoff verkürzt wird [45]. Das frühere Problem der hohen Membrandicken, die die Selektivität und den Fluss der Membran beeinträchtigen, wurde gelöst [39]. Es war danach möglich, Membranen bis zu einer Dicke von 1  $\mu\text{m}$  herzustellen [45].

Die wichtigsten Vorteile von ILM<sup>5</sup> sind die gleichzeitig hohe Permeabilität sowie die hohe Selektivität im Gegensatz zu Festpolymermembranen. Die Entwicklungszeit für eine spezifische Anwendung, um eine ILM zu realisieren, ist im Gegensatz zu anderen Membranen kurz. Diese kurze Entwicklungszeit kommt dadurch zustande, dass verschiedene Informationen, wie Herstellung und Beschaffung der gängigen Flüssigkeiten, bekannt sind, vorhergesagt oder einfach bestimmt werden können. Ein weiterer Vorteil ist ein hoher Fluss, da Flüssigkeiten einen 1000 fach höheren Diffusionskoeffizienten wegen der besseren Löslichkeit als Gase haben. Die hohe Selektivität wird durch große Unterschiede bei Gas- und Dampf-Löslichkeiten von verschiedenen flüssigen Phasen hervorgerufen. Dadurch ist es möglich, stabile ILM mit einem

<sup>4</sup>Hier ist unter der chemischen Stabilität die verwendete Membrankomponente sowie des Carriers gemeint. Der Carrier in einer Flüssigkeit wird in Kapitel 4.2.5.2 behandelt.

<sup>5</sup>In diesem Absatz wird hauptsächlich auf die Literatur von [45] eingegangen.

Selektivitätsverhältnis von 100.000 zu 1 herzustellen [45]. Einige weitere Vorteile sind Möglichkeiten zur Erzielung eines hohen Trennfaktors, die Konzentration der extrahierten Verbindungen während der Trennung, niedrige Trennkosten, Flexibilität im Einsatz und die Einfachheit der Herstellung [42, 44]. Weitere Vorteile sind geringe Kapital- und Betriebskosten sowie eine einfache Maßstabsvergrößerung [46]. Die Hauptprobleme sind Stabilität und Lebensdauer, die für viele Anwendungen noch nicht endgültig gelöst sind.

#### 4.2.4 Pertraktion

Die Pertraktion ist ein Trennprozess, der die Permeation mit der Extraktion [31] simultan durch eine durchlässige, flüssige Trennphase (Flüssigmembran) verbindet [47]. Die Poren in einer Membran werden mit einer Flüssigkeit gefüllt und diese beiden Materialien sollten in beiden Phasen der Membran unlöslich sein. Es gibt zwei verschiedene Anordnungen, Pertraktionssysteme mit oder ohne Phasendispergierung. In dieser Arbeit werden nur die Pertraktionssysteme ohne Phasendispergierung behandelt, da die verwendete Carbonatschmelze keine dispergierte Flüssigkeit ist. Dabei wird die Flüssigmembran (blau) in einem porösen Träger (gräulich) fixiert und separiert mindestens zwei ineinander gemischte Phasen [31], siehe Abbildung 4.7. Die Mischphasen sollten unlöslich in der Membran sein, da sich sonst die Membran auflöst.

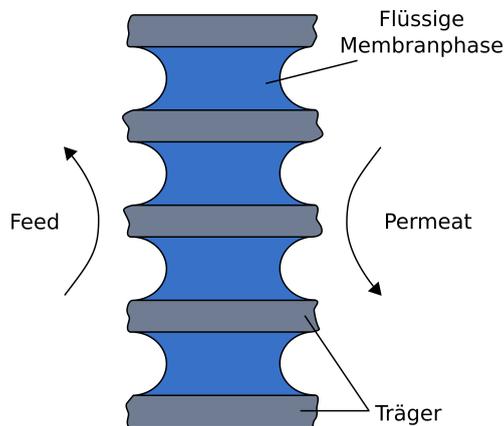


Abbildung 4.7: Schematische Darstellung des Pertraktionssystems ohne Phasendispergierung: Die flüssige Membran, blau dargestellt, ist in einem porösen Träger, gräulich abgebildet, fixiert. Dadurch werden mindestens zwei mischbare Phasen separiert bzw. voneinander getrennt, nach [31]

Die Permeanten<sup>6</sup> gelangen bei einer Pertraktion aufgrund des konzentrationsgetriebenen Prozesses durch die Membran, näheres dazu in Kapitel 4.2.5.2. Weitere Literatur zur Pertraktion ist z.B. bei [48] aufzufinden.

#### 4.2.5 Stofftransportmechanismus in Membranen

In dieser Arbeit wird eine Zweiphasenmembran untersucht, die im Betrieb aus einem festen und einem flüssigen Teil besteht. Diese beiden Teile ergeben eine dichte Membran. Deshalb wird in diesem Kapitel der Transport bzw. die Diffusion von Gasen durch eine feste und flüssige Membran diskutiert.

<sup>6</sup>Substanz(en), die durch die Membran wandern.

Nach Cussler [49] ist die Diffusion ein Prozess, bei dem Ionen, Moleküle oder andere kleine Teilchen spontan gemischt werden. Diese wandern von einer Region mit hoher Konzentration in eine Region mit geringer Konzentration. Dieser Prozess kann auf zwei Arten untersucht werden, zum einen mit dem Fickschen Gesetz und dem Diffusionskoeffizienten und zum anderen mit dem Massentransportkoeffizienten [49]. Auf letzteren wird im Folgenden nicht eingegangen. Der Diffusionskoeffizient kann mit der Ionenbeweglichkeit über die Stokes-Einstein-Gleichung verbunden werden. Dadurch kann der Diffusionskoeffizient auch mit der Reibungskraft ( $F_R = 6 \cdot \pi \cdot \mu \cdot r_A$ ) verknüpft werden [50].

#### 4.2.5.1 Feste Membranen

Für den Stofftransport durch eine feste Membran wird in dieser Arbeit ein poröses Material verwendet. Das heißt bei einem Transport einer Einzelgaskomponente durch einen porösen Festkörper gibt es verschiedene Transportmechanismen, wie z.B. [51] Knudsen-Diffusion, Molekulare Diffusion, Oberflächendiffusion, Konvektiver Strom sowie Viskose Strömung, Kapillarkondensation und Mikroporen (Konfiguration) Diffusion [52]. Dabei kann auch eine Kombination dieser vorher genannten Mechanismen auftreten [51]. Da aber in dieser Arbeit nur die Form eines porösen Trägers verwendet wird, also nur das feste, unporöse Material zum Stofftransport beiträgt, wird hier im Folgenden von einer dichten Membran ausgegangen<sup>7</sup>.

Für den Transport im Festkörper gibt es nach Geankoplis [53] zwei Arten der Diffusion:

- Diffusion, die nach dem Fickschen Gesetz betrachtet werden kann und annähernd unabhängig von der tatsächlichen Form des Feststoffes ist.
- Diffusion in porösen Feststoffen. Dabei sind die Hohlräume und die konkrete Struktur des Festkörpers wichtig [53].

Bei dem Transport in dichter Membran wird im Folgenden nur die erste Art betrachtet. Es gibt sehr viele verschiedene Typen von Diffusionen. Hier wird die Diffusion ohne Anlegen eines elektrischen Feldes betrachtet [50]. Die Voraussetzung für den Prozess des Diffusionstransportes ist das vorhandene Konzentrationsgefälle zwischen den beiden getrennten Phasen, die aufgrund der Membran entstehen [39]. Der Transportprozess hat die Aufgabe, die Konzentrationsdifferenz oder das chemische Potential zwischen den beiden getrennten Phasen auszugleichen [39]. Dieser Mechanismus kann mit dem ersten Fickschen Gesetz der Diffusion beschrieben werden [39].

$$J_x = -D \left( \frac{dc}{dx} \right) \quad (4.2)$$

$J$  ist die Diffusionsstromdichte in  $x$ -Richtung (senkrecht zur Membran),  $D$  ist der Diffusionskoeffizient [50], welcher konstant ist [49] und  $\frac{dc}{dx}$  der Konzentrationsgradient [50] mit  $c$  der Stoffmengenkonzentration und  $x$  des Diffusionsweges [54].

#### 4.2.5.2 Flüssige Membranen

Der Transportmechanismus von Stoffen in einer flüssigen Membran kann durch ein Konzentrationsgefälle dargestellt werden. In Abbildung 4.8 ist ein idealisiertes Konzentrationsprofil eines Permeanten durch eine Flüssigmembran schematisch abgebildet. Auf der  $x$ -Achse ist der Ort und auf der  $y$ -Achse ist die Konzentration ( $c$ ) aufgetragen. Der Stofftransportvorgang kann nach Halwachs und Schügerl [47] in fünf Teilschritten (I-V) unterteilt werden:

<sup>7</sup>Auch die Materialform hat einen Einfluss auf den Transport, dieser Einfluss ist klein und wird hier vernachlässigt.

- I) Diffuser Stofftransport durch die dünne Phasengrenzschicht I
- II) Anreicherung des durchlässigen Stoffes an der Grenzfläche der Membran
- III) Diffusion durch die Membran
- IV) Durchlässiger Stoff verlässt die Membran
- V) Diffuser Stofftransport durch die dünne Phasengrenzschicht V

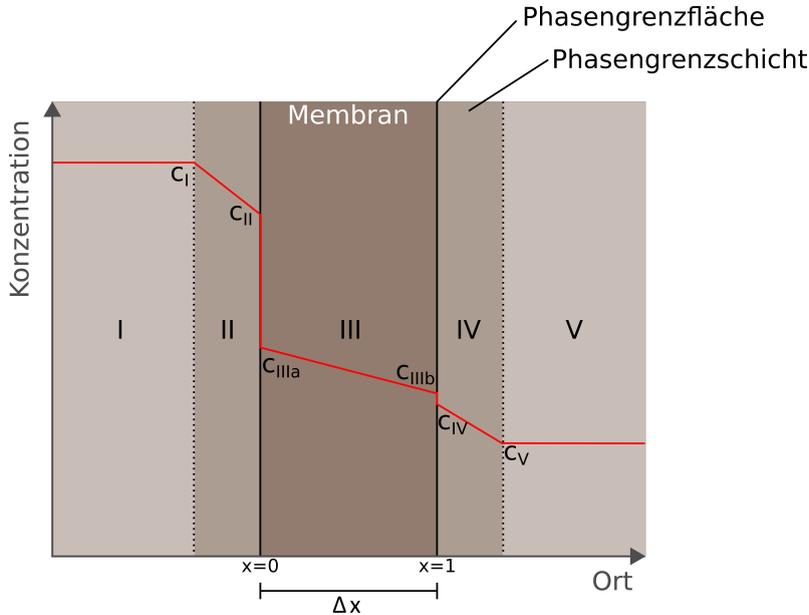


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung des idealisierten Konzentrationsprofils eines Permeanten durch eine Flüssigmembran: Der Stofftransport ist in fünf (I-V) Teilschritten aufgeteilt. Weitere Informationen befinden sich im Text, nach [47, 38].

Der Diffusionskoeffizient und die Membrandicke ( $\Delta x$ ) begrenzen die Austauschrate des zu transportierenden Stoffes [47]. Da in der Flüssigmembran ein Anreicherungs- bzw. Abreicherungsprozess stattfindet, ist das Konzentrationsprofil (rot) in Abbildung 4.8 instationär [47]. Die Phasengrenzschicht hat nur einen geringen Einfluss auf die Konzentrationsveränderung. Deshalb können diese Oberflächeneffekte vernachlässigt werden und folgende Näherung angenommen werden [38]:

$$c_I \approx c_{II} \quad \text{und} \quad c_{IV} \approx c_V \quad (4.3)$$

Das Konzentrationsprofil ist unabhängig von dem Diffusionskoeffizienten [49]. Bei der Betrachtung anderer Literaturquellen wird anstatt der Konzentration das chemische Potential berücksichtigt [52]. Die hier untersuchte Membran ist einem Kohlenstoffdioxid-Partialdruckdifferenz zwischen linker und rechter Seite ausgesetzt. Die linke Seite hat einen höheren Kohlenstoffdioxid-Partialdruck als die rechte Seite [52].

Es gibt verschiedene, idealisierte Flüssigzustandstheorien, um den Diffusionskoeffizienten zu berechnen, dabei gibt keine der Theorien eine zufriedenstellende Beziehung zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten an [55]. In einigen Fällen wurden aber nützliche Vorhersagen in

einer theoretischen Beziehung geschaffen, wie z.B. die Stokes-Einstein-Gleichung [55]:

$$D = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \mu \cdot r_A} \quad (4.4)$$

mit  $k_B$  der Boltzmann Konstante,  $T$  der Temperatur,  $\mu$  der Viskosität des Mediums und  $r_A$  sphärischer Radius [55]. Im Allgemeinen stimmen die experimentell bestimmten Messwerte auf 5 % bis 10 % mit den berechneten Werten aus Gleichung 4.4 überein, wobei auch eine Abweichung von mehr als 20 % möglich ist [55].

Ein weiteres wichtiges Kriterium ist die Auswahl der Flüssigmembran, da sie ein auszuwählendes Lösungsvermögen für den Permeanden haben sollte [35]. Das Lösungsvermögen kann neben einem hohen Verteilungskoeffizienten (Partitionskoeffizienten) auch durch den Einsatz von Transportern (auch Carriern genannt) erreicht werden [35]. Dadurch kann die Selektivität und die Austauschrate einer Flüssigmembran gesteigert werden [47]. Ein Carrier ist ein Material, das selektiv und reversibel mit den Permeanden reagieren kann. Dadurch kommt eine hohe Löslichkeit des Permeanden in der flüssigen Membran zustande [35]. Es gibt mobile Carrier, die innerhalb der Membran frei beweglich sind und fixierte Carrier, die an verschiedenen Stellen in der Membran gebunden sind [56]. Da in dieser Arbeit kein Carrier im klassischen Sinne verwendet wird, wird hier darauf nicht weiter eingegangen. Weitere Literatur zu diesem Thema befindet sich in folgenden Büchern [39, 44, 33, 57].

Abschließend kann gesagt werden, dass die Transportprozesse für die in dieser Arbeit untersuchte Membran noch nicht vollständig verstanden sind. Die hier erklärten Modelle ergeben eine gute Korrelation zur Realität. Weitere Informationen befinden sich bei [39, 49, 50, 51, 52, 53, 55, 58, 59].

#### 4.2.6 Porosität

Ein wichtiger Punkt ist die Größe der Porosität des Sauerstoff-Ionenleiters. Zum einen hängt die Größe der Poren vom Herstellungsprozess ab. Zum anderen hat die Größe der Poren Einfluss auf die Ionenwanderung im Material und somit auch auf die Separation. Da in dieser Arbeit nur eine grobe Abschätzung mittels der Dichte (siehe nächstes Kapitel) durchgeführt wird, wird hier nicht weiter auf die Porosität eingegangen.

#### 4.2.7 Relative Dichte

Um eine grobe Abschätzung der Porosität zu geben, wurde über die bekannte geometrische Form des Materials und dessen Gewicht die Dichte bestimmt. Dazu kann mittels der geometrischen Form des Materials das Volumen bestimmt werden. In dieser Arbeit entsprechen die gepressten Tabletten einer Zylinderform, sodass dies über den Kreisradius  $r$  und dessen Höhe  $h$  wie folgt berechnet werden kann:

$$V = \pi \cdot r^2 \cdot h \quad (4.5)$$

Im nächsten Schritt kann damit die Dichte  $\rho$  über die Masse  $m$  und das Volumen  $V$  des verwendeten Materials bestimmt werden:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (4.6)$$

Aus dieser Dichte kann die relative Dichte ( $d$ ) bestimmt werden. Diese wird aus dem Quotient der betrachteten Dichte ( $\rho$ ) und der Bezugsdichte ( $\rho_0$ ) berechnet:

$$d = \frac{\rho}{\rho_0} \quad (4.7)$$

Somit hat die relative Dichte keine Einheiten mehr. Die Bezugsdichte ist die Dichte auf den die betrachtete Dichte bezogen wird. Diese kann der Normzustand des begutachteten Materials sein oder die Dichte eines Bezugsmaterials. In dieser Arbeit wurde für die Bezugsdichte die theoretische Dichte des jeweiligen Materials angenommen.

#### 4.2.8 Kapillarkräfte

Die Kapillarkräfte führen in der hier untersuchten Membran dazu, dass sich die Poren des Sauerstoff-Ionenleiters mit Carbonatschmelze füllen. Die Kapillarität tritt beim Auftreffen von Oberflächenspannung und der Grenzflächenspannung zwischen einer Flüssigkeit und einer festen Oberfläche (Kapillare) auf. Es gibt zwei verschiedene Fälle der Kapillarität, siehe Abbildung 4.9. Abbildung 4.9 (a) zeigt die Kapillaraszension, also das Aufsteigen einer benetzten Flüssigkeit in einer Kapillare mit einer konkav gekrümmten Flüssigkeitsoberfläche. Abbildung 4.9 (b) zeigt eine Kapillardepression, d.h. die Flüssigkeit sinkt in der Kapillare und hat eine konvex gekrümmte Oberfläche. In dieser Arbeit entspricht die Flüssigkeit der Carbonatschmelze und die Kapillare einer Keramikpore. In dieser Arbeit kommt nur die Kapillaraszension vor, da sich durch diesen Effekt die Keramikporen mit Carbonatschmelze füllen.

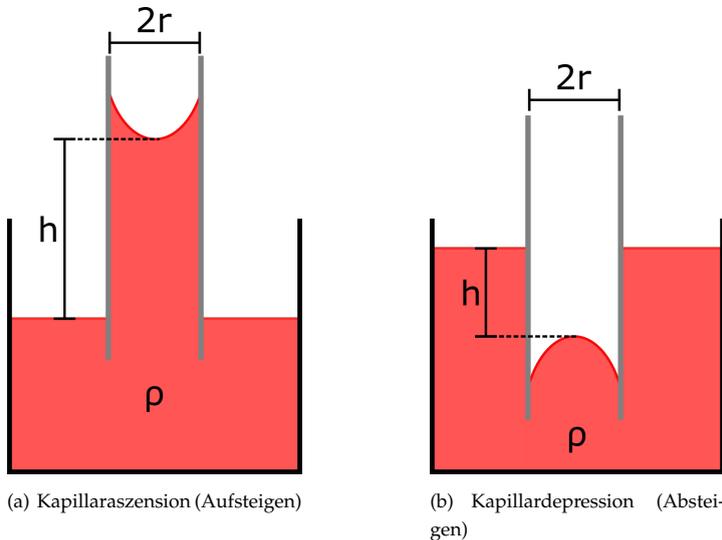


Abbildung 4.9: Möglichkeiten der Kapillarität: Steighöhe einer benetzten (Flüssigkeit) in einer Kapillare. Bei der Infiltration (a) ist in dieser Arbeit die Carbonatschmelze flüssig. Der weiße Hintergrund wird als Luft angenommen. Weitere Informationen hierzu befinden sich im Text, nach [60], [61]

Die kapillare Steighöhe  $h$  kann über die Gewichts- und „Kapillarkraft“ der Flüssigkeit und einer Zylinder- und Kugel-Näherung hergeleitet werden zu [60]:

$$h = \frac{2 \cdot \sigma \cdot \cos(\phi)}{r \cdot \rho \cdot g} \quad (4.8)$$

Diese Näherung sollte kritisch betrachtet werden, da auf verschiedene Parameter wie z.B. Temperatur nicht eingegangen wird.

## 4.3 Membranreaktor

In der Membrantechnik wird sich auch mit Membranreaktoren und dessen Aufbau beschäftigt. Hier stehen verschiedene Membranmodule, sowie der in dieser Arbeit wichtigen Wassergas-Shift-Membranreaktor im Vordergrund.

### 4.3.1 Allgemeines

In der Literatur finden sich verschiedene Definitionen zum Membranreaktor [35, 62, 63]. Nach der IUPAC ist ein Membranreaktor eine Vorrichtung, in der eine Reaktion und ein membranbasierter Trennprozess in der selben Anlage gleichzeitig durchgeführt werden [36, 63, 35]. Dagegen sagen Saracco und Specchia [64], dass ein Membranreaktor ein Reaktor ist, in dem eine chemische Reaktion in Gegenwart einer Membran stattfindet [35]. In dieser Arbeit wurde folgende Definition verwendet: Ein Membranreaktor ist eine technische Apparatur, die einen chemischen Reaktor mit einem Membranverfahren in einer Einheit kombiniert [65] [66] [67]. Dabei dient die Membran als Produktabscheider, Reaktantenverteiler oder als Katalysatorträger [65]. Auf Grund des Verbindens bzw. Zusammenfassens zwischen einer Reaktion und Trennung bzw. Verteilung, werden chemische Prozesse einfacher [66]. Diese führen zu sehr viel geringeren Prozess-, Kapital- und Betriebskosten [65, 66]. Weitere Vorteile sind die Entfernung eines Zwischen- bzw. Endproduktes, die kontrollierte Zugabe eines Reaktanten, der kontrollierte Weg des Gases durch den verbundenen Katalysator und das Kombinieren verschiedener Reaktionen im selben System [65]. Dadurch können die Selektivität und Ausbeute<sup>8</sup> einer Reaktion verbessert werden [65, 66]. Da unterschiedliche Reaktionen üblicherweise verschiedene Arten von Membranen erfordern, werden andersartige Membranreaktoren auch für abweichende Betriebsarten betrieben.

Durch die oben genannte Definition gibt es verschiedene Einsatzgebiete von Membranreaktoren, sodass sie in drei Hauptmembranprinzipien klassifiziert werden können [68, 35]:

1. Extraktor: Selektive Entfernung von Produkt(en) aus dem Reaktionsgemisch
2. Distributor (Verteiler): kontrollierte Zugabe von Edukt(en) zum Reaktionsgemisch
3. Aktiver Kontaktor: Verstärkung des Kontaktes der Edukte

Neben diesen Prinzipien gibt es eine Reihe von Unterprinzipien, Mischformen und Kombinationen dieser drei Verfahren. Daher ist in manchen Anwendungsfällen eine eindeutige Einordnung schwierig [35]. In dieser Arbeit entspricht die zu untersuchende Membran einem Extraktor. Die Hauptaufgabe eines Extraktors ist die Entfernung eines Produkts aus einem Reaktionsgemisch [69]. Dabei reagieren z.B. die Komponenten A und B zu C und D [69]. Die Komponente D wird durch die Permeation durch die Membran aus dem Gemisch entfernt [69]. Dabei könnte D das gewünschte Produkt oder das unerwünschte Nebenprodukt sein [69]. Einer der wesentlichen Vorteile sind folgende [69]:

- Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes auf die Produktseite
- Vermeidung unerwünschter Nebenreaktionen
- Fehlen zusätzlicher Reinigungsschritte

Weitere Informationen über diese Hauptmembranprinzipien finden sich z.B. in [35, 70].

<sup>8</sup>Es ist auch möglich, die Ausbeute über die Gleichgewichtswerte hinaus zu verbessern.

Neben dem Prinzip gibt es auch unterschiedlich geformte Membranen. Nach Kluiters [32] gibt es fünf Arten von Membranmodulen:

- Platten
- Wickel
- Rohr
- Kapillar
- Hohlfaser

Die plattenförmigen und spiralförmigen Membranmodule basieren auf flachen Membranen und die letzten zwei Membranmodule basieren auf einer röhrenförmigen Membrangeometrie [32]. In dieser Arbeit wird ein plattenförmiges Membranmodul untersucht. Was diese zu einem Wassergas-Shift-Membranreaktor macht, wird im nächsten Kapitel diskutiert.

### 4.3.2 Wassergas-Shift-Membranreaktor

Die im Kapitel 4.1.2 vorgestellte Wassergas-Shift-Reaktion läuft bei niedrigen Temperaturen kinetisch gehemmt und somit sehr langsam ab [9]. Bei einer Temperatur zwischen 950 °C und 1000 °C läuft sie mit hoher Geschwindigkeit von selbst ab [11, 71], die nach einem Vergaser gut realisiert werden kann [11]. Bei hohen Temperaturen ist das Gleichgewicht der exothermen Wassergas-Shift-Reaktion zur Eduktseite verschoben [11]. Dadurch lässt sich diese Reaktion im Hochtemperaturbereich nicht mit hohem Umsatz realisieren [11]. Deshalb führt man die WGS-Reaktion bei niedrigen Temperaturen zwischen 180 °C und 530 °C durch [11]. Damit eine zufriedenstellende Reaktionsgeschwindigkeit gewährleistet werden kann, werden Katalysatoren zur Hilfe genommen [11]. Katalysatoren werden industriell schon lange bei einer Reaktionstemperatur zwischen 180 °C und 500 °C [71] eingesetzt. Großtechnisch wird die WGS-Reaktion in zwei adiabatischen Stufen durchgeführt [24]. Der Hochtemperatur-Shift (HT) wird von einer Niedertemperatur-Shift (LT<sup>9</sup>) mit Zwischenkühlung gefolgt, damit die geeignete Einlasstemperatur für den Niedertemperatur-Shift erzeugt werden kann [24, 72].

Der Hochtemperatur-Shift findet in einem Hochtemperatur-Wassergas-Shift-Reaktor (HT-WGS-Reaktor) statt, der nach Rhodes et al. [73] eine Betriebstemperatur zwischen 310 °C und 450 °C aufweist und nach Smart et al. [74] die Shiftreaktion zwischen 300 °C und 450 °C ablaufen lässt. Gerold Göttlicher [71] geht von einer Betriebstemperatur von 300 °C bis 530 °C und Higman [13] geht von 300 °C bis 500 °C aus. Der HT-WGS-Reaktor nutzt einen eisenbasierten Katalysator, um den Vorteil einer schnellen Reaktionskinetik auszunutzen [75]. Göttlicher [71] geht von Ni/Cr-Oxid und Fe/Cr-Oxid basierten Katalysatoren aus. In dieser Arbeit wird ein Fe/Cr-Katalysator verwendet, näheres dazu in Kapitel 4.6.3.

Der Niedertemperatur-Shift läuft in einem Niedertemperatur-Wassergas-Shift-Reaktor (LT-WGS-Reaktor) im Temperaturbereich von 200 °C bis 250 °C ab [75, 24]. Higman [13] setzt den Temperaturbereich von 200 ° bis 270 °C an. Der LT-WGS-Reaktor enthält einen kupferbasierten Katalysator, damit die Umwandlung der WGS-Reaktion maximiert wird [75]. Typische Zusammensetzungen des Katalysators wurde z.B. bei Smith et al. [24] diskutiert.

Auf Grund dieser Kombination des zweistufigen Reaktionsverfahrens mit der zusätzlichen

---

<sup>9</sup>engl. *Low Temperature*

Trennanforderung für entstehende Produkte der WGS-Reaktion ist diese Reaktion eine ideale Möglichkeit für die Anwendung der Membrantechnologie.

Hochtemperatur- und Niedertemperatur-Shift finden nach der Entschwefelung statt [11]. Es gibt die Möglichkeit, einen WGS-Reaktor auch vor der Entschwefelung einzubauen, den sogenannten sauren Shift. Der saure Shift erfolgt in einem Sauer-Wassergas-Shift-Reaktor (SWGS-Reaktor) [11], dabei wird nach Gerold Göttlicher [71] eine Temperatur zwischen 230 °C und 500 °C verwendet. Dieser Reaktor enthält einen schwefelresistenten Katalysator, z.B. einem Co/Mo/Al-Oxid Katalysator. Die Vorteile der SWGS-Reaktion sind die bessere Nutzung der thermischen Enthalpie und der Feuchtigkeit des Rohgases nach der (Venturi-)Wäsche [71]. Dadurch entstehen geringere Kosten. Ein Nachteil der SWGS-Reaktion ist der niedrigere CO-Umsatz als bei der LT-WGS-Reaktion [71]. Bei dem sauren Shift wird COS zu H<sub>2</sub>S umgesetzt, welches zum Wegfall einer zusätzlichen Prozesseinheit führt [11]. Aktuell haben sich zweistufige Verfahren durchgesetzt [71].

In dieser Dissertation wird ein Membranreaktor betrachtet, der hinter dem Vergaser in einem IGCC-Kraftwerk eingebaut werden soll. In Abschnitt 4.3.1 wurde ein Membranreaktor als chemische Reaktion mit einem Membranverfahren definiert. Hier ist die chemische Reaktion die Wassergas-Shift-Reaktion ( $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ ), näheres dazu in Kapitel 4.1.2). Unter dem Membranverfahren ist in dieser Arbeit eine CO<sub>2</sub>-Produktabscheidung zu verstehen. Dabei entsteht das CO<sub>2</sub> hauptsächlich in der WGS-Reaktion und wird anschließend durch die Membran separiert. Beides zusammen ergibt den Membranreaktor, dessen Membran in dieser Arbeit untersucht werden soll. Der WGS-Reaktor soll bei Temperaturen zwischen 600 °C und 900 °C betrieben werden.

#### 4.4 Funktionsweise der Carbonat-Keramik-Membran

Im Folgenden wird in Abbildung 4.10 die grundlegende Funktion der in dieser Dissertation zu untersuchenden CO<sub>2</sub>-Membran erläutert. Die hellgrauen Bereiche stellen die Carbonatschmelze und die dunkelgrauen Bereiche den Sauerstoff-Ionenleiter, die orange Schicht einen Katalysator dar, und das in lila dargestellte ist eine poröse Trennschicht. Letzteres ist eine Barriere zwischen Katalysator und dem Hauptteil der Membran, um mögliche Reaktionen zwischen beiden zu vermeiden. Der Katalysator führt zu einer Beschleunigung der Wassergas-Shift-Reaktion (siehe auch Kapitel 4.1.2) und bleibt dabei selber unverändert, d.h. der Katalysator lässt die verwendeten Synthesegase (genaue Aufzählung der verwendeten Synthesegase ist auf Seite 53 zu finden) zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> reagieren. Die Moleküle, die komplett in rot dargestellt sind, stellen die O<sup>2-</sup>-Ionen dar. Das in grau/rot dargestellte Molekül verkörpert die CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Ionen. Die weißen Pfeile geben die Richtung der wandernden Ionen an.

Oberhalb der Membran nach der porösen Schicht wird ein Gasgemisch der Membran zugeführt. Zuerst reagiert das CO<sub>2</sub> mit O<sup>2-</sup> zu CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (Carbonation):



Dann werden die Carbonationen durch die Carbonatschmelze hindurch transportiert. Am Ende des Materials angekommen, reagiert das Carbonation wieder zu CO<sub>2</sub> und O<sup>2-</sup>:



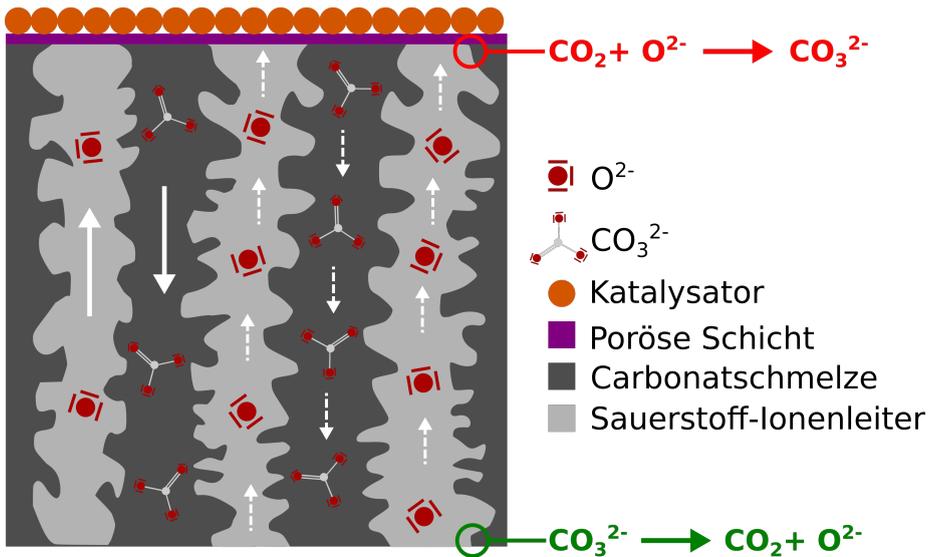


Abbildung 4.10: Schematische Darstellung der Funktionsweise der  $\text{CO}_2$ -Membran: Die orange Schicht entspricht einem Katalysator, der die Wassergas-Shift-Reaktion erheblich voran treibt. Darauf folgt die in lila dargestellte poröse Trennschicht. (Trennt den Katalysator von der eigentlichen Membran ab.) Danach reagiert das  $\text{CO}_2$  mit einem zweifach negativ geladenen Sauerstoff ( $\text{O}^{2-}$ , hier in rot sichtbar) zu  $\text{CO}_3^{2-}$  (hier in grau/rot dargestellt), das in der dunkelgrauen Schicht, der Carbonatschmelze, durch die Membran nach unten transportiert wird. Unten angekommen reagiert es zurück zu  $\text{CO}_2$  und dem zweiwertig geladenen Sauerstoff ( $\text{O}^{2-}$ ). Dieses Ion wird durch den Sauerstoff-Ionenleiter, hier die hellgraue Schicht, wieder zurück nach oben transportiert.

Das Sauerstoffanion wandert innerhalb des Sauerstoff-Ionenleiters wieder zurück, um dort ein weiteres  $\text{CO}_2$ -Molekül in Empfang zu nehmen und zu  $\text{CO}_3^{2-}$  reagieren zu lassen. Dieser beschriebene Kreislauf trennt  $\text{CO}_2$  und wurde von Wade et al. [76], Rui et al. [77] sowie Dong und Lin [78] schon erfolgreich beschrieben.

#### 4.5 Stand des Wissens zur Carbonat-Keramik-Membran

Die in dieser Arbeit zugrunde gelegte Membran wurde 2005 von Chung et al. [79] und Kawamura et al. [80] das erste Mal vorgestellt. Dabei haben sich Chung et al. [79] mit einer zweiphasigen Membran, die  $\text{CO}_2$  bei hohen Temperaturen ( $450^\circ\text{C} - 750^\circ\text{C}$ ) separiert, beschäftigt. Wie diese und die in dieser Arbeit untersuchte Membran funktionieren, ist in Kapitel 4.4 erläutert. Dabei verwendet jede im Weiteren vorgestellte Veröffentlichung für die Carbonatschmelze Alkalicarbonate. Sehr viele haben das bekannte Eutektikum von  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$  oder nur eine Mischung aus zwei dieser Alkalicarbonate eingesetzt. Für den Sauerstoff-Ionenleiter verwenden die vorgestellten Veröffentlichungen unterschiedliche Materialien, die im folgenden diskutiert werden. Bei Chung et al. [79] wurde als poröser Träger rostfreier Stahl und für die Carbonatschmelze das Eutektikum von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  verwendet.

2004 berichteten Nair et al. [81], dass das Material  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  im Hochtemperaturbereich sehr gut  $\text{CO}_2$  abtrennt. Mit dieser Vorarbeit stellten auch Kawamura et al. [80] 2005 eine zweifach ionenleitende,  $\text{CO}_2$ -separierende Membran aber auf  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  Basis für den Hochtemperaturbereich

vor. Diese hatte eine um das ca. Zehnfache bessere CO<sub>2</sub>-Permeation als die von Chung et al. [79]. Chung et al. [79] gingen zu diesem Zeitpunkt (2005) davon aus, dass sie die ersten gewesen seien, die eine solche Membran entwickelt hätten, und forschen immer noch sehr stark in diesem Bereich weiter.

Chung et al. [79] verwendeten eine Metallphase als Trägerschicht und hatten zwei Probleme. Zum einen ist aufgrund des Wachstums von Lithium-Eisenoxid bei länger anhaltender Temperatur die CO<sub>2</sub>-Permeabilität rasch heruntergegangen. Zum anderen stellten sie fest, wenn sie O<sub>2</sub> auf der Feed-Seite hinzugaben, erhöhte sich um ca. den Faktor vier die Permeabilität von CO<sub>2</sub>. Deswegen ersetzten 2010 Anderson und Lin [82] die Metallphase durch einen Sauerstoff-Ionenleiter aus Perowskit, La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Co<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>O<sub>3-δ</sub> (LSCF). Mit dieser Veränderung wurde die Membran stabiler und es wurde kein Sauerstoff mehr auf der Feed-Seite benötigt, um CO<sub>2</sub> abzutrennen.

Das Model zur Zweiphasenmembran von Rui et al. [83], 2009, zeigte, dass die Permeation stark von der Ionenleitfähigkeit des Trägermaterials, der Temperatur, der Dicke und dem CO<sub>2</sub>-Partialdruck der Membran abhängt. Auch das vergleichbare Model von Wade et al. [76] zeigte ähnliche Ergebnisse.

Bei Rui et al. [77] (2012) beeinflusst die Phasenumwandlung von Bismuthoxid die CO<sub>2</sub>-Permeation. Die Bismuth-Yttrium-Samarium (Bi<sub>1,5</sub>Y<sub>0,3</sub>Sm<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub>, BYS)-Carbonatmembran hatte eine höhere CO<sub>2</sub>-Permeanz als die zweiphasige Carbonatmembran mit Lithium-Cobaltit oder der Verwendung von YSZ (Y<sub>0,16</sub>Zr<sub>0,84</sub>O<sub>2-δ</sub>) als Sauerstoff-Ionenleiter. Anderson und Lin [84] untersuchten 2013 die LSCF-Membranen mit einem 10 mol% Ni/γ-Aluminiumoxid Katalysator und einem LSCF-Katalysator. Der CO<sub>2</sub>-Permeationsfluss bleibt bei der untersuchten trockenen Reformierungsreaktion an allen Katalysatoren unter den verwendeten Methankonzentrationen und Spülgasströmen im Wesentlichen unverändert.

Li et al. [85] haben 2009 für den Sauerstoff-Ionenleiter eine BYS-Verbindung verwendet. Wird die Temperatur des LSCF Materials auf die gleiche Temperatur des BYS Materials extrapoliert, wird festgestellt, dass die Permeanz von BYS höher ist als die von LSCF [82].

Auch das schon 2007 eingesetzte Material Lithium-Orthosilikat (Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) von Yamaguchi et al. [86] zeigte, dass die CO<sub>2</sub>-Permeation über dem untersuchten Temperaturbereich konstant war und dass die Trennfähigkeit bei hohen Temperaturen durch Defekte im Membranmaterial eingeschränkt wurde. Es wies aber eine vergleichbare CO<sub>2</sub>-Permeation wie das Material BYS von Rui et al. [77] auf.

Lu und Lin [87] haben 2013 eine asymmetrische, dünne Zweiphasenmembran (BYS und YSZ als Sauerstoff-Ionenleiter) entwickelt, die einen ca. 10 mal größeren CO<sub>2</sub>-Fluss zeigte als die dicken Membranen von [88, 82, 77]. Nach einem CO<sub>2</sub>-Permeationstest bei hohen Temperaturen war die dünne Membran chemisch stabil. Als Atmosphäre für den CO<sub>2</sub>-Permeationstest wurde auf der Feed-Seite 25 ml/min CO<sub>2</sub> und 75 ml/min N<sub>2</sub> und auf der Sweep-Seite stromabwärts 100 ml/min He verwendet.

Im nächsten Schritt haben Lu und Lin [89], 2014, SDC (Ce<sub>0,8</sub>Sm<sub>0,2</sub>O<sub>1,9</sub>) und BYS miteinander getestet. Dabei kommen sie zu dem Schluss, dass die Membrandicke und besonders die Struktur der SDC-Phase einen starken Einfluss auf die CO<sub>2</sub>-Permeation haben.

Ortiz-Landeros et al. [90] kamen 2013 bei der Untersuchung verschiedener Porositäten von

LSCF zu dem Schluss, dass die CO<sub>2</sub>-Permeanz neben dem Einfluss der Leitfähigkeit der Carbonatschmelze sowie der Metalloxydphase auch vom Verhältnis von Porosität zu Tortuosität von beiden Materialien abhängig ist. Somit ist also die Einstellung auf mikrostruktureller Ebene von Poren- zu Feststoffphase des Trägers entscheidend für die Erhöhung der CO<sub>2</sub>-Permeanz der Zweiphasenmembran.

Wade et al. [88] zeigten, dass der Transport nur in ionisch leitenden Trägern wie CGO und YSZ mit einer festen Sauerstoffionen-Anordnung funktioniert. Weiterhin haben Sie wie Anderson und Lin [82] festgestellt, dass die Aktivierungsenergie der CO<sub>2</sub>-Permeation und der Sauerstoffleitfähigkeit nah bei einander liegen. Deswegen wird vermutet, dass die Leitfähigkeit des Sauerstoff-Ionenleiters der limitierende Faktor ist.

Ahn et al. [91] haben 2014 mittels Polymethylmethacrylat (PMMA) eine verbundene Porenstruktur in YSZ hergestellt, die sich wohl als förderlich für die Carbonatinfiltration herausstellte. Die angegebene CO<sub>2</sub>-Permeabilität ist kleiner als die von Li et al. [85].

Bis jetzt stand die Synthese und CO<sub>2</sub>-Permeation im Fokus der Forschung. Da auf lange Sicht aber eine industrielle Anwendung geplant ist, wird seit 2014 International die Langzeitstabilität und die erhöhten Systemdrücke untersucht. Norton et al. [92] haben in diesem Rahmen Stabilitätsuntersuchungen an LSCF-Carbonatmembranen bei hohen Temperaturen durchgeführt. Bei Abwesenheit von O<sub>2</sub> im Feed-Gas waren die Membranen chemisch instabil, da das CO<sub>2</sub> mit der Membranoberfläche zu einer CO<sub>2</sub>-hemmenden Carbonatschicht reagierte. Norton und Lin [93] zeigten an La<sub>0,85</sub>Ce<sub>0,1</sub>Ga<sub>0,3</sub>Fe<sub>0,65</sub>Al<sub>0,05</sub>O<sub>3-δ</sub>-Carbonatmembranen (LCGFA-Carbonatmembran) eine hohe chemische Stabilität innerhalb des verwendeten Synthesegases und eine stabile CO<sub>2</sub>-Permeation für einen Monat bei hohen Temperaturen. Sie kamen zu dem Schluss, dass die begrenzte Ionenleitfähigkeit des Sauerstoff-Ionenleiters im Vergleich zu den vorher untersuchten Materialien zu einer niedrigen CO<sub>2</sub>-Permeation führte. Deswegen haben sich Norton und Lin [94] in einem weiteren Schritt dazu entschlossen, SCD als Keramikphase zu untersuchen. Dabei kamen sie zu den Ergebnissen, dass die Anwesenheit von anderen Gasen im Feed-Gas keinen Einfluss auf die CO<sub>2</sub>-Permeation hatte und dass die CO<sub>2</sub>-Permeation unter inert und simuliertem Synthesegas bei hoher Temperatur, hohem Druck und verschiedener Dauer stabil ist.

Bei Dong und Lin [78] wird für den Sauerstoff-Ionenleiter SDC verwendet. Im Text ist für den CO<sub>2</sub>-Fluss ( $2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s})$ ) ein anderer Wert als in der dazugehörigen Grafik ( $2,7 \cdot 10^3 \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s})$ ) angegeben. Dabei handelt es sich um einen Faktor von  $10^6$  und somit um einen Vorzeichenfehler. Um einen Vergleich mit den vorher vorgestellten Arbeiten durchführen zu können, muss der Wert in  $\frac{\text{ml}}{\text{min} \cdot \text{cm}^2}$  umgerechnet werden. Aus diesen beiden angegebenen Werten kommen im Literaturvergleich ein extrem großer oder extrem kleiner Wert für die CO<sub>2</sub>-Permeation heraus. Es könnte sein, dass bei einem Übertragungsfehler aus der -3 eine -8 entstand. Wäre dies der Fall, dann läge dieser Wert in der gleichen Größenordnung wie von [85]. Weiterhin zeigte diese Membran von Dong und Lin [78] eine hohe thermische und chemische Stabilität gegenüber dem eingesetzten Synthesegas.

Bei Membranen in Tablettenform sind zwei der Hauptprobleme die Druckfestigkeit und die Abdichtung beim Befestigen der Membran im Membranreaktor. Diese Probleme werden durch eine Hohlfasermembran behoben. Weitere Vorteile einer Hohlfasermembran ist eine große Membranfläche und es können sehr einfach mehrere Hohlfasern an einander gereiht werden.

Somit modellierten Rui et al. [95] 2011 einen röhrenförmigen Mantel (als Sauerstoff-Ionenleiter LSCF) als Zweiphasenmembran. Es wurde gezeigt, dass der neue Membrantyp eine hohe Effizienz bei der Separation und Nutzung von CO<sub>2</sub> aus dem Rauchgas hatte und die Membranleistung durch Einbeziehung von O<sub>2</sub> im Permeationsprozess verbessert werden konnte.

2012 waren Zhang und sein Team [96] vermutlich die Ersten, die eine Hohlfaser-Geometrie für die Zweiphasenmembran (SDC als Sauerstoff-Ionenleiter) verwendet haben. Dabei kamen sie zu dem Schluss, dass die CO<sub>2</sub>-Flussdichte bei dieser neuen Geometrie um zwei Größenordnungen höher war als bei Wade et al. [88] und bei Anderson und Lin [82]. Zhang et al. experimentell bestimmte Messdaten der CO<sub>2</sub>-Flussdichte stimmten sehr gut mit ihrer theoretischen Vorhersage überein.

Zwei Jahre später berichteten Zuo und seine Kollegen [97] über eine Hohlfaser-Zweiphasenmembran mit YSZ als Sauerstoff-Ionenleiter. Dabei dachten sie, dass sie die Ersten gewesen seien, die eine Hohlfaser für diesen Membrantyp hergestellt hätten. Weiterhin liegt der ermittelte CO<sub>2</sub>-Fluss um ca. das neunfache tiefer als bei Zhang et al. [96].

2020 wurde dann von Wu et al. [98] mit BYS und SDC (Sm<sub>0,2</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>2-δ</sub>) für die Sauerstoff-Ionenleiter und einem Ni basiertem Katalysator eine asymmetrische Zweiphasenmembran hergestellt und getestet. Dabei ist der Wert für die bestimmte CO<sub>2</sub>-Permeation nach Extrapolation kleiner als der von Zhang et al. [96].

In dieser Arbeit wird eine Zweiphasen-Tablettenmembran untersucht, die CO<sub>2</sub> separiert und gleichzeitig chemisch stabil gegenüber den verwendeten Atmosphären sein soll, z.B. für die Anwendung in einem IGCC. Dabei wird der Hauptfokus auf die Suche nach einer verbesserten Carbonatschmelze gelegt.

## 4.6 Membranmaterialien

In diesem Kapitel werden unter anderem folgende Fragen beantwortet: Aus welchem Material soll die Membran bestehen? Wie sieht der Sauerstoff-Ionenleiter auf Kristallstrukturebene aus? Welche Materialien werden verwendet? Die genaue Auswahl der Materialien wird in Kapitel 5 diskutiert.

### 4.6.1 Sauerstoff-Ionenleiter

In dieser Arbeit werden zwei verschiedene Materialien als Sauerstoff-Ionenleiter verwendet, nämlich:

- Cer-Gadolinium-Oxid (CGO) ist Gadolinium-dotiertes Ceroxid.
- Cer-Samarium-Oxid (CSO bzw. SDC<sup>10</sup>) ist Samarium-dotiertes Ceroxid.

Das Element Cer (Ce) steht an der 58. Stelle des Periodensystems [54]. Es ist ein Seltenerdmetall und gehört der Gruppe der Lanthanoide an [99]. Cer kann in den Oxidationsstufen +3 (Cer(III)-oxid (Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)) und +4 (Cer(IV)-oxid (CeO<sub>2</sub>)) auftreten [99], [100]:



Im Weiteren geht es um Cer(IV)-oxid dotiert mit Sm bzw. Gd und ihre Eigenschaften. Samarium bewirkt im Vergleich zum Gadolinium eine größere Gitterkonstante, weil das Dotierungs-

<sup>10</sup>In der Literatur treten beide Abkürzungen häufig übereinstimmend auf.

kation einen größeren Radius hat [101, Abbildung 1]. Samarium-dotiertes Ceroxid besitzt eine Gitterkonstante von ca. 0,544 nm [101, Abbildung 1], [102, Abbildung 2] und Gd-dotiertes Ceroxid von ungefähr 0,5425 nm [101, Abbildung 1].

Die Dotierung mit Gd führt neben einer Zunahme von Sauerstoff-Fehlstellen zu einer Gitteraufweitung. Kudo und Obayashi [103] haben herausgefunden, dass bei einem Dotierungsgrad von 40 % Gadolinium die Gitterkonstante von ungefähr 5,414 Å (undotiert) auf ca. 5,431 Å ansteigt [103]. Höhere Dotierungen (> 40 %) mit Gadolinium führen zu keinem weiteren Anstieg der Gitterkonstante, d.h. ab einer Dotierung von 40 % Gd ist die Gitterkonstante gesättigt [103, Abbildung 2].

Bei der Dotierung mit Samarium (Sm) findet neben einer Zunahme von Sauerstoff-Fehlstellen auch eine Gitteraufweitung statt. Peng et al. [104] haben festgestellt, dass bei einem Dotierungsgrad von Sm  $x < 0,4$  die Gitterkonstante stark ansteigt. Ab einer Dotierung von 40 % ist das Maximum der Kurve erreicht. Danach bleibt die Kurve auf gleichem Niveau und senkt sich ganz leicht ab. Hier ist, genauso wie bei Gd, bei einer Dotierung von 40 % die Gitterkonstante gesättigt [104, Abbildung 4]. Die Gitterkonstante für CSO steigt von ca. 5,400 Å bei keiner Dotierung auf 5,487 Å bei einer Dotierung von 40 % an [104, Abbildung 4].

Durch die thermische Ausdehnung erhöht sich die Gitterkonstante von CGO von ca. 5,425 Å bei 0 °C auf ungefähr 5,478 Å bei 800 °C [105, Abbildung 3]. Bei CSO vergrößert sich die Gitterkonstante durch die thermische Ausdehnung von ungefähr 5,432 Å bei 0 °C auf ca. 5,496 Å bei 800 °C [104, Abbildung 6].

Die Sauerstoffionen-Übertragungszahl ist ab der Temperatur von ca. 570 °C für Gd höher als für Sm [103, Abbildung 4]<sup>11</sup>. Yahiro et al. [101] kommt dagegen auf ein anderes Ergebnis. Bei 600 °C liegt die Übertragungszahl für den Sauerstoffionentransport bei der Sm-Dotierung höher als für die Gd-Dotierung. Aber von ca. 685 °C bis ca. 725 °C liegt Gd höher als Sm. Ab ca. 725 °C liegt die Übertragungszahl von Sm höher als für Gd [101, Abbildung 2]. Eguchi et al. [102] zeigten, dass bei steigender Temperatur von 500 °C auf 900 °C gleichzeitig auch die Ionenleitfähigkeit von CGO und CSO ansteigt [102, Abbildung 4]. Dabei ist zu erkennen, dass die Ionenleitfähigkeit von CSO höher ist als die von CGO. Die maximale ionische Leitfähigkeit besitzt Samarium-dotiertes Cerdioxid (CeO<sub>2</sub>) bei 800 °C im Vergleich zu Gadolinium-dotiertes Cerdioxid [101, Abbildung 3], [102, Abbildung 5]. Ein Gadolinium-dotiertes Ceroxid wird aufgrund von Kosten und der Verfügbarkeit in vielen Untersuchungen bevorzugt [100]. Aufgrund der Dotierung mit Gadoliniumoxid (Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) oder Samariumoxid (Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) entstehen Fehlstellen im Gitter, siehe dazu Kapitel 4.6.1.2. Die elektrische Leitfähigkeit als Funktion des Sauerstoffpartialdruckes bei 800 °C ist bei Sm-dotiertem Ceroxid größer als bei Gd-dotiertem Ceroxid [101, Abbildung 4]. Beide Kurven liegen in derselben Größenordnung.

Arabaci [106]<sup>12</sup> zeigte, dass Sm-dotiertes Ceroxid eine höhere ionische Leitfähigkeit als Gd-dotiertes Ceroxid aufweist. Er sagt, dass diese hohe Ionenleitfähigkeit von CSO durch die bessere Sinterbarkeit von Samarium-dotiertem Ceroxid bei 1300 °C zustande kommt. An den Ergebnissen ist zu erkennen, dass CSO-Proben bei 1300 °C klare Korngrenzen im Gegensatz zu CGO erkennen lassen [106, Abbildung 4]. CGO-Proben haben bei dieser Temperatur noch eine poröse Struktur, da der Sinterprozess noch unvollständig ist [106]. Dieses Verhalten kann Singh

<sup>11</sup>Die Autoren weisen darauf hin, dass die Grafik für die Temperaturen unter 600 °C bis 700 °C keine richtige Übertragungszahlen anzeigt [103].

<sup>12</sup>Achtung: Arabaci verwendet 10 % Gd für CGO und 10 % Sm für CSO!

et al. [107] für 1100 °C bestätigen. CSO-Pellets besitzen größere Körner als CGO, die aber einem kleineren Korngrenzenvolumen entsprechen [106]. Arabaci [106] schließt daraus, dass dies zu einer höheren Gesamtleitfähigkeit von CSO führt. Er sagt aber auch, dass beim Verwenden des konventionellen Verfahrens<sup>13</sup> höhere Sintertemperaturen von >1650 °C erforderlich sind.

Abschließend kann gesagt werden, dass die Gitteraufweitung von CSO und CGO ab einer Dotierung von 40% gesättigt ist. Weiterhin hat CSO fast immer einen höheren Wert z.B. für die Gitterkonstante, die ionische und elektrische Leitfähigkeit als CGO.

#### 4.6.1.1 Werkstoffe mit Fluoritstruktur

Fluorite besitzen die Grundstruktur AB<sub>2</sub>. Bei dieser Struktur kommt die Anzahl der Anionen (B) doppelt so häufig vor wie die Anzahl der Kationen (A) im Kristall [108]. Deshalb muss die Koordinationsanzahl der Anionen doppelt so groß sein wie die Koordinationszahl der Kationen. Die Kationen bilden eine dichte Kugelpackung und die Anionen besetzen die Tetraederlücken.

Werden die Ionen im Kristall in erster Näherung als starre Kugeln betrachtet, dann herrscht zwischen zwei Punktladungen (hier zwei Ionen oder starre Kugeln) eine elektrostatische Kraft namens Coulombkraft. Diese besagt, dass die Kraft zwischen zwei Punktladungen ( $q_1, q_2$ ) umgekehrt proportional vom Quadrat des Abstandes zwischen zwei Punktladungen (Kugelmittelpunkte,  $r$ ) ist [54]:

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon} \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2} \quad (4.12)$$

mit der Permittivität  $\epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r$ ,  $\epsilon_0$  ist die elektrische Feldkonstante und  $\epsilon_r$  ist die relative Permittivität [54]. Diese Coulomb'sche Anziehungskraft ist in alle Raumrichtungen aktiv, sodass ein Ion im Gitter von vielen anderen Ionen mit einer entgegengesetzten Ladung angezogen wird, um sich möglichst sehr dicht anzulagern [108]. Somit stoßen sich Punktladungen mit gleicher Ladung (bzw. Vorzeichen) ab. Die Kationen sind üblicherweise kleiner als die Anionen, dadurch ist die Anzahl der nächsten Nachbarn hier der Ionen im Gitter, welches der Koordinationszahl entspricht, meist durch die Koordinationszahl des Kations bestimmt [108]. Wie viele Anionen mit einem Kation sich anziehen, hängt vom Größenverhältnis der beteiligten Ionen ab, aber nicht von der Absolutgröße [108]. Für die Fluoritstruktur gilt, dass die Radien von Kationen ( $r_K$ ) und Anionen ( $r_A$ ) einen Radienquotienten  $r_K/r_A > 0,73$  haben [108].

#### 4.6.1.2 Kristallstruktur

Das Schema der Kristallstruktur für CGO und CSO ist identisch, sodass Gd durch Sm im Folgenden ersetzt werden kann. Deshalb wird im Weiteren nur CGO behandelt. In Abbildung 4.11 ist ganz links ein Schema eines Fluoritgitters (CeO<sub>2</sub>) zu sehen. Dabei werden die Ionen in erster Näherung als starre Kugeln angenommen. Die **grünen** Kugeln entsprechen den Kationen (positiv geladene Ionen, hier: Ce<sup>4+</sup>), die in einem kubisch flächenzentriertem Gitter angeordnet sind. Die **blauen**, kleineren Kugeln stellen die Anionen (negativ geladene Ionen, hier: O<sup>2-</sup>) dar, die die Tetraederlücken im Gitter füllen. Dabei entsprechen die Anionen einer kubisch primitiven Packung.

<sup>13</sup>Arabaci verwendete Kaltisostatisches Pressen (CIP) mit 200 MPa.

<sup>14</sup>Kann auch als ein Koordinationspolyeder bezeichnet werden [108].

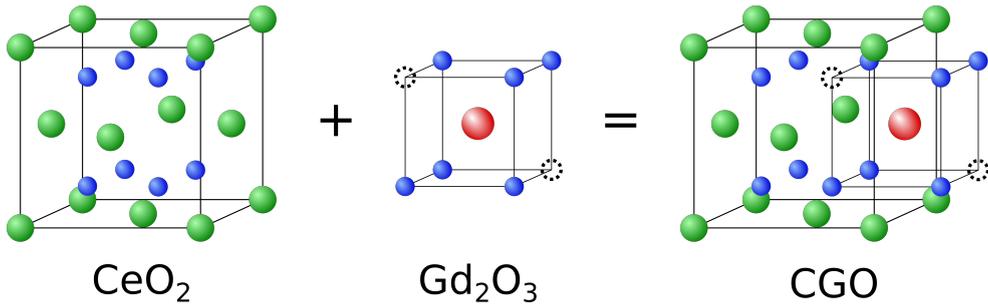


Abbildung 4.11: Schematische Darstellung der Kristallstruktur von  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  und dem Gemisch CGO: Es wird in erster Näherung die Ionen als Kugel angenommen. Die grünen Kugeln entsprechen dem Ion  $\text{Ce}^{4+}$ , die blauen Kugeln  $\text{O}^{2-}$ , die gestrichelten Kreise sind Sauerstoffleerstellen und die roten Kugeln stellen  $\text{Gd}^{3+}$  da. Bei der linken Kristallstrukturanordnung ( $\text{CeO}_2$ ) ergeben die grünen Kugeln ein kubisch flächenzentriertes und die blauen Kugeln ein kubisch primitives Gitter.  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  entspricht einem Würfel<sup>14</sup> mit der Koordinationszahl 8 und hat eine kubisch raumzentrierte Kristallstruktur [108]. Diese Elementarzelle wird jeweils in das  $\text{CeO}_2$ -Gitter im Mittelpunkt der Würfelflächen am  $\text{Ce}^{4+}$ -Ionen eingebaut. Hier wurde nur ein  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ -Gitter in die Kristallstruktur eingebaut, siehe rechte Kristallstruktur. Diese entspricht einem Fluorit-Koordinationspolyeder. Bei der Betrachtung für CSO kann das  $\text{Gd}^{3+}$  (rote Kugel) durch  $\text{Sm}^{4+}$  ersetzt werden. Die Idee stammt von [109].

Die mittlere Struktur ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ) ist ein Würfel oder eine Elementarzelle, die die Koordinationszahl 8 hat. Die blauen Kugeln sind  $\text{O}^{2-}$ -Ionen und die rote Kugel entspricht dem  $\text{Gd}^{3+}$ -Ion. Dieses Gitter ist kubisch raumzentriert (bcc) [108]. Bei der Mischung von ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ) mit reinem Cerdioxid ( $\text{CeO}_2$ ) werden die  $\text{Ce}^{4+}$ -Ionen auf dem positiv geladenen (kationischen) Untergitter von  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen ersetzt. Das  $\text{Ce}^{4+}$ -Ion ist vierwertig positiv geladen und das  $\text{Gd}^{3+}$ -Ion ist dagegen aber nur dreiwertig positiv geladen, sodass eine Position frei bleibt, die Sauerstoffleerstelle. Die Leerstelle entsteht auf dem positiv geladenen (anionischen) Untergitter. Durch diese Veränderung bleibt die Ladungsneutralität des Gitters erhalten. Weiterhin ist es möglich, dass sich  $\text{O}^{2-}$ -Ionen durch das Gitter bewegen können und eine ionische Leitfähigkeit gemessen werden kann; [100]:



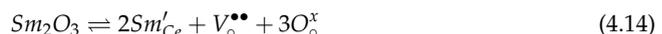
Hier wurde die Kröger-Vink Notation [110] verwendet (Zusammengetragen von verschiedenen Quellen: [111, 112, 113]):

$\text{Gd}'_{\text{Ce}}$ : Das Gadolinium-Ion erhält einen Gitterplatz eines Cer-Ionen.

$\text{O}_\text{O}^x$ : Sauerstoffion bleibt auf dem Platz des Sauerstoffions. Die Ladung ist neutral.

$\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ : Sauerstoffleerstellen, die zweifach positiv geladen sind.

Für das Material CSO ist der Zusammenhang der Gleiche wie bei CGO, nur dass jetzt das  $\text{Gd}$  durch  $\text{Sm}$  ersetzt werden kann:



CSO und CGO haben die Fähigkeit  $\text{O}^{2-}$ -Ionen zu transportieren, deshalb sind sie gut geeignet für die Anwendung als Sauerstoffionenleiter.

### 4.6.2 Carbonate

Es gibt eine Vielzahl an Carbonaten. Alkali-, Erdalkali-, Übergangsmetall Carbonate, Metall Carbonate und Nicht-Metall Carbonate. Diese Arbeit spezialisiert sich auf folgende Alkalicarbonat  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  sowie folgende Erdalkalicarbonat  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  und  $\text{BaCO}_3$ . Das Wort Carbonate ist eine Bezeichnung für Salze und Ester der Kohlensäure. Die Salze der Kohlensäure haben häufig alte Namen wie z.B. Soda, Pottasche und Kalk. Carbonate besitzen das Anion  $\text{CO}_3^{2-}$  [99].

### 4.6.3 Eisen-Chrom-Katalysator

Ein Katalysator ist ein Material, das die Geschwindigkeit der Reaktion beschleunigt, ohne dass das Katalysatormaterial selbst geändert wird [114]. In dieser Arbeit wurde auf die Doktorarbeit von Désirée van Holt [9] und Emanuel M.H. Forster [17] zurückgegriffen. Beide haben CO-Shift-Katalysatoren untersucht und festgestellt, dass der chromhaltige, eisenoxidbasierte Katalysator, „86Fe14Cr“ (86 Gew.-%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /14 Gew.-%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), das vielversprechendste Verhalten aufweist [9] [17]. Der Katalysator 86 Gew.-%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /14 Gew.-%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  zeigt von der analysierten Auswahl (100 Gew.-%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 86 Gew.-%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /14 Gew.-%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 88 Gew.-%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /10 Gew.-%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ /2 Gew.-%  $\text{CuO}$  und  $\text{Mo}_2\text{C}$ ) die maximale und reproduzierbare (bei Thermozyklierung) katalytische Aktivität. Aufgrund der Zugabe von Chrom ist die Versinterung geringer, dadurch ist die Verdichtung niedriger und es ist mehr Restoberfläche vorhanden. Das heißt durch Chrom müsste das Material bei einer höheren Temperatur gesintert werden, um dieselbe Dichte wie ohne Chrom zu erreichen. Angesichts der vergrößerten Oberfläche ist die chemische bzw. katalytische Aktivität gestiegen. Eine weitere Eigenschaft des Katalysators ist, dass der CO-Umsatz bis zu 900 °C gut geeignet ist [9] [17]. Diese Temperatur entspricht genau der Betriebstemperatur der in dieser Arbeit untersuchten Membran.

## 5 Auswahl der (verwendeten) Membranmaterialien

Membranen haben unterschiedliche Anforderungen bezüglich ihres Einsatzes. Und somit auch Anforderungen an das eingesetzte Material für Sauerstoff-Ionenleiter und Carbonatschmelze. Hier wird diskutiert, warum für den Sauerstoff-Ionenleiter CGO und CSO eingesetzt wird und welche Materialien für die Carbonatschmelze in Frage kommen.

### 5.1 Materialanforderungen

In Kapitel 4.4 wurde die allgemeine Idee der hier zu untersuchenden Zweiphasenmembran vorgestellt. Dazu werden zwei verschiedene Materialien, nämlich ein Sauerstoff-Ionenleiter und eine Carbonatschmelze, benötigt. Die zwei Materialien haben die gleichen aber auch unterschiedliche Anforderungen. Beide sollten unter Betriebsbedingungen die Eigenschaften besitzen, eine möglichst hohe Ionenleitfähigkeit aufzuweisen, chemisch und thermisch stabil zu sein. Weiterhin sollten beide Materialien reaktionsträge gegenüber dem jeweils anderen Material sein.

Der Sauerstoff-Ionenleiter sollte mit der verwendeten Flüssigkeit und dem eingesetzten Katalysator kompatibel, chemisch beständig in den eingesetzten Gasen, mechanisch stabil, eine hohe  $O^{2-}$ -Leitfähigkeit und eine geeignete Porosität aufweisen.

Die Carbonatschmelze sollte dagegen eine hohe  $CO_3^{2-}$ -Leitfähigkeit aufweisen, kompatibel mit der eingesetzten Keramik sein, geeignete Benetzung und eine passende Viskosität aufweisen.

### 5.2 Materialwahl

Die gerade vorgestellten Materialanforderungen für den Sauerstoff-Ionenleiter und die Carbonatschmelze wurden mit den Materialien in der Literatur verglichen und diskutiert.

#### 5.2.1 Sauerstoff-Ionenleiter

Die Materialien für Brennstoffzellen bringen ähnliche Anforderungen mit wie die hier zu untersuchenden Membranmaterialien. Diesbezüglich wurden verschiedene Materialien von Brennstoffzellen auf die oben genannten Anforderungen geprüft.

Zuerst wird mit der Schmelzcarbonatbrennstoffzelle (engl. *molten carbonate fuel cell*, kurz MCFC) begonnen. Eine MCFC besteht aus einer Anode, Elektrolyt und einer Kathode. Die Kathode soll Sauerstoffionen leiten und der Elektrolyt besteht aus einer Alkalicarbonatschmelze. Also genau das, was in dieser Arbeit gesucht wird. Es gibt jede Menge Literatur zu MCFC. Dabei wird hauptsächlich für die Kathode NiO bzw. Lithium-dotiertes NiO (mit verschiedenster Dotierung:  $Li_xNi_{1-x}O$ ) verwendet [115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122]. Weiterhin wurde herausgefunden, dass NiO als Kathodenmaterial sich in Verbindung mit Carbonatschmelzen auflöst [120, 123, 124, 125, 126, 127]. Dadurch wird NiO für die weitere Betrachtung ausgeschlossen. Andere arbeiten an alternativen Materialien wie z.B.  $LiCoO_2$  und  $LiFeO$  [128, 129, 130, 131]. Im Folgenden wird erklärt, warum diese beiden Materialien nicht verwendet werden.

Chung et al. [79] beschäftigt sich hauptsächlich mit  $LiFeO_2$  und  $LiFe_5O_8$ . Die Metallträger mit geschmolzenem Carbonat reagierten in Gegenwart von Sauerstoff und  $CO_2$ . Damit ist dieses Material für die hier gesuchte Anwendung unbrauchbar.  $LiCoO_2$  ist auch unbrauchbar, da

Giorgi et al. [131] festgestellt haben, dass die elektrische Leitfähigkeit von  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  bei einer reinen  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre stark abnimmt. Weiterhin zeigten Veldhuis et al. [132], dass  $\text{LiCoO}_2$  löslich ist, aber nicht so stark löslich wie  $\text{NiO}$  ist.

Eine weitere betrachtete Brennstoffzelle ist die Festoxidbrennstoffzelle (engl. *solid oxid fuel cell*, kurz SOFC). Hierbei wird der Elektrolyt als Sauerstoff-Ionenleiter verwendet, dieses wird in dieser Dissertation gesucht. Cassir et al. [122] beschreibt, dass oxidionenleitende Keramiken als Elektrolyt verwendet werden und aktuell poröses Ni-YSZ in der Elektrode genutzt wird. Als modernster SOFC-Elektrolyt wird YSZ eingesetzt und erfüllt die Anforderungen an einen SOFC-Elektrolyten [122]. Warum in dieser Arbeit kein YSZ verwendet wird, siehe Kapitel 5.2.1.3. Zheng et al. [133], Arabaci [134], Wang et al. [135] und Lima et al. [136] verwenden SDC, welches sie teilweise mit Lanthanoiden wie z.B. Dy, Er, Gd, Dn oder Cu/CuO dotieren.

Veröffentlichungen mit einer ähnlichen Membran verwenden unter anderem SDC ( $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ ) [78, 94, 85, 121, 137, 138], BYS ( $\text{Bi}_{1,5}\text{Y}_{0,3}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ) [77, 85, 87], LSCF ( $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ) [92, 82, 90, 95], CGO ( $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ ) [88, 137], YSZ ( $\text{Y}_{0,16}\text{Zr}_{0,84}\text{O}_{2-\delta}$ )<sup>1</sup> [88, 91, 87, 97] und  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [88, 87, 95].

Diese gesammelten Materialien werden nun auf die Eignung für den Einsatz der hier zu entwickelten Membran überprüft und diskutiert. Schon vorher wurde YSZ ausgeschlossen, weiteres diesbezüglich siehe Kapitel 5.2.1.3.  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ist ein nicht Oxid leitendes Material [88], somit leitet dies keine Sauerstoffionen und wird deshalb nicht weiter verfolgt.

Lu et al. [87] zeigen die Benetzbarkeit von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_{1,5}\text{Y}_{0,3}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (BYS) und  $\text{Y}_{0,16}\text{Zr}_{0,84}\text{O}_{2-\delta}$  (YSZ) mit der Carbonatzusammensetzung  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (42,5 %),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (32,5 %) und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (25 %). Diese Carbonatzusammensetzung wird auf die jeweiligen gesinterten Träger ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , BYS und YSZ) aufgebracht und auf 550 °C erhitzt. Dabei stellten sie fest, dass bei BYS die Carbonatschmelze nicht in die Poren des Trägers einsinkt, sondern als Flüssigkeitstropfen auf der Oberfläche zurück bleibt und somit ist BYS nicht benetzbar. Da dies aber eine essentielle Anforderung an den hier zu verwendenden Sauerstoffionenleiter ist, wird BYS auch nicht weiter verfolgt.

Norton und Lin [92] haben die Stabilität von LSCF ( $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ) und dem Carbonat ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (42,5 %),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (32,5 %) und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (25 %)) in einer Zweiphasenmembran untersucht. Dabei wurden die  $\text{CO}_2$ -Permeationseigenschaften in einem  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ -Feed-Gasgemisch mit und ohne  $\text{O}_2$  gemessen. Bei den Messungen ohne  $\text{O}_2$  reagiert die Keramikphase mit  $\text{CO}_2$  auf der Membranoberfläche. Dies führt zu einer Strontiumcarbonatschicht, die die Oberflächenaustauschreaktion zwischen  $\text{CO}_2$  und dem im Gitter eingebautem Sauerstoff begrenzt [92]. Somit wird LSCF auch nicht weiter betrachtet.

Neben der Betrachtung von LSCF sollte auch BSCF beleuchtet werden, dass auch nicht weiter verfolgt wird und nun beschrieben wird. Yan et al. [139] berichten, dass schon sehr kleine Mengen  $\text{CO}_2$  die Leistung der  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF)-Kathode verschlechtert. Die Erdalkalien im BSCF reagieren mit  $\text{CO}_2$  und es entsteht Strontium- und Bariumcarbonat [139, 140]. Arnold et al. [141] stellten fest, dass  $\text{CO}_2$  im Spülgas einen sofortigen Stop des Sauerstoffpermeationsflusses im  $(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF)-Material bewirkt. Weiterhin stellten sie eine Zersetzung der Perowskitstruktur bis zu einer maximalen Tiefe von 40 bis 50  $\mu\text{m}$  fest, als

<sup>1</sup>Zuo et al. [97] gibt keine genaue Zusammensetzung von YSZ an.

das Material ca. 72 h  $\text{CO}_2$  ausgesetzt war. Tong et al. [142] zeigten, dass beim Einleiten von  $\text{CO}_2$  in das Spülgas die Sauerstoffpermeationsflüsse von  $\text{BaCo}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  stark abnehmen.

Im Text wurden die Materialien CGO und CSO bisher nicht erwähnt, weil diese Materialien für den Sauerstoff-Ionenleiter ausgewählt wurden und im Folgenden diskutiert werden.

### 5.2.1.1 CGO

Wade et al. [88] zeigen, dass CGO ( $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ ) basierte Membranen keine Anzeichen einer chemischen Reaktion mit den Alkalicarbonaten aufweisen und dass das Material  $\text{CO}_2$ -permeabel ist. Bei Patrício et al. [143] steigt die Permeationsrate bei  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  mit dem Hinzufügen (auf der Feed-Seite der Membran) von 10 bis 50 mol%  $\text{CO}_2$ . Die  $\text{CO}_2$ -Permeation steigt auch mit der Temperatur.

Xue et al. [144] haben mit ihrem 60 Gew.-%  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$  / 40 Gew.-%  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (60CGO/40BSCF) einen stabilen Sauerstoffpermeationsfluss mit reinem  $\text{CO}_2$  als Spülgas ca. 10, 5 Tage lang bei  $950^\circ\text{C}$  erreicht. Diese Zweiphasenmembran zeigt eine gute Stabilität in  $\text{CO}_2$ -haltiger Atmosphäre.

Lobera et al. [145] beobachten, dass  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95-\delta}$  eine hohe Stabilität in  $\text{CO}_2$  im Vergleich zu Tests an  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$  hat. Temperaturen unter  $800^\circ\text{C}$  zeigen keinen schädlichen Einfluss auf den Sauerstofffluss, wenn  $\text{CO}_2$  im Abgas ist. Auch ihre REM-Analyse der Membran weist nach dem Permeationstest mit  $\text{CO}_2$  darauf hin, dass sie stabil geblieben ist.

Wade et al. [88], Xue et al. [144] und Lobera et al. [145] beschreiben CGO als stabil und  $\text{CO}_2$ -permeabel. Weiterhin sagen sie, dass CGO ein neues und zukunftssträchtiges Material für die  $\text{CO}_2$ -Abtrennung ist.

### 5.2.1.2 CSO

Zur näheren Untersuchung von CSO haben Norton et al. [94] die Hochtemperatur-Permeationseigenschaften von Kohlendioxid und die langfristige Permeationsstabilität einer CSO ( $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ )-Carbonat Membran untersucht. Das verwendete Gasgemisch ( $\text{CO}_2:\text{N}_2$ ) hat mit dem simulierten Synthesegas (50 %  $\text{CO}$ , 35 %  $\text{CO}_2$ , 10 %  $\text{H}_2$ , 5 %  $\text{N}_2$ ) die gleiche Permeationseigenschaft. Das Vorhandensein von anderen Gasen in dem Feed beeinflusste die  $\text{CO}_2$ -Permeationseigenschaft der Membran nicht. Es wird eine stabile  $\text{CO}_2$ -Permeation aufgezeigt. Die untersuchte Zweiphasenmembran weist eine stabile  $\text{CO}_2$ -Permeation mit dem inerten und simulierten Gasgemisch für Testzeiträume bis 35 Tage auf.

Auch Dong und Lin [78] zeigen, dass ihre Zweiphasenmembran ( $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ ) mit dem Eutektikum von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (42,5 %),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (32,5 %) und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (25 %) einen guten Permeationfluss aufweist. Des Weiteren wurde eine hohe thermische und chemische Stabilität bei einem Synthesegasgemisch von 49,5 %  $\text{CO}$ , 36 %  $\text{CO}_2$ , 10 %  $\text{H}_2$  und 4,5 %  $\text{N}_2$  festgestellt.

Xu et al. [146] führten Temperaturprogrammierte-Reduktions-Experimente (TPR-Experiment) mit einem Massenspektrometer (MS) mit den Atmosphären: Luft, Ar, 5 %  $\text{H}_2$  in He, 5 %  $\text{O}_2$  in Ar und reines  $\text{N}_2$  durch. Bei Messungen mit einem 1:1 Verhältnis von SDC zu eutektischer Carbonatschmelze (62 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ /38 mol%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) zeigen die TPR-Experimente mit MS ([146, Fig. 4(b)]) von Raumtemperatur bis zu  $850^\circ\text{C}$  keine  $\text{CO}_2$ -Freisetzung an. Daraus kann geschlossen werden, dass SDC mit Carbonatschmelze in den untersuchten Atmosphären stabil ist. Weiterhin führten sie Langzeit-Korrosionstest von CSO mit geschmolzenem eutektischem

Carbonat an Luft bei einer Temperatur von 700 °C für zehn Tage durch, siehe [146, Fig. 6 (d)]. Bei den XRD-Messungen von behandeltem SDC mit eutektischer Carbonatschmelze ([146, Fig. 6 (c) und (d)]) wurden keine neuen Phasen entdeckt. Nach einer zehntägigen Behandlung mit eutektischer Carbonatschmelze wurde das SDC zerbrechlich. Die Brüchigkeit kommt durch die Korngrenzen zustande. Bei einem unbehandelten SDC-Pellet sind die Korngrenzen so stark, dass bei einem Bruch die Körner gebrochen werden. Im Gegensatz dazu erfolgt bei einem behandelten SDC-Pellet der Bruch an den Korngrenzen [146, Fig. 8]. Sie vermuten, dass durch die Behandlung des SDC die Korngrenzen so schwach wurden, dass behandelte SDC-Pellets an den Korngrenzen abbrechen, weil die Korngrenzen die am Meisten bevorzugten Stellen für den Beginn von Korrosion sind.

Norton et al. [94], Xu et al. [146] sowie Dong und Lin [78] haben gezeigt, dass CSO eine gute CO<sub>2</sub>-Permeation in Kurz- und Langzeittests aufweist, dass CSO eine sehr gute thermische und chemische Stabilität in CO<sub>2</sub>-haltigen Gasgemischen zeigt und dass CSO bei Korrosionstests von zehn Tagen in den vorgestellten Atmosphären stabil blieb.

### 5.2.1.3 Ausschluss von YSZ

In dieser Arbeit wurde sich gegen den Einsatz von Yttrium-dotiertes Zirkoniumdioxid (YSZ) entschieden. Die Grundlage dieser Entscheidung wird hier anhand verschiedener Veröffentlichungen ausführlich aufgezeigt.

Wade et al. [88] aus dem Jahre 2011 verwendeten 8 mol% Yttrium-dotiertes Zirkoniumdioxid (YSZ) und Lithium-, Natrium- und Kaliumcarbonat mit einer Reinheit von 99,0%. Bei den eingesetzten Zusammensetzungen wurde immer ein stöchiometrisches Verhältnis von 1:1 verwendet. Sie haben die Materialien zuerst anhand von verschiedenen Thermogravimetrischen Analysen (TGA) und Röntgenbeugungsmessungen (XRD) charakterisiert. Für die TGA-Messungen [88, Abbildung 3] wurden verschiedene Carbonatzusammensetzungen (100 % Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 100 % Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 100 % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 41 mol% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/59 mol% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 43 mol% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/31 mol% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/25 mol% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) jeweils mit YSZ gemischt. Danach wurden diese Zusammensetzungen in einer 10 % CO<sub>2</sub>-Atmosphäre, Rest N<sub>2</sub> mit einer totalen Flussrate von 100 ml/min auf 900 °C mit einem Temperaturanstieg von 4K/min aufgeheizt. Die Probe wurde dort für 3 h gehalten und wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Bei ca. 800 °C tritt ein Massenverlust für die Zusammensetzung von Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit YSZ und (Li/Na/K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit YSZ ein. Danach wurde eine XRD-Messung ([88, Abbildung 4]) von reinem YSZ, reinem Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und dem Pulvergemisch YSZ und Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> vor und nach dem Aufheizen auf 900 °C mit der Atmosphäre von 10 % CO<sub>2</sub> durchgeführt. Während des Aufheizens der Zusammensetzung haben sich verschiedene Lithiumzirkonate gebildet. Sie identifizierten monokline sowie tetragonale Phasen des Lithiumzirkonats. Sie haben mehr Yttriumoxid reichere Phasen von YSZ gefunden, weil die Maxima der XRD-Signale von YSZ zu kleineren Beugungswinkeln hin verschoben sind. Als nächsten Schritt wurden die XRD-Spektren von kristallisiertem<sup>2</sup> (Li/Na/K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, (Li/Na/K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit YSZ vor und nach dem Aufheizen bis zu 900 °C mit einer 10 % CO<sub>2</sub>-Atmosphäre aufgenommen ([88, Abbildung 5]). Dabei entdeckten sie zwei nicht identifizierbare Reflexe, die der tertiären Phase des Zirkoniummaterials entsprechen könnte. Die Bildung von Zirkonat mit Natriumcarbonat und Zirkoniumdioxid ist möglich. Diese Reaktion ist aber ohne den Einsatz von Aluminiumoxid in ihrem Experiment mit dem verwendeten CO<sub>2</sub>-Partialdruckbedingungen sehr langsam. Im Weiteren untersuchten sie mit TGA-

<sup>2</sup>Hier wurden die gleichen Zusammensetzungen wie oben angenommen.

Messungen den Massenverlust der tertiären Mischung mit YSZ und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  mit YSZ bei verschiedenen  $\text{CO}_2$ -Atmosphären (10 %, 50 % und 90 %). Alle Kurven haben um die  $800^\circ\text{C}$  einen Massenverlust bis auf die tertiäre Mischung mit YSZ bei 90 %  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre gezeigt. Die  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  plus YSZ-Mischung ergab sogar einen doppelt so großen Massenverlust wie die tertiäre Mischung mit YSZ.

Lu und Lin [87] haben in ihrer Veröffentlichung im Jahre 2013 eine Strategie zur Herstellung von dünnen Keramik-Carbonat Zweiphasenmembranen mit einer verbesserten Kohlendioxidpermeanz untersucht. Es wurde 8 % Yttrium stabilisiertes Zirkoniumoxid (TZ-8X) eingesetzt. Bei der Carbonatschmelze wurde ein Verhältnis von 42,5 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ /32,5 mol%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /25 mol%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  eingesetzt. Es wurden XRD-Messungen an YSZ mit einem großporigen BYS ( $\text{Bi}_{1,5}\text{Y}_{0,3}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ) an der Unterseite, YSZ mit Carbonatschmelze vor und nach Hochtemperaturbehandlung mit  $\text{CO}_2$ -Permeationstest durchgeführt. Sie erkannten, dass in ihren Spektren das Gleiche zu sehen ist wie bei Wade et al.[88]. Darum gehen sie von ihrem nicht identifizierbaren Reflex davon aus, dass es sich um eine tertiäre Zirkoniumphase handeln könnte.

Xu et al. [146] haben 2014 8 % Yttrium-dotiertes Zirkoniumdioxid mit einer eutektischen Carbonatschmelze (62 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ /38 mol%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) auf Korrosion sowie den Einfluss verschiedener Atmosphärenbedingungen (Luft, Ar, 5 %  $\text{H}_2$  in He, 5 %  $\text{O}_2$  in Ar und reines  $\text{N}_2$ ) auf die Stabilität untersucht. Es wurden TPR-MS-Messungen mit unterschiedlichen Atmosphären durchgeführte ([146, Abbildung 4(a)]). Die veröffentlichten Messergebnisse zeigten keine  $\text{CO}_2$ -Freisetzung im Massenspektrometer für die reinen eutektischen Carbonate in Argon an. Bei den Experimenten mit einem 1:1 Verhältnis von YSZ mit eutektischem Carbonat wurde eine variable Menge an  $\text{CO}_2$ -Freisetzung sichtbar. YSZ ist in der eutektischen Carbonatschmelze instabil und die Atmosphärenbedingungen beeinflussen die Korrosionsreaktionen. Dieser Effekt verzögerte sich mit zunehmend reduzierenden Bedingungen. Weiterhin startete die Korrosionsreaktion bei einer Temperatur von ca.  $575^\circ\text{C}$ , dies konnte nicht durch die verwendeten Atmosphären (hier 5 %  $\text{O}_2$ /He, Ar und 5 %  $\text{H}_2$ /Ar) verändert werden. Die Atmosphären sollte an dem Material YSZ mit dem Spülgas übereinstimmen. Proben mit dem Verhältnis von 3:1 von YSZ zu eutektischem Carbonat wurden mit TPR und MS untersucht. Dabei erhielten sie ähnliche Ergebnisse wie bei der Mischung von 1:1. Aufgrund der auftretenden Korrosion bei YSZ wurde ein Langzeit-Korrosionstest an YSZ mit geschmolzenem eutektischem Carbonat an Luft mit einer Temperatur von  $700^\circ\text{C}$  für 10 Tage durchgeführt. Sie wollten die möglichen Produkte aus den Korrosionsreaktionen von YSZ mit eutektischer Carbonatschmelze finden. Dabei wurde das Ausgangsmaterial und das behandelte YSZ mittels XRD untersucht ([146, Abbildung 6 (a) und (b)]). Bei der Reaktion mit YSZ und eutektischer Carbonatschmelze wurden einige neue Reflexe im Spektrum erkannt. Diese neuen Signale ähneln dem XRD-Muster von  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ . Sie bestätigten mit dieser Charakterisierung, dass Lithiumcarbonat mit Zirkoniumoxid reagierte, und sich Lithiumzirconat unter Freisetzung von  $\text{CO}_2$  bildete.

Zuo et al. [97] untersuchten im Jahre 2014 die Entwicklung in gasdichten Keramik-Carbonat Zweiphasen-Hohlfasermembranen. Dabei verwendeten sie YSZ und als Carbonatschmelze 42,5 mol% Lithiumcarbonat, 32,5 mol% Natriumcarbonat und 25 mol% Kaliumcarbonat. Auch in dieser Arbeit wurde eine XRD-Messung mit einer reinen YSZ-Hohlfaser, einer YSZ-Hohlfaser mit Carbonat durchdrungen und einer verwendeten YSZ-Hohlfaser mit Carbonat nach einem  $\text{CO}_2$ -Permeationstest untersucht. Auch hier zeigen sich einige unbekannte Phasen,

die auch bei Wade et al. [88] und Rui et al. [77] beschrieben sind. Auf letztere Arbeit wird hier nicht eingegangen, da diese die Keramik  $Bi_{1,5}Y_{0,3}Sm_{0,2}O_3$  (BYS) anstatt YSZ verwendet haben. YYS wurde schon in Kapitel 5.2.1 abgeschlossen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass Wade et al. [88], Lu und Lin [87], Xu et al. [146] und Zuo et al. [97] verschiedene und gleiche Probleme mit YSZ herausgearbeitet haben. Für die in dieser Arbeit angenommenen Anforderungen an die zu untersuchende Membran, vor allem chemische Stabilität, wurde eine weitere Berücksichtigung von YSZ ausgeschlossen und wird im Folgenden auch nicht weiter verfolgt.

## 5.2.2 Carbonatschmelze

Am Anfang dieses Kapitels wurden die Materialanforderungen für die Carbonatschmelze aufgeführt. Dabei ist eine wichtige Eigenschaft für die Carbonatschmelze, dass das Carbonat bei einer bestimmten, minimalen Temperatur flüssig ist und eine thermodynamische Stabilität aufweist. Dies ist im Eutektikum der Fall. Bei der durchgeführten Literaturrecherche wurde festgestellt, dass Carbonatschmelzen in Brennstoffzellen als Elektrolyt eingesetzt werden und binäre bzw. ternäre Alkalicarbonatmischungen ( $Li_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$ ) mit unterschiedlichen Zusammensetzungen verwendet werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.1 zu sehen.

Tabelle 5.1: In der Literatur verwendete Carbonatmischungen

Komponenten [mol%]			
$Li_2CO_3$	$Na_2CO_3$	$K_2CO_3$	Quelle
52	48		[115]
62		38	[116]
62		38	[147]
43,5	31,5	25	[121]
62		38	[148]
70		30	[149]
60	40		[149]
57	43		[149]
62		38	[150]
43		57	[150]
43	32	25	[150]
52	48		[150]
41	37	22	[151]
62		38	[151]
67	33		[151]
100			[88]
	100		[88]
		100	[88]
	41	59	[88]
43	31	25	[88]
42,5	32,5	25	[78]
42,5	32,5	25	[94]

Komponenten [mol%]			
$Li_2CO_3$	$Na_2CO_3$	$K_2CO_3$	Quelle
42,5	32,5	25	[92]
42,5	32,5	25	[82]
42,5	32,5	25	[77]
42,5	32,5	25	[85]
50	50		[85]
66,7	33,3		[85]
62		38	[85]
53	47		[85]
52	48		[96]
42,5	32,5	25	[97]
42,5	32,5	25	[90]
42,5	32,5	25	[87]
62		38	[137]
43,5	31,5	25	[95]
37	39	24	[152]
50	50		[152]
62		38	[146]
52	48		[153]
43,5	31,5	25	[153]
62		38	[153]
50	50		[153]
50		50	[153]

Bei der Betrachtung dieser Tabelle fällt folgendes auf: neun Quellen verwenden die Zusammensetzung 42,5 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , 32,5 mol%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 25 mol%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Drei Quellen verwenden das Gemisch 43,5 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , 31,5 mol%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 25 mol%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und zwei Quellen ([150, 88]) verwenden leichte Abwandlungen dieser Kombinationen. Somit haben 14 Quellen eine ähnliche Zusammensetzung um etwa den eutektischen Punkt 42,5 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , 32,5 mol%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 25 mol%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Ein weiteres Gemisch, welches durchschnittlich oft in der Tabelle 5.1 vorkommt, ist die binäre, eutektische Mischung 62 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und 38 mol%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

Diese Zusammensetzungen werden in vielen Veröffentlichungen verwendet. Volkova et al. [154] haben mittels visueller polythermischer Methode das ternäre Phasendiagramm experimentell bestimmt. Das Eutektikum liegt bei der Temperatur 390 °C und der angeblichen Zusammensetzung 27 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ /28 mol%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /45 mol%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Bei der genauen Betrachtung des erstellten Phasendiagramms stellt sich heraus, dass diese Zusammensetzung falsch angegeben ist. Deswegen vermutet die Autorin dieser Arbeit, dass es sich eher um die Zusammensetzung: 45 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ /28 mol%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /27 mol%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  handelt. Für das binäre Phasendiagramm haben Volkova et al. [154] auch Angaben zu den Eutektika gegeben. Das erste liegt bei der Temperatur 482 °C und der Zusammensetzung 37,5 mol%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ /62,5 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und das zweite bei der Temperatur 496 °C und der Zusammensetzung 60 mol%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ /40 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

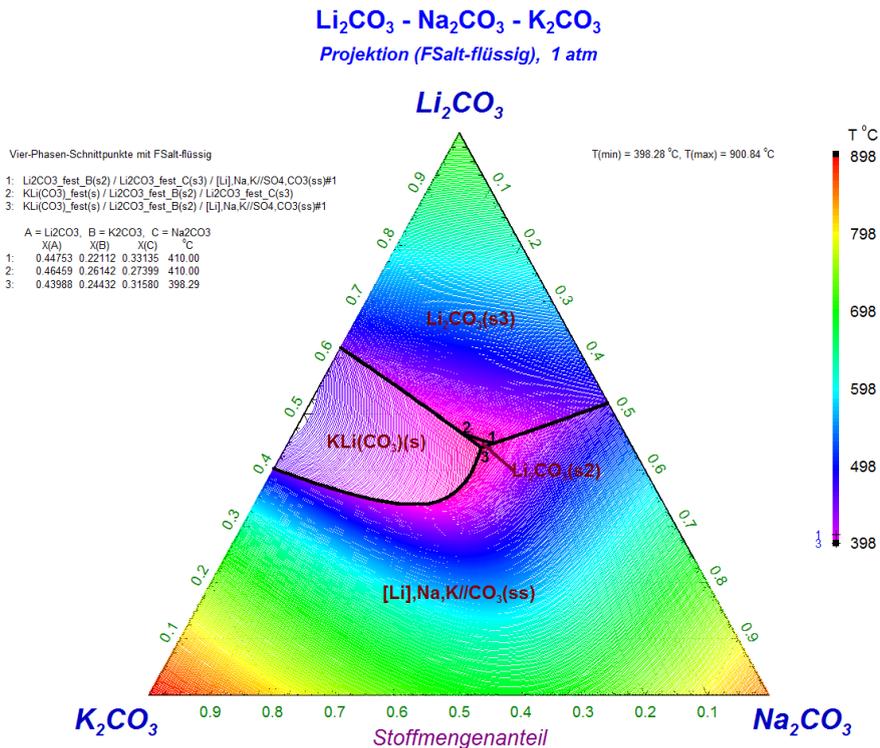


Abbildung 5.1: Ternäres Phasendiagramm von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ / $\text{Na}_2\text{CO}_3$ / $\text{K}_2\text{CO}_3$  in FactSage mit der Datenbank FTSalt berechnet.

Die berechneten Phasengleichgewichte wurden mit dem thermodynamischen Programm FactSage 6.4 (genaueres siehe Kapitel 6.1.5) ermittelt. Die in FactSage integrierte Datenbank für Salzsysteme (FTSalt) wurde verwendet. Zuerst wurde das ternäre System aus  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  berechnet. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.1 zu finden. In der Mitte des ternären Dreiecks ist ein auf der Spitze stehendes Dreieck zu erkennen. An jeder Ecke dieses Dreiecks ist ein Vier-Phasen-Schnittpunkt. Die Punkte eins und zwei liegen bei  $410^\circ\text{C}$ . Die Linie zwischen eins und zwei entspricht der Phasenumwandlung von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (s1(LT)  $\rightarrow$  s2(HT)). Punkt drei liegt bei  $398,29^\circ\text{C}$  und ist das ternäre Eutektikum mit der Zusammensetzung 44,0 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , 31,6 mol%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 24,4 mol%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Im Eutektikum sind vier Phasen im Gleichgewicht und diese sind: feste Carbonatlösung ( $[\text{Li},\text{Na},\text{K}]/\text{CO}_3(\text{ss})$ ), eine Mischverbindung ( $\text{KLi}(\text{CO}_3)(\text{s})$ ), eine Carbonatschmelze und  $\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{s}2)$  (eine mittlere Temperaturmodifikation).

Das mit FactSage berechnete Phasendiagramm  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$  in Abbildung 5.2 hat das erste Eutektikum bei der Zusammensetzung 59,7 mol%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und 40,3 mol%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mit der Temperatur von  $495,7^\circ\text{C}$ . Es gibt aber noch ein weiteres Eutektikum bei ca.  $485,0^\circ\text{C}$  mit der Zusammensetzung 38,2 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und 61,8 mol%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

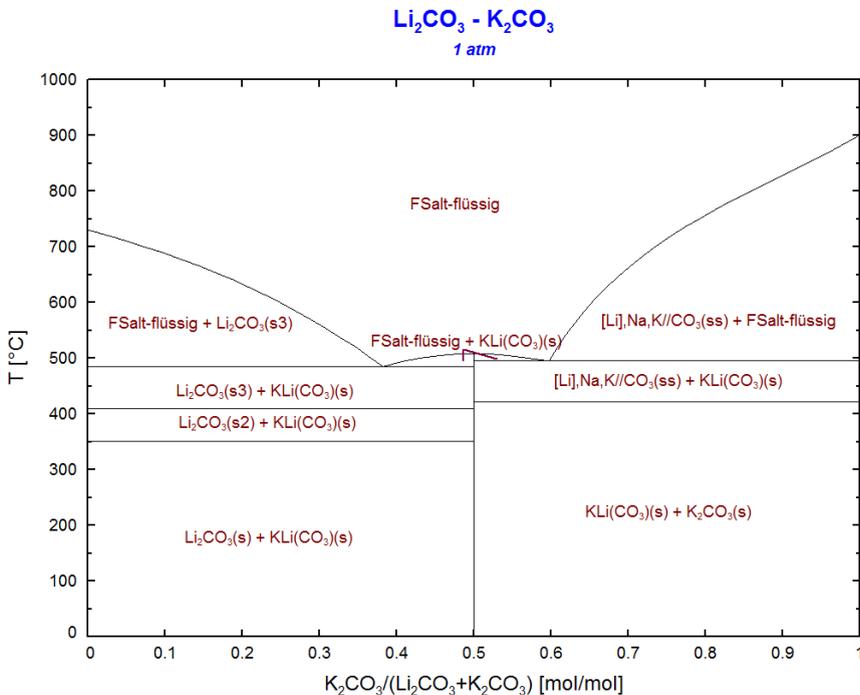


Abbildung 5.2: Binäres Phasendiagramm von  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$  in FactSage mit der Datenbank FTsalt berechnet.

Werden die experimentell ermittelten mit den berechneten Eutektika verglichen, wird festgestellt, dass das binäre Phasendiagramm sehr gut übereinstimmt und das ternäre Phasendiagramm einige leichte Abweichungen hat. Wegen dieser Übereinstimmung kann die Datenbank FTsalt als eine qualitativ geeignete Datenbank angesehen und im Weiteren benutzt werden.

Bei beiden vorgestellten Phasendiagrammen ist es in der Literatur nicht eindeutig, ob  $\text{Li}_2\text{CO}_3$

eine Phasenumwandlung von fest nach fest hat. Anscheinend ist daher die verwendete Datenbank kritisch zu hinterfragen. Somit ist es auf lange Sicht besser, eine eigene Datenbank zu erstellen. Da dies den Rahmen der Arbeit sprengt, ist es hier nur um eine Einschätzung der Schmelztemperatur und der Datenbanken der häufig verwendeten Carbonatschmelzen gegangen.

Somit wurde bei beiden, häufig verwendeten Zusammensetzungen (siehe Tabelle 5.1) ein Eutektikum mit einem tiefen Schmelzpunkt festgestellt. Durch diese tiefen Schmelzpunkte ist es ein beliebtes verwendetes Zusammensetzungsverhältnis, da die Carbonatschmelze in der CO<sub>2</sub>-separierenden Membran bei einer niedrigen Temperatur flüssig sein sollte. Die eingesetzten Alkalisalze könnten bei niedrigen Temperaturen relativ hohe Dampfdrücke aufweisen und stark verdampfen. Diese Möglichkeit wurde bei den bisherigen Untersuchungen noch nicht berücksichtigt. Dadurch könnte langfristig die Schmelze in der Membran abdampfen und würde somit diese zerstören. Eine weitere Problematik könnte die Zersetzung der Carbonate sein. Diese Eigenschaften werden in dieser Arbeit ausführlich untersucht und nach alternativen Zusammensetzungen gesucht. Dazu werden genaue und teilweise neue thermodynamische Informationen über verschiedene Systeme benötigt. Dabei ist ein Ziel dieser Arbeit, ein stabiles Carbonatsystem für die genannten Anforderung zu finden.

## 6 Experimentelles und Charakterisierung

Die für diese Arbeit relevanten Experimente werden hier erläutert. Neben den eingesetzten Analysemethoden und Versuchsaufbauten werden auch die Probenpräparation und die Charakterisierung der verwendeten Proben vorgestellt.

### 6.1 Methoden

Um die verwendeten Proben zu charakterisieren und zu untersuchen, wurden folgende Analysemethoden eingesetzt: die Differenzthermoanalyse (DTA), die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC), die Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD), das Rasterelektronenmikroskop (REM) und die Thermochemische Modellierung mittels FactSage. Die Kristallstruktur wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) intern von Herrn Ziegner (IEK-2) und von Frau Sohn (IEK-1) analysiert. Die REM-Untersuchungen wurden von Herrn Dr. Grüner und Herrn Wessel (IEK-2) durchgeführt.

#### 6.1.1 Differenzthermoanalyse (DTA)

Die Differenzthermoanalyse, kurz DTA, ist ein thermisches Analyseverfahren zur Materialuntersuchung, mit dem über die Temperaturmessung die Phasenübergänge und Reaktionen des Materials bestimmt werden können. Dabei liegt einer Probe und einem bekannten Referenzmaterial der gleiche Temperatur/Zeit-Ablauf an, siehe Abbildung 6.1. Die schwarze Kurve (Mitte) zeigt eine Beispielkurve der angelegten Ofentemperatur  $T_0$  an Probe und Referenzprobe. Die **rote** Kurve gibt eine Beispielmesskurve der Proben temperatur  $T_P$  an. Die **dunkel blaue** Kurve gibt eine Beispielmesskurve der Referenztemperatur  $T_R$  an. Beim Zusammenfügen der Kurven (Abbildung 6.1 unten links) zeigt sich, dass  $T_R$  leicht parallel nach rechts verschoben ist. Dagegen ist die Proben temperatur nicht parallel, sondern zeigt eine Veränderung über die Zeit an. Das DTA-Gerät misst aber die Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen Proben temperatur  $T_P$  und Referenztemperatur  $T_R$ , siehe Abbildung 6.1 unten rechts. Normalerweise wird das gemessene DTA-Signal in  $\mu V / mg$  angegeben. Die Thermospannung  $\mu V$  kann über das bekannte Proben thermo element (und der zugehörigen Tabelle der elektromotorischen Kraft (EMK), siehe z.B. [155]) in eine Temperatur umgewandelt werden. Weiterhin ist das DTA-Signal pro mg angegeben, weil es auf die Masse des zu untersuchenden Materials im Tiegel normiert ist. Das DTA-Signal gibt das thermische Verhalten wieder. Eine typische Beispielkurve ist in Abbildung 6.2 zu sehen. Die gemessene Kurve verändert sich, wenn Heizrate und/oder Masse sich ändern. Die untere **rote** Kurve wurde beim Heizen von Probe und Referenz aufgenommen. Die obere **blaue** Kurve ist beim Abkühlen von Probe und Referenz entstanden. Das Abfallen der **roten** Aufheizkurve zeigt ein endothermes Verhalten. Das Ansteigen der **blauen** Abkühlkurve zeigt ein exothermes Verhalten. Die **grün** gestrichelte Linie gibt die Schmelztemperatur bzw. die Phasenumwandlungstemperatur des Probenmaterials an.

Die DTA wurde in dieser Arbeit vor allem zur Bestimmung von Phasendiagrammen genutzt. Einem Phasendiagramm liegen mehrere DTA-Kurven zugrunde. Dabei sind einzelne Effekte in den DTA-Kurven teilweise nicht eindeutig zu erkennen. Dies ist aber wichtig, um die charakteristischen Punkte für ein Phasendiagramm zu ermitteln.

In Abbildung 6.3 ist links der Aufheizvorgang und rechts der Abkühlvorgang zu sehen. Die **roten** bzw. **blauen** senkrechten Kurven, entsprechen den typischen DTA-Messkurven bei verschiedenen Mischungsverhältnissen. Die schwarzen, gestrichelten Linien sind die Linien in

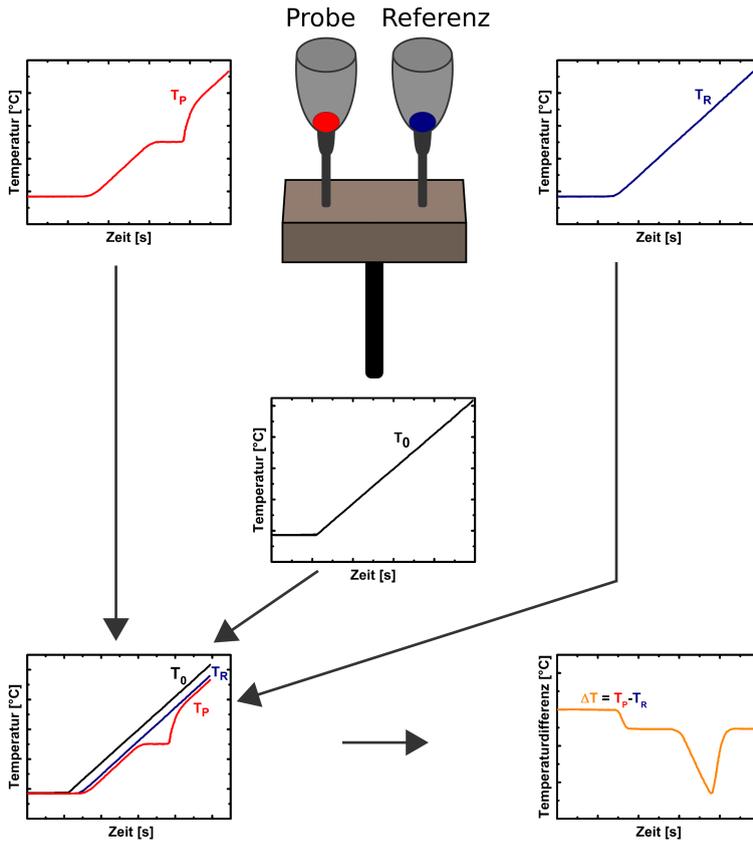


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung einer DTA-Messung. Alle Kurven sind Beispiele. An Probe und Referenz wird eine Temperatur  $T_0$  (Mitte) angelegt. Die Referenzprobentemperatur  $T_R$  zeigt ein ähnliches Verhalten wie die angelegte Ofentemperatur  $T_0$ . Die Probentemperatur  $T_P$  variiert mit der Zeit. Wie genau sich die drei Temperaturen von einander unterscheiden ist im Graph unten links zu sehen. Das DTA-Gerät misst eine Art Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen Probentemperatur  $T_P$  und Referenztemperatur  $T_R$  (unten rechts). Durch diesen Kurvenverlauf können Rückschlüsse auf das thermische Verhalten der Probe gezogen werden (siehe Abbildung 6.2); einzelne Kurven aus [156]

einem typischen binären, eutektischen Phasendiagramm. Jedes charakteristische Signal in den DTA-Kurven beschreibt einen Punkt bzw. Linie im Phasendiagramm. Beim Aufheizen (Schmelzen, endotherme Reaktion) wird immer der *Onset* (Anfang der Steigung des Maximums) und bei der Abkühlung (Reaktion/Kristallisation, exotherme Reaktion) das *Ende* (Ende der Steigung des Maximums) betrachtet. Im Endeffekt wird bei beiden Arten der *Onset* verwendet, nur dass die Richtung (Aufheizen oder Abkühlen) sich geändert hat, siehe zum Vergleich Abbildung 6.2. Durch diese charakteristischen Signale kann ein Phasendiagramm erstellt werden. Das heißt jedes charakteristische Maximum/Minimum im DTA-Signal entspricht einer Phasenumwandlung. Diese charakteristischen Punkte wurden zugeordnet, ob es sich wirklich um eine Phasenumwandlung, ein Artefakt oder einen Messfehler handelt. Diese Punkte variieren in den verschiedenen DTA-Kurven z.B. von Material, Mischung, Messung, Gase und Temperatur.

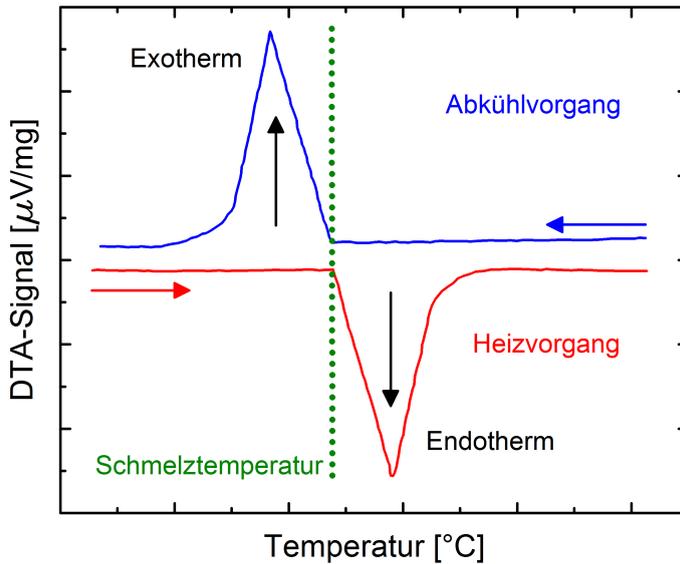


Abbildung 6.2: Beispielhaftes DTA-Signal von **Aufheizkurve** (rot) und **Abkühlkurve** (blau) eines reinen Materials (Metall) unter idealen Bedingungen. Der Abfall in der **roten** Heizkurve stellt ein endothermes Verhalten und der Anstieg in der **blauen** Kühlkurve stellt ein exothermes Verhalten dar. Die **grün** gestrichelte Kurve gibt die Schmelztemperatur bzw. die Phasenumwandlung des Probenmaterials an; nach [157, 158]

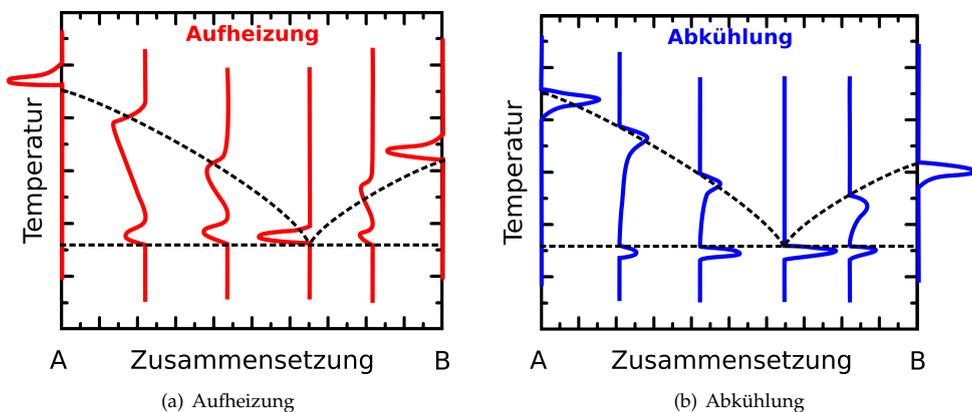


Abbildung 6.3: Schematische Darstellung der Erstellung eines binären Phasendiagramms aus DTA-Messkurven: Links: Aufheizung; rechts: Abkühlung; Die senkrechten bunten Linien entsprechen Aufheiz- (**rot**, links) und Abkühlmesskurven (**blau**, rechts) bei verschiedenen Mischungen. Dabei entstehen verschiedene charakteristische Kurvenformen, die einer Phasenumwandlung (gestrichelte Linien) im Phasendiagramm entsprechen, nach [157]

Für die Messungen wurden geschlossene Pt-Tiegel und offene Keramiktiegel verwendet. Der geschlossene Pt-Tiegel wurde verwendet, um die Zersetzung oder Verdampfung der Carbonatschmelze zu unterbinden. Alternativ wurde mit offenem Keramiktiegel ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) unter  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre gearbeitet, um die Zersetzung der Carbonate zu deutlich höheren Temperaturen zu verschieben.

Für die Messungen im geschlossenen Pt-Tiegel wurden Pt-Röhrchen selbst hergestellt. Die verschiedenen Mischungsverhältnisse wurden in einem Handschuhkasten in dem Pt-Röhrchen entsprechend der molaren Masse eingewogen. Dann wurde das Pt-Röhrchen mechanisch geschlossen und außerhalb des Handschuhkastens verschweißt. Dadurch kann das eingewogene Material nicht mit der Umgebungsluft reagieren, weil  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  hygroskopisch ist. Im nächsten Schritt wurden die Proben in einem Kammerofen CWF 1200 von CARBOLITE für 24 h aufgeschmolzen, um sie zu homogenisieren. Danach wurden die hergestellten Proben in der DTA gemessen. Es wurde bei den geschlossenen Proben synthetische Luft (10 ml/min) und das Schutzgas Argon (10 ml/min) verwendet. Alle Messungen im geschlossenen Pt-Tiegel wurden polytherm in drei Zyklen mit einer Aufheizrate von 5 K/min, einer Haltezeit bei maximaler Aufheiztemperatur von 5 Minuten und bei Raumtemperatur von 30 Minuten gemessen. Durch eine längere Haltezeit bei Raumtemperatur ist sichergestellt, dass die Probe Raumtemperatur erreicht. Nur für die  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{CaCO}_3$ -Messungen im geschlossenen Tiegel wurde die Differenzthermoanalyse DTA (429) der Firma NETZSCH ohne zusätzliches Gas aber mit Schutzgas verwendet. Für alle anderen DTA-Messungen in dieser Arbeit wurde die DTA (449F3) der Firma NETZSCH eingesetzt.

Auch im offenen Tiegel wurden die Carbonate  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{SrCO}_3$  untersucht. Diese Messungen wurden alle in einem Keramiktiegel in der DTA (449F3) der Firma NETZSCH mit  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre (20 ml/min) gemessen. Als Schutzgas wurde wieder Argon (20 ml/min) verwendet. Wie im geschlossenen Pt-Tiegel wurden die Messung hier auch polytherm in drei Zyklen mit einer Aufheizrate von 5 K/min, einer Haltezeit bei maximaler Aufheiztemperatur von 5 Minuten und bei Raumtemperatur von 30 Minuten gemessen.

### 6.1.2 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die Dynamische Differenzkalorimetrie (engl. *Differential Scanning Calorimetry*), kurz DSC, ist ein thermisches Analyseverfahren zur Materialuntersuchung von Wärmeenergien einer Probe. Das Grundlegende Messprinzip entspricht den DTA-Messungen, siehe Kapitel 6.1.1. Dabei wird die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz als erstrangiges Messsignal verwendet. Der Unterschied zwischen DSC und DTA besteht darin, dass bei einer DSC-Messung sich die Temperaturdifferenz durch eine passende Kalibrierung in eine Wärmestromdifferenz umwandeln lassen kann. Diese Umwandlung kann eine DTA nicht durchführen [159]. Weiterhin können mit einer DSC z.B. auch die Wärmekapazität, Umwandlungs-, Schmelz-, Kristallisations- und Reaktionswärmen (Enthalpien) von Materialien bestimmt werden [160]. Die hier verwendete DSC ist eine DSC 404 C, Pegasus von der Firma NETZSCH, die mit dem Wärmestromprinzip arbeitet.

In dieser Arbeit wurde die eutektische Zusammensetzung 64 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3/36$  mol%  $\text{CaCO}_3$  untersucht, um unabhängige thermochemische Daten für die Modellierung zu erhalten. Dafür wurden spezielle Pt-Tiegel mit Deckel und einem Keramik-Einlegetiegel verwendet. Dieses wurde mit einer Pt-Abdeckung, die ein Loch hatte, in  $\text{CO}_2$  analysiert. Dabei wurde ei-

ne bestimmte Reihenfolge von sieben Messungen mit verschiedenen Einstellungen durchgeführt. Die Messungen unterscheiden sich von Basis- und Referenzmessungen mit einer Dicke von 0,75 mm Saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) zu den eigentlichen Probenmessungen. Nach letzterem wurde der Massenverlust der Probe außerhalb der DSC ermittelt und eine Basis- und Referenzmessung wurde mit den Probandaten gemessen. Alle Schritte wurden mit den gleichen Tiegeln, dem gleichen angelegten Temperaturverlaufsprogramm und dem gleichen  $\text{CO}_2$ -Gasstrom (10 ml/min) durchgeführt. Das Temperaturverlaufsprogramm sah wie folgt aus: Aufheizrate bis  $50^\circ\text{C}$  20 K/min und dann bis  $630^\circ\text{C}$  15 K/min. Für jede Probenmessung wurden ca.  $10 \pm 3$  mg eingewogen.

Die Auswertung wurde mittels der zur DSC gehörenden Software Prometheus der Firma NETZSCH vorgenommen. Diese ermittelt die Wärmekapazität anhand von folgendem Zusammenhang [161]:

$$C_{p(\text{Probe})} = \frac{n_r}{n_p} \cdot \frac{DSC_p - DSC_b}{DSC_r - DSC_b} \cdot C_{p(r)} \quad (6.1)$$

Hier ist p die Probe, b die Basismessung, r die Referenzmessung mit Saphir, n die Stoffmenge der Probe und  $C_{p(r)}$  die Wärmekapazität von Saphir [162].

### 6.1.3 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Die Röntgenpulverdiffraktometrie (im Englischen *X-Ray Diffraction* (XRD)) ist ein zerstörungsfreies Verfahren, um die Kristallstruktur des zu untersuchenden Materials mittels Röntgenstrahlung zu untersuchen. Bei dieser Methode sind die Wellenlänge der Röntgenstrahlung ( $\lambda$ ) und die Gitterparameter der Kristalle ( $d$ ) in der selben Größenordnung [163] ( $d < \lambda$ ), damit die Röntgenstrahlung an den Kristallgittern gebeugt werden kann [163]. Durch diese Entdeckung von Max von Laue im Jahre 1912 war es möglich, die Netzebenenstruktur der Kristalle zu bestimmen [163]. Zur gleichen Zeit stellte W. L. Bragg (Sohn) eine einfache Formel zur Beschreibung der Röntgenbeugung auf [164].

Bragg untersuchte die Reflexion von Röntgenlicht an einer Netzebenenchar [164]. Die Atome oder Moleküle in einem Kristallgitter werden in erster Näherung als runde Kugeln dargestellt. Jede Ebene ist in dieser Abbildung 6.4 mit einer waagerechten Linie verbunden und wird Netzebene genannt. Viele Netzebenen sind eine Netzebenenchar. Dabei ist jedes Atom bzw. Molekül genauso weit voneinander entfernt wie jede Netzebene (Abstand:  $d$ ). Das einfallende Röntgenlicht kann z.B. an einer Netzebene reflektiert werden [164]. Aus der Optik ist bekannt, dass der Einfallswinkel ( $\alpha$ ) gleich dem Ausfallswinkel ( $\beta$ ) ist ( $\alpha = \beta$ ). Bei Röntgenstrahlen ist die Absorption im Vergleich zu Licht sehr gering [164]. Dadurch ist es möglich, Röntgenstrahlen in der Medizin und in der Materialprüfung zur Durchstrahlung einzusetzen [164]. Deshalb werden alle Netzebenen (egal wie weit sie von der Röntgenquelle entfernt sind) mit der gleichen Intensität<sup>1</sup> bestrahlt. Die Röntgenstrahlen fallen parallel und monochromatisch unter einem Winkel von  $\alpha$  auf die Substanz ein. Die Wellen dringen unterschiedlich tief in das Material ein und werden an unterschiedlichen Netzebenen reflektiert. Es werden nun zwei Wellenzüge SI und SII genauer betrachtet. Die Welle SI trifft auf die erste Netzebene auf und wird reflektiert. Die Welle SII trifft auf die nächste Netzebene auf und wird reflektiert. Damit sich die reflektierten Strahlen maximal positiv überlagern, also verstärken, muss der Wegunterschied  $\Delta s$  zwischen SI und SII  $2 \cdot d$  betragen. Für jede weitere Netzebene legt die Welle eine

<sup>1</sup>Korrekt Weise hat die Intensität hier Verluste zu verzeichnen, die aber so gering sind, dass sie in dieser Betrachtung vernachlässigt werden können.

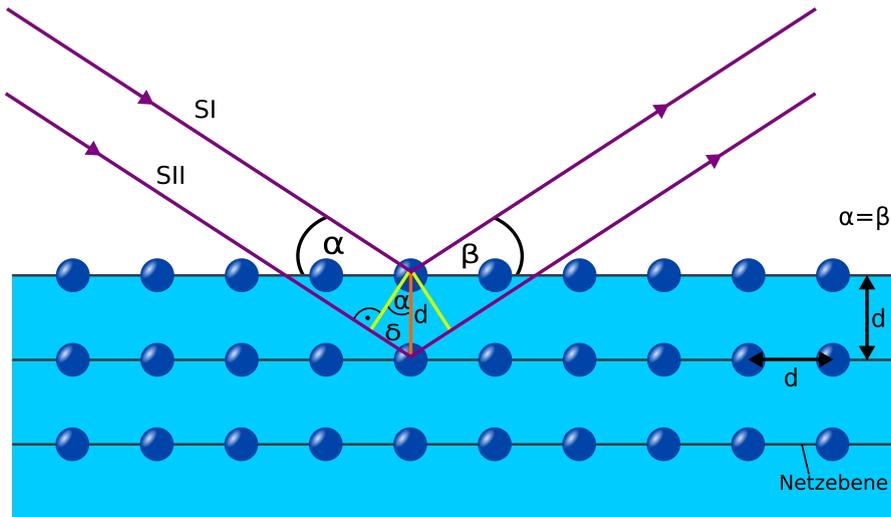


Abbildung 6.4: Schematische Darstellung des Beugungsvorgangs von Röntgenstrahlen an einer Netzebenenchar: Parallel monochromatische Röntgenstrahlung tritt auf einen Kristall. Die blauen starren Kugeln entsprechen in erster Näherung Atomen oder Molekülen, die in einem Abstand  $d$  zueinander liegen. Die untere Welle (SII) legt einen längeren Weg im Kristall zurück als die obere Welle (SI). Dadurch weist die untere Welle (SII) einen Gangunterschied  $\Delta s = 2 \cdot \delta$  auf. Über die Trigonometrie und den Zusammenhang der konstruktiven Interferenzen zweier Wellen wird  $2 \cdot d \cdot \sin\alpha = n \cdot \lambda$  mit  $n = 1, 2, 3, \dots$  erhalten.

zusätzliche Strecke  $2 \cdot \delta$  zurück. Mit Hilfe der Trigonometrie und der konstruktiven Interferenz zweier Wellen kann die grundlegende Gleichung der Röntgendiffraktometrie hergeleitet werden zu [165]:

$$2 \cdot d \cdot \sin\alpha = n \cdot \lambda; \quad \text{mit } n \in \mathbb{N} \quad (6.2)$$

In der Pulverdiffraktometrie wird  $n$  weggelassen, da die ganze Zahl  $n$  in die Indizierung (hkl) der Netzebenenchar eingebettet werden kann [164]. Bei der Messung mittels Pulverdiffraktometrie ist die Wellenlänge der Röntgenstrahlung bekannt [164]. Der Winkel eines Reflex kann gemessen werden. Daraus werden dann die  $d$ -Werte eines (unbekannten) Pulvers berechnet [164].

In dieser Arbeit wurden die (Hochtemperatur-)Röntgenpulverdiffraktometrie-, EDXRF- und die Rietveld-Auswertung zur Quantifizierung von Mirko Ziegner, IEK-2, und teilweise von Yoo Jung Sohn (IEK-1) durchgeführt.

Hauptsächlich wurden die Messungen mit einem Diffraktometer *EMPYREAN* von der Firma MALVERN PANALYTICAL GMBH durchgeführt. Der Röntgenstrahl wird aus einer Cu-LFF-Röhre mit einem Cu- $K\alpha$  Strahl, einer Beschleunigungsspannung von 40 kV und einem Emissionsstrom von 40 mA erzeugt. Die Einstellungen Zeit pro Schritt und die Schrittweite variieren bei den Messungen. Es wurde zur Parafokussierung die Bragg-Brentano-Geometrie, ein BBHD-Spiegel (Divergenz= $0,4^\circ$ ), 0,04 rad Soller-Schlitze und ein PIXcel3D-Detektor (1D-Modus; aktive Länge= $3,35^\circ$ ; 255 Kanäle) eingesetzt.

Für eine Messung ist das Diffraktometer *D8 ADVANCE* der Firma BRUKER zum Einsatz gekommen. Die verwendeten Einstellungen lauten: Parafokussierung der Bragg-Brentano-Geometrie;

Zeit pro Schritt = 5 s; Schrittweite =  $0,02^\circ$ ; Cu-LFF-Röhre (40 kV / 40 mA); feste Schlitze (Divergenz =  $1^\circ$ , Detektorschlitze = 0,2 mm);  $2,5^\circ$  Soller-Schlitze, Energiedispersierung SOL-X-Detektor.

Das Diffraktometer *D4 ENDEAVOR* (BRUKER im IEK-1) hat eine Cu-LFF-Röhre mit einer Beschleunigungsspannung von 40 kV und einem Emissionsstrom von 40 mA. Zur Parafokussierung wurde die Bragg-Brentano-Geometrie verwendet. Es wurden feste Schlitze (Divergenz= $0,3^\circ$ ); Zeit pro Schritt = 0,75 s; Schrittweite =  $0,02^\circ$ ;  $2,5^\circ$  Soller-Schlitze und ein LYNXEYE-Detektor (1D-Modus) eingesetzt.

Die qualitative Phasenzusammensetzung wurde mittels des Softwarepaketes HIGHSCORE PLUS von PANALYTICAL B.V. vorgenommen. Dabei werden die Intensitäten und Lagen der Beugungsreflexe mit einem Such- und Treffer Verfahren mit Hilfe von Einträgen aus Referenz-Datenbanken abgeglichen. Es wurden folgende Referenz-Datenbanken verwendet: *Powder Diffraction File* (PDF-2, Veröffentlicht 2004) vom INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA (ICDD) und zwei zu Röntgen-Pulver-Daten konvertierte Versionen der INORGANIC CRYSTAL STRUCTURE DATABASE (ICSD, Veröffentlicht 2015) und der CRYSTALLOGRAPHIC OPEN DATABASE (COD, Veröffentlicht 2014). Weiterhin besteht noch eine selbst verfasste Datenbank, die hauptsächlich umgewandelte Kristallstrukturen aus der ICSD enthält [166].

Mit der Rietveld-Methode können Gitterparameter für verschiedene Materialien bestimmt werden. Diese ermittelten Gitterparameter und Phasenanteile werden dann über eine Rietveld-Verfeinerung mit der Profil-Analyse-Software TOPAS von BRUKER AXS (unter Verwendung von Kristallstrukturen aus der *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD)) bestimmt [166].

Bei der Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie-Messung können die Strukturumwandlungen, Phasenübergänge und chemischen Reaktionen zeit- und temperaturabhängig untersucht werden. Dabei können die Untersuchungen direkt beobachtet werden.

#### 6.1.4 Rasterelektronenmikroskop (REM)

Ein Rasterelektronenmikroskop (REM, engl. *scanning electron microscope* (SEM)) wird zur Bild-erzeugung verwendet, um die Morphologie der Oberfläche zu untersuchen. Bei diesem Verfahren werden in dieser Arbeit Abbildungen von präparierten Oberflächen aufgenommen, die ortsaufgelöst sind und über eine Helligkeitsskala dargestellt werden.

Ein Elektronenmikroskop kann im Hoch-, Ultrahochvakuum und/oder teilweise bei variablem Druck Proben untersuchen, um die Kontamination von Restgas gering zu halten [167]. Ein Bild wird erzeugt, indem beschleunigte Elektronen die Elektronen in der Probe anregen. Dabei entstehen Sekundärelektronen und Rückstreuelektronen, die über verschiedene Detektoren gemessen werden. Die beschleunigten Elektronen bewegen sich durch verschiedene elektrostatische und magnetische Linsensysteme, um die Oberfläche der Probe abzubilden. Somit bleibt die örtliche Information der Oberfläche bzw. des Bildes erhalten. Die Probe wird mittels Elektronenstrahl gerastert und die Sekundärelektronen in verschiedenen Detektoren analysiert.

Bei den Messungen für diese Arbeit ist von der Firma ZEISS das Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop *Merlin* zum Einsatz gekommen. *Merlin* ist zum einen mit einem EDX-System (*X-Max* 80 mm<sup>2</sup>) der Firma OXFORD INSTRUMENTS und der zugehörigen Software *Aztec* ausgestattet. Zum anderen basiert *Merlin* auf der *Gemini II Säule* (*GeminiSEM 450*). Dieses System hat eine Beschleunigungsspannung von 0,02 bis 30 kV, einen Son-

denstrom von 3 pA bis 40 nA, eine Bildauflösung von bis zu 32.000 x 24.000 Pixel, eine Vergrößerung von 12 bis 2.000.000, Inlens-Sekundärelektronendetektor, Everhart-Thornley-Sekundärelektronendetektor und einen hocheffizienten VPSE-Detektor [168].

Ein System zur Energiedispersiven Röntgenspektroskopie (in engl. kurz EDX) ist an ein REM angeschlossen und misst die Röntgenstrahlung aus der Probe. Die Röntgenstrahlung bzw. die Energie des angeregten Elektrons hängt von dem Material der untersuchten Probe ab. Das EDX-System kann die Elemente in einer Probe bestimmen [169]. Weitere Informationen zu EDX und REM befinden sich bei [169, 170, 171, 172].

Mit den REM- und EDX-Messungen wurde untersucht, wie tief die Carbonatschmelze in die Keramik eingedrungen ist, hat die Keramik mit der Carbonatschmelze reagiert, falls die Materialien miteinander reagiert haben, welche Materialien sind dann wo entstanden. Alle REM- und EDX-Messungen in dieser Arbeit wurden von Dr. Daniel Grüner und Dr. Egbert Wessel durchgeführt.

### 6.1.5 Thermochemische Modellierung

FactSage ist eine thermochemische Software [173] mit verschiedenen Datenbanken, um thermodynamische Simulationen verschiedenster Art durchzuführen. FactSage besteht seit 2001 aus zwei in der Wissenschaft bekannten Softwarepaketen im Bereich der Thermochemie, nämlich  $F^*A^*C^*T$  (engl. *Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics*) und *ChemSage* (früher: SOLGASMIX) [173]. Weitere Informationen zur Software- und Datenbankentwicklung ist ausführlich bei Bale et al. im Jahre 2002 [173] und 2016 [174] zu finden.

FactSage besteht aus zwei verschiedenen thermochemischen Datenbankkategorien, nämlich aus einer Komponenten-Datenbank (reine Substanzen) und einer Lösungs-Datenbank [173]. Diese Datenbanken enthalten thermodynamische Informationen wie z.B. die Gibbs-Funktion für alle Phasen (stöchiometrische Verbindungen und Lösungsphasen) für das jeweilige, zu untersuchende System. Beide Datenbankkategorien werden in dieser Arbeit verwendet. Bei beiden Ansätzen können verschiedene Datenbanken, wie z.B. FactPS, FToxid und FTsalt sowie eigene Datenbanken ausgewählt werden.

Diese Software hat sechs unterschiedliche Berechnungsmodule<sup>2</sup>, nämlich Reaction, Predom, EpH, Equilib, Phase Diagram und OptiSage. In dieser Arbeit wurden nur die Module Equilib und Phase Diagram verwendet und werden im Folgenden kurz erläutert<sup>3</sup>:

Das **Equilib**-Modul berechnet das thermodynamische Gleichgewicht in einem System basierend auf dem Minimum der Gibbs-Energie in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und Zusammensetzung. Somit kann der Anwender Bedingungen für mehrere Phasen bzw. mehrkomponenten-Gleichgewichte basierend auf dem ChemApp-Algorithmus errechnen [174], [175].

Das Modul **Phase Diagram** ist ein verallgemeinertes Modul, das ein- und mehrkomponentige Phasendiagramme (also graphische Phasengleichgewichte in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und Zusammensetzung), auch ausschnittsweise, ausrechnen, darstellen und bearbeiten kann.

<sup>2</sup>Da es die Software nur in Englisch gibt, werden hier auch die englischen Begriffe verwendet.

<sup>3</sup>Im Folgenden wird nur aus der Literatur Bale et al. (2002) [173] zitiert. Bei Hinzuziehen anderer Literaturquellen wurde dies entsprechend angegeben.

Das Modul Equilib wird für die Simulation von Partialdrücken im Gleichgewicht eingesetzt. Dabei wird das Gleichgewicht zwischen den kondensierten Phasen und der Gasphase für die Carbonatschmelze bestimmt. Das Modul Phase Diagram wird für die Darstellung und begleitende Berechnung von binären und ternären Phasendiagrammen eingesetzt. Alle Berechnungen wurden mit FactSage-Version 6.4 und den Datenbanken FTSalt und FactPS durchgeführt, wenn nichts anderes angegeben ist.

## 6.2 Materialien und Probenpräparation

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Keramikmembranen mit Carbonatschmelze getränkt. Diese Proben bzw. Membranen wurden für die späteren Rasterelektronenmikroskop-Untersuchungen präpariert. Die Proben für die REM-Untersuchungen wurde von Herrn Gutzeit und Herrn Bartsch (IEK-2) präpariert.

### 6.2.1 Herstellung der Sauerstoff-Ionenleiter-Tabletten

Für die Porositätsbestimmung wurden  $\sim 3$  g CGO (des Lieferanten CERAMIC POWDER TECHNOLOGY (CERPOTECH)) bzw. CSO (des Lieferanten FUEL CELL & ELECTROCHEMICAL MATERIALS (KCERACELL)) eingewogen. Dafür wurde das Presswerkzeug (der Firma MSSCIENTIFIC CHROMATOGRAPHIE HANDEL GMBH) mit dem Durchmesser von 20 mm verwendet und einer manuellen 2-Säulen Laborpresse (der Firma P/O/WEBER) mit einer Kraft von mindestens 25 bis 26,5 kN, mind. 1,5 min Pressdauer und einer Höhe von 3 – 4 mm gepresst.

Für die Auslagerungsexperimente mit und ohne Verunreinigung wurden Tabletten mit  $1,0 \pm 0,5$  g CGO bzw. CSO eingewogen. Das Presswerkzeug hatte einem Durchmesser von 8 mm. Die Tabletten wurden mit einer Kraft von 15 kN und mindestens 90 s Pressdauer gepresst.

### 6.2.2 Herstellung der getränkten Membran

Zur Herstellung einer mit Carbonatschmelze infiltrierten Membran wurde das Sauerstoff-Ionenleiter Pulver (CGO/CSO) mit ca. 3 g eingewogen. Die Tabletten wurde mittels eines Presswerkzeugs (20 mm Durchmesser) der Firma MSSCIENTIFIC CHROMATOGRAPHIE HANDEL GMBH und der Presse PW 10GS der Firma P/O/WEBER mit  $> 5$  kN, mind. 1,5 min Pressdauer mit einer Höhe von ca. 3,2 mm gepresst. Die Pulver-Tabletten wurden bei  $1100^\circ\text{C}$  für CGO bzw.  $1200^\circ\text{C}$  für CSO an Luft für 5 h in dem Ofen der Firma GERO HOCHTEMPERATUROFEN GMBH oder dem *HTF 1700* der Firma CARBOLITE gesintert. Es wurden ca. 600 mg des Eutektikums  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (des Lieferanten ACROS ORGANICS; Reinheit: 99,999%; Metallspurenanalyse, reinst bzw. ALFA AESAR; Reihheit: 99,998%; Metallanalyse ohne Ca (Ca  $< 20$  ppm)) und  $\text{CaCO}_3$  (des Lieferanten ACROS ORGANICS; Reinheit: 99,999%; Metallspurenanalyse) im Handschuhkasten eingewogen und in ein Keramik Schiffchen gegeben. Auf das verteilte Carbonatpulver im Schiffchen wurde die gesinterte Tablette gelegt und in einem Kammerofen für 1 h auf  $700^\circ\text{C}$  unter  $\text{CO}_2$  infiltriert. An der nun fertigen Membran können noch die Reste der Carbonatschmelze abgeschliffen werden.

### 6.2.3 Probenpräparation für die Oberflächenmorphologie

Damit die Proben im Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht werden können, müssen diese vorher in Epoxidharz eingebettet werden. Dazu wurde als Kaltbettmittel Epoxidharz und -härtter der Firma CLOEREN TECHNOLOGY GMBH verwendet. Dieser Schritt wird durch-

geführt, damit sich die Anwenderfreundlichkeit für das nachfolgende Schleifen und Polieren erhöht. Die entstehenden Gasblasen aus dem Harz können durch eine Vakuumvorrichtung entfernt werden (Vakuuminfiltrationseinheit). Danach härtet der Epoxidharz für etwa zwei Tage aus.

Die meisten Proben wurden durch den Einsatz von Schleifpapier mit verschiedenen Korngrößen wasserfrei geschliffen. Nach dem Schleifen wurde ein Großteil der Proben unkonventionell (wasserarm) poliert, da das  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  durch eine konventionelle (wasserreiche) Präparation ausgewaschen wurde. Dadurch war die Probe schnell unter dem Niveau des Epoxidharzes. Bei der weiteren unkonventionellen Präparation wurde mit Diamantpulver poliert. Die eingefassten Proben dieser Arbeit wurden intern von Herrn Gutzeit und Herrn Bartsch (IEK-2) präpariert.

### 6.2.4 Herstellung des Katalysator

Der Katalysator 86 Gew.-%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /14 Gew.-%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  wurde von einer Kollegin Alexandra Heymann [176] mittels Pechini-Synthese als Pulver bereitgestellt. Sie hat sich an die Synthesevorschrift von Désirée van Holt gehalten [9]. Bei der Pechini-Synthese werden Eisen- und Chromnitrate in 80 °C warmem Wasser in einem Glaszylinder gelöst. Nach der Zugabe von Zitronensäure wurde bei 100 °C 1 h lang gerührt. Anschließend ist Ethylenglykol hinzu gekommen und es wurde eine Nacht bei 200 °C rührend geheizt. Danach wurde die Mischung in einem Platintiegel umgefüllt und bei 450 °C für 5 h kalziniert. Genaueres zu der Herstellung und Überlegungen dieses Katalysators ist in den Doktorarbeiten von Désirée van Holt [9] bzw. Emanuel M.H. Forster [17] zu finden. Das Pulver wurde mittels Ethanol Aufschlammung (mörsern und abdampfen von Ethanol) zu Granulat agglomeriert.

Der Katalysator sollte nach der Präparation in der  $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$  Phase vorliegen. Diese Korundphase wird durch den Wassergas-Shift im Membranreaktor zur Spinellphase umgewandelt, wenn der Sauerstoffpartialdruck richtig eingestellt ist. Die Messung wurde, während sich die Probe ändert, durchgeführt (in situ reduziert).

## 6.3 Versuchsaufbauten und -durchführungen

Im Folgenden werden die verwendeten Versuchsaufbauten genauer erläutert. Die Mehrheit der Versuche waren Stabilitätsmessungen in einem so genannten 4-Rohr-Ofen und Untersuchungen zum Eindringverhalten in einem Erhitzungsmikroskop. Weiterhin wurde eine Dualgas-Stabilitätsmessung durchgeführt.

### 6.3.1 4-Rohr Ofen

Bei der Stabilitätsmessung werden die Einflüsse der chemischen Zusammensetzung bezüglich der Zeit, der Temperatur und der Gasatmosphäre auf die Phasenbeständigkeit und auf die Mikrostruktur der Carbonat-Keramik Membran untersucht [177].

In Abbildung 6.5 ist der komplette schematische Versuchsaufbau zu erkennen. An dieses Experiment sind  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$  und  $\text{CO}_2$  als Gase angeschlossen. Die Gasflüsse wurden über einen sechs-Kanal Flow Computer (WESTPHAL (Mess- und Regeltechnik), WMR 4008) mit den Massenflussregler 5850 von der Firma BROOKS angesteuert (die weißen kleinen Kästen an den Gasen, siehe Abbildung 6.5). Das Gasgemisch (z.B. aus  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ) fließt in einen Rundkolben, der mit destilliertem Wasser befüllt ist. Das destillierte Wasser wird erhitzt und zum Sieden

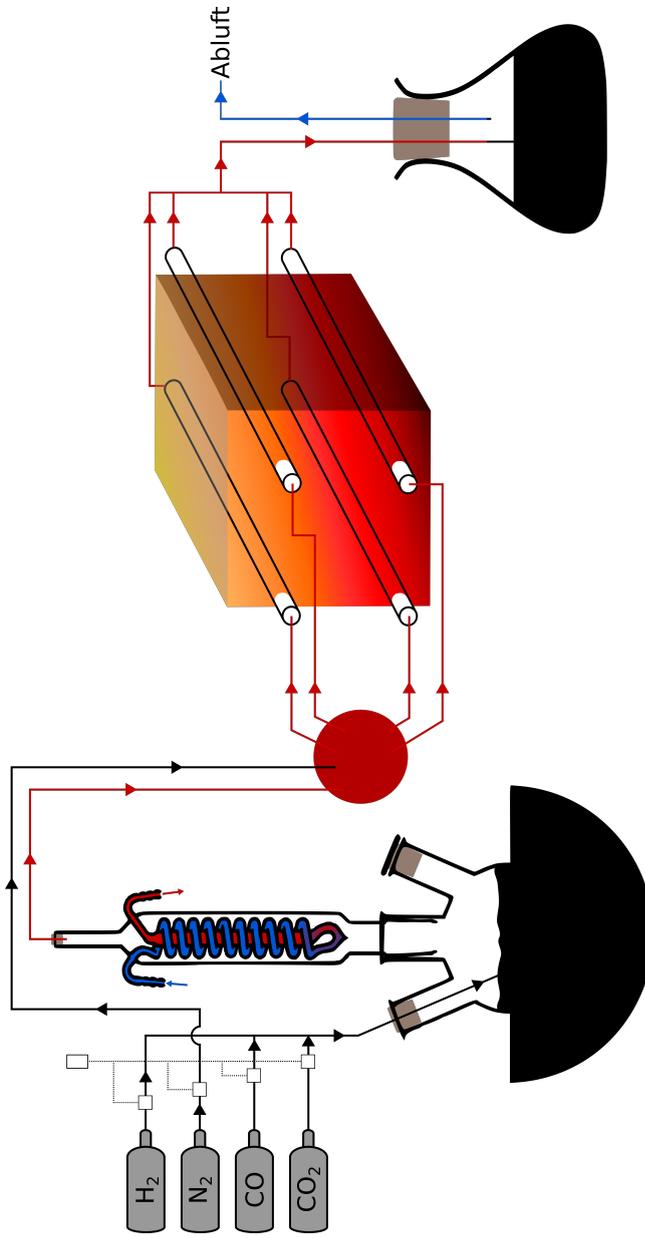


Abbildung 6.5: Schematischer Versuchsaufbau des sauberen Auslagerungsversuchs: An der Anlage sind folgende Gase angeschlossen:  $H_2$ ,  $CO$ ,  $N_2$  und  $CO_2$ . Das gewählte Gasgemisch fließt in einen Rundkolben, der mit kochendem Destilliertem Wasser gefüllt ist. Über die Rückflusskühlapparatur wird bestimmt, wie viel Wasserdampf das Gas aufnimmt. Danach fließt das Gasgemisch in beheizte Aluminiumoxidröhren, die in einem Ofen liegen. In diesen Röhren liegen die zu auslagernden Proben, die mit dem Gasgemisch reagieren. Danach werden die Abgase in Wasser gewaschen und in die Abluft überführt. Nach dem Experiment werden die Röhren mit einer erhöhten  $N_2$  Durchflussrate gespült, um diese trocken zu pusten.

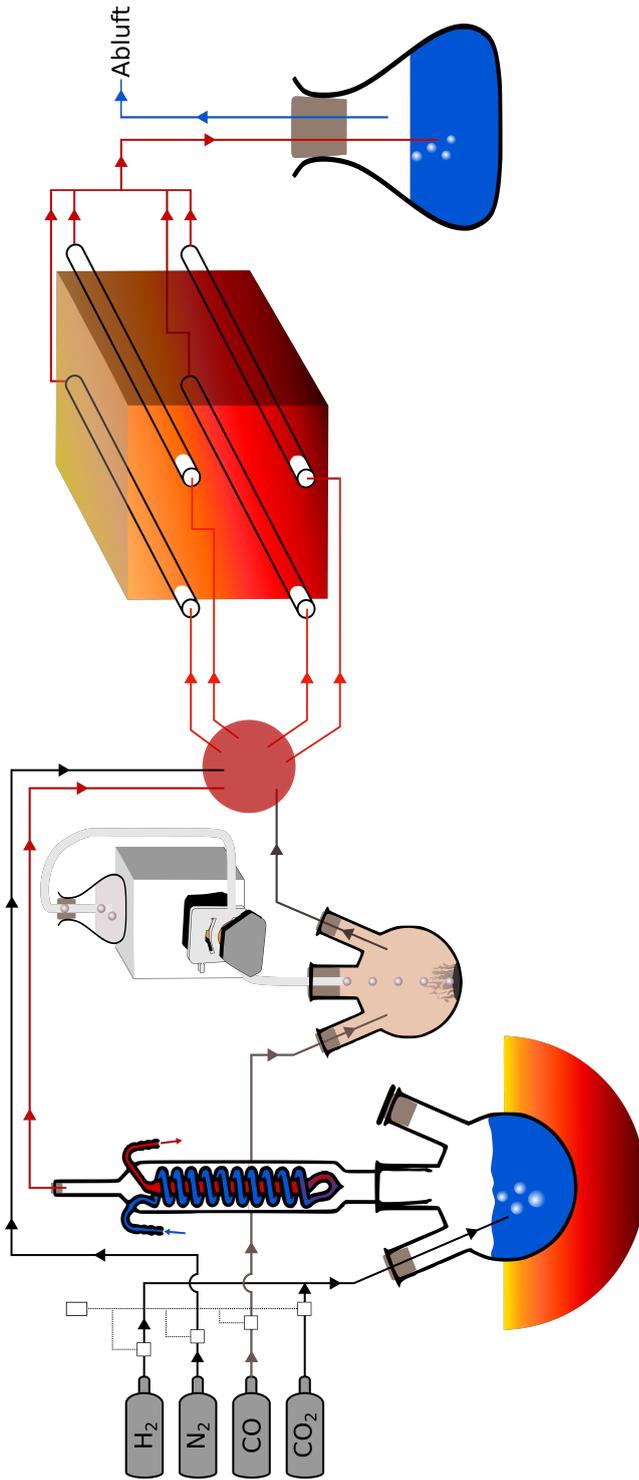


Abbildung 6.6: Schematischer Versuchsaufbau des verunreinigten Auslagerungsversuchs: Diese Anlage unterscheidet sich von der in Abbildung 6.5 hauptsächlich in dem Mittelteil zwischen Rückflusskühlapparat und Ofen. Hier wird  $H_2S$  durch  $FeS$  und verdünnter  $HCl$ -Lösung produziert. Dies geschieht durch eine einstellbare Pumpe, die die  $HCl$ -Lösung in einem Rundkolben tropft. In dem Rundkolben wurden vorher eine kleine Menge  $FeS$  gegeben. Der Kolben wird mit  $CO$  gespült, damit  $CO$  und das produzierte  $H_2S$  in die Mischkugel (roter Punkt) gelangt. Dort trifft das  $CO$  mit dem  $H_2S$  auf weitere verwendete Gase und mischen sich. Danach fließt das Gasgemisch wieder durch die beheizten Aluminiumoxidröhren. Jetzt tritt das Gas ein wie bei dem Auslagerungsversuch ohne Verunreinigung (siehe Abbildung 6.5).

gebracht. Danach fließen die Gase in den Rückflusskühler. Dort kann der Wasserdampfanteil der Gase durch Regulieren der Temperatur im Gegenlaufkühler eingestellt werden. Dadurch werden die Gase mit Wasserdampf befeuchtet und durch die Mischungskugel (siehe großer roten Punkt) geleitet. Das hergestellte Synthesegas wird in vier Aluminiumoxidröhren ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) von FRIATEC mit der Bezeichnung DEGUSSIT AL23 und den Maßen 55 mm Außendurchmesser, 47 mm Innendurchmesser und einer Länge von 1800 mm eingeleitet. Die Röhren können unabhängig voneinander bis zu  $1200^\circ\text{C}$  aufgeheizt werden und liegen in einem Ofen der Firma PRÜFER. Nachdem die Gase mit den Proben reagiert haben und die Röhren passiert haben, werden die Abgase in Wasser gewaschen und der Abluft übergeben. Die Anlage wurde unter Atmosphärendruck betrieben. Um nach dem Auslagerungsversuch die Röhren zu spülen wird eine hohe Durchflussrate von  $\text{N}_2$  eingestellt.

Im späteren Verlauf dieser Arbeit wurden Auslagerungsversuche mit einer Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ) Verunreinigung durchgeführt.  $\text{H}_2\text{S}$  wurde über folgende Reaktionsgleichung hergestellt:



Die Edukte waren FeS und HCl. FeS wurde in einem Rundkolben vorgelegt und über eine Pumpe wurde verdünnte HCl-Lösung in den Rundkolben gegeben. Dieser Rundkolben mit Pumpe wurde zwischen dem CO-Anschluss und dem Ofen angebracht, für eine bessere und detailliertere Übersicht siehe Abbildung 6.6. Der Rundkolben wird mit CO gespült, um das produzierte  $\text{H}_2\text{S}$  aus dem Rundkolben weiter zu transportieren. Danach werden diese beiden Gase mit den weiteren eingestellten Gasen gemischt, siehe großer roter Punkt in Abbildung 6.6. Ab hier verläuft der Versuch genauso ab wie vorher ohne Verunreinigung (Abbildung 6.5).

Ein Vierrohrföfen wird verwendet, um unterschiedliche Arten von Proben bei verschiedenen Temperaturen und vielfältigen Gasatmosphären auszulagern. Die Kristallstruktur der untersuchten Proben wurde vor und nach der Auslagerung mittels Röntgendiffraktometrie bestimmt (siehe Kapitel 6.1.3). Dadurch können Rückschlüsse gezogen werden, ob das untersuchte Material mit der verwendeten Gasatmosphäre reagiert hat und wenn, wie stark diese mit einander reagiert haben.

Für die Stabilitätsexperimente bzw. Auslagerungsversuche wurden fünf verschiedene Gaszusammensetzungen ausgewählt. Dabei wurde sich in dieser Arbeit hauptsächlich mit kohlestämmigen Gasen beschäftigt. Im Allgemeinen beträgt das  $\text{H}_2$ :CO-Verhältnis bei einer Kohlevergasung ca. 0,5. Dieses Verhältnis steigt bei einer Partialoxidation von schwerem Heizöl auf über ca. 1 und bei einer Dampfpreformierung von Erdgas,  $\text{CH}_4$  auf sogar 3 an [178]. Bei der Kohlevergasung entstehen verschiedene Gaszusammensetzungen, diese sind unter anderem von der Kohle und von der Verfahrenstechnik des Kraftwerkes abhängig.

Für die Wahl der Gaszusammensetzungen wurden drei Verfahren betrachtet, nämlich die Synthese von  $\text{H}_2$  aus kohlestämmigem Synthesegas („Wasserstoffherzeugung“), die Synthese von  $\text{CH}_4$  aus Kohlegas („Methanproduktion“) aus einer Doktorarbeit von Emanuel Forster [17] und zum Vergleich die „Partielle Oxidation von Methan“ zur Synthesegasherzeugung.

Bei der „Wasserstoffherzeugung“ wurden folgenden Zusammensetzungen verwendet:

$$\text{Feed (Zufuhr gas):} \quad 51 \text{ mol\% } H_2O + 15 \text{ mol\% } H_2 + 34 \text{ mol\% } CO \quad (6.4)$$

$$\text{Retentat:} \quad 25 \text{ mol\% } H_2O + 73 \text{ mol\% } H_2 + 2 \text{ mol\% } CO_2 \quad (6.5)$$

$$\text{Sweep (Spülgas):} \quad 100 \text{ mol\% } H_2O \quad (6.6)$$

$$\text{Permeat:} \quad 77 \text{ mol\% } H_2O + 23 \text{ mol\% } CO_2 \quad (6.7)$$

mit einem Sauerstoff-Partialdruck von  $10^{-25}$  bar (berechnet mit FactSage) in dem Gasgemisch von Reaktion 6.4. Bei Emanuel Forster [17] wurde für die Kohlevergasung das Verhältnis von  $H_2$  zu  $CO$  bei 0,5 anvisiert. Dadurch wurde für den Feed grob 15 mol%  $H_2$  und 34 mol%  $CO$  angenommen. In seiner Arbeit wurde das  $H_2$  mittels einer Membran separiert. Dabei werden aufgrund der WGS-Reaktion (siehe Kapitel 4.1.2) auch 34 mol%  $H_2O$  verwendet.

Verfahrenstechnisch funktioniert dies nicht ideal, da nicht nur das  $H_2$  nach der Membran herausgeholt werden muss, sondern auch im Prozess die Gase durch die Membran gedrückt werden müssen. Deswegen wurden 51 mol%  $H_2O$  verwendet, also das 1,5 fache des theoretisch für die Reaktion benötigten.

Beim Retentat wird im Gegensatz zu E. Forster in dieser Arbeit  $CO_2$  separiert. Da theoretisch gesehen von den 51 mol%  $H_2O$  nur 34 mol% mit dem  $CO$  reagieren, bleiben 17 mol%  $H_2O$  über. Aus dieser Reaktion entstehen auch zusätzlich 34 mol%  $H_2$ , sodass die 15 mol%  $H_2$  zu 49 mol%  $H_2$  ansteigen. Da dieser Prozess aber nicht ganz umgesetzt wird, wurden 2 mol%  $CO_2$  angenommen. Das Verhältnis 17 mol%  $H_2O$  zu 49 mol%  $CO$  wurde mit den 2 mol%  $CO_2$  zu 100 mol% normiert.

Als Spülgas (Sweep) für diese Membran wurden 100 mol%  $H_2O$  angenommen. Das Permeat wurde über die maximale  $CO_2$ -Konzentration aus dem Feed- und Retentat-Gleichgewicht mittels FactSage-Berechnung (Datenbank: FactPS) bestimmt. Bei der Kalkulation wurde das arithmetische Mittel über dem Verhältnis von  $H_2O:CO_2$  für 600 °C und 700 °C bestimmt. Dieses Verhältnis wurde dann für  $H_2O$  und  $CO_2$  berechnet und normiert. Bei der Simulation wurden die höchsten Aktivitäten betrachtet. Die Aktivitäten, die als Produkt entstehen würden, wurden nicht bewertet.

Für die „Methanproduktion“:

$$\text{Feed:} \quad 31 \text{ mol\% } H_2O + 21 \text{ mol\% } H_2 + 48 \text{ mol\% } CO \quad (6.8)$$

$$\text{Retentat:} \quad 2 \text{ mol\% } H_2O + 72 \text{ mol\% } H_2 + 24 \text{ mol\% } CO + 2 \text{ mol\% } CO_2 \quad (6.9)$$

$$\text{Sweep:} \quad 100 \text{ mol\% } H_2O \quad (6.10)$$

$$\text{Permeat:} \quad 80 \text{ mol\% } H_2O + 20 \text{ mol\% } CO_2 \quad (6.11)$$

mit einem Sauerstoff-Partialdruck von  $10^{-25}$  bar (berechnet mit FactSage) in dem Gasgemisch von Reaktion 6.8. Bei der Methanproduktion geht es um die Herstellung von Methan. Hier wurde das gleiche Verhältnis von  $CO$  zu  $H_2$  wie bei E. Forster für den Feed angenommen. Da in diesem Fall weniger  $CO_2$  entsteht und  $CO$  übrig bleiben soll, soll auch weniger  $H_2O$  hinzu gegeben werden. Weiterhin wurde überlegt, wie viel Wasserdampf im Feed dazugegeben werden sollte, damit im Retentat das Verhältnis von 3:1 für  $H_2$  zu  $CO$  entstehen würde. Da der Wasserdampf und das  $CO_2$  im Retentat nicht ganz umgesetzt werden, werden somit für beide Gase jeweils 2 mol% angenommen. Dadurch konnte über das  $H_2:CO$ -Verhältnis die Zusammensetzung

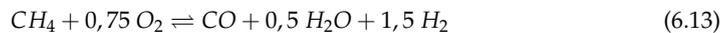
zung für  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}$  ermittelt werden. Danach wurde aus den möglichen Rückrechnungen und dem gleichen Verhältnis von  $\text{H}_2:\text{CO}$  von E. Forster die Feed Zusammensetzung bestimmt.

Bei dieser Möglichkeit wurde der gleiche Sweep wie bei der Wasserstofferzeugung angenommen. Das Permeat wurde wie bei der „Wasserstofferzeugung“ mit FactSage (Datenbank: FactPS, Version 7.3) berechnet. Bei diesem Fall unterscheidet sich nur die FactSage Version und das hier nur das Feed-Gleichgewicht betrachtet wurde.

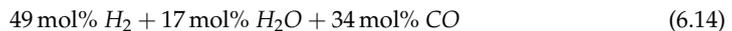
Bei der „Partiellen Oxidation von Methan“ gilt folgende allgemeine ideale Reaktionsgleichung [179]:



Diese Reaktion läuft nie ideal ab. Im System kommt vermutlich noch Wasser und Sauerstoff dazu. Deswegen wurde für die weiteren Überlegungen bezüglich einer zusätzlichen Gaszusammensetzung folgende Reaktion festgelegt:



Dieses Produkt (rechte Seite) wurde als Grundlage für eine weitere Gaszusammensetzung verwendet. Diese Zusammensetzung wurde auf 100 mol% normiert:



Bei der Partiellen Oxidation von Methan wird meist aus Erdgas reines  $\text{H}_2$  erzeugt. Diese Gaszusammensetzung wurde hier nur zum Vergleich verwendet.

Das Spülgas (Sweep) von der Wasserstofferzeugung und der Methanproduktion enthält 100 mol%  $\text{H}_2\text{O}$ . Da aber  $\text{CO}_2$  aus der Membran separiert wird, wird hier ein wenig  $\text{CO}_2$  dazu gegeben. Es wurde die Zusammensetzung 98 mol%  $\text{H}_2\text{O}$  und 2 mol%  $\text{CO}_2$  ausgewählt. Dadurch wird das Gas direkt am Anfang der Membran beim Sweepingang betrachtet.

Alle verwendeten Gaszusammensetzungen für die Stabilitätstests sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Dort sind auch die zugehörigen Gleichgewichtsanteile bei  $700^\circ\text{C}$ , die mit FactSage und der Datenbank FactPS berechnet wurden, dargestellt.

### 6.3.2 Erhitzungsmikroskopie

Mit Hilfe eines Erhitzungsmikroskops kann unter anderem das Eindringverhalten bestimmt werden. Dieses gibt Auskunft darüber, wie gut ein Material, welches bei hohen Temperaturen flüssig wird (z.B. die Carbonatschmelze), in einem temperaturstabilen Material (wie z.B. die Keramik) eindringt.

In Abbildung 6.7 ist der schematische Versuchsaufbau des Erhitzungsmikroskops zu sehen. Die Probe wird auf ein abgeschnittenes Schiffchen als Probenhalter gelegt und in das Innere des Korundrohres hineingeschoben, wie in Abbildung 6.8 im Querschnitt zu sehen ist. Es gibt zwei Pt/Rh-Thermoelemente, nämlich einen Master- und einen Slave-Regler. Das eingestellte Temperaturprogramm wird nur vom Master-Regler ausgeführt. Das Korundrohr wird über ein SiC-Heizelement, das um den Mittelteil des Korundrohrs liegt, geheizt.

Bevor der Ofen angeschaltet wird, wird mittels LED-Lichtquelle die CCD-Kamera justiert. Danach wird der Ofen mit einem Sicherheitsglas verschlossen. In einigen wenigen Messungen wurde zwischen CCD-Kamera und dem gerade eingebauten Sicherheitsglas ein gekühlter Pol-

Tabelle 6.1: Die verwendeten Gaszusammensetzungen für die Stabilitäts- bzw. Auslagerungsversuche: Es wurden hauptsächlich kohlestämmige Gase (I, II, III, V) verwendet. Der Fokus wurde auf die Wasserstoffherzeugung und Methanproduktion gelegt. Die Partielle Oxidation von Methan wurde zum Vergleich für ein weit verbreitetes Synthesegas ausgewählt. Neben dem Mischungsanteil wurde auch der Gleichgewichtsanteil bei 700 °C angegeben, der mittels FactSage und der Datenbank FactPS berechnet worden ist.

Nummer	Bezeichnung	Gas	Mischung [Vol.-%]	Gleichgewicht [Vol.-%]
I	Feed, CH <sub>4</sub> (Methanproduktion)	H <sub>2</sub>	21	37,1
		CO	48	29,6
		CO <sub>2</sub>		18,4
		H <sub>2</sub> O	31	14,1
		CH <sub>4</sub>		0,8
		O <sub>2</sub>		$2 \cdot 10^{-22}$
II	Retentat, CH <sub>4</sub> (Methanproduktion)	H <sub>2</sub>	72	63,9
		CO	24	19,6
		CO <sub>2</sub>	2	3,5
		H <sub>2</sub> O	2	7,0
		CH <sub>4</sub>		6,0
		O <sub>2</sub>		$2 \cdot 10^{-23}$
III	Sweep (H <sub>2</sub> -Erzeugung, CH <sub>4</sub> -Produktion)	CO <sub>2</sub>	2	2
		H <sub>2</sub> O	98	98
		O <sub>2</sub>		$7 \cdot 10^{-8}$
IV	Partielle Oxidation von Methan	H <sub>2</sub>	49	52,7
		CO	34	24,4
		CO <sub>2</sub>		8,8
		H <sub>2</sub> O	17	11,6
		CH <sub>4</sub>		2,5
		O <sub>2</sub>		$7 \cdot 10^{-23}$
V	Feed, H <sub>2</sub> (Wasserstoffherzeugung)	H <sub>2</sub>	15	34,5
		CO	34	13,8
		CO <sub>2</sub>		20,2
		H <sub>2</sub> O	51	31,1
		CH <sub>4</sub>		0,1
		O <sub>2</sub>		$1 \cdot 10^{-21}$

und Infrarotfilter eingebaut. Dieser Filter dient dazu, die CCD-Kamera vor Wärmestrahlung zu schützen. Da der Ofen aber nicht sehr hoch geheizt wird, kann bei den Messungen in dieser Arbeit dieser Filter vernachlässigt werden.

Die CCD-Kamera ist an einem Rechner angeschlossen und wird wie der Ofen mittels LABVIEW-Programm (Versuchssteuerung ohne Bildaufnahme ohne WMR.vi) angesteuert. Diese Steuerungssoftware ist eine Eigenentwicklung des IEK-2. Die Heizung wurde direkt über den Ofen statt über die LABVIEW-Software angesteuert. Deswegen wurde das Programm nur zur

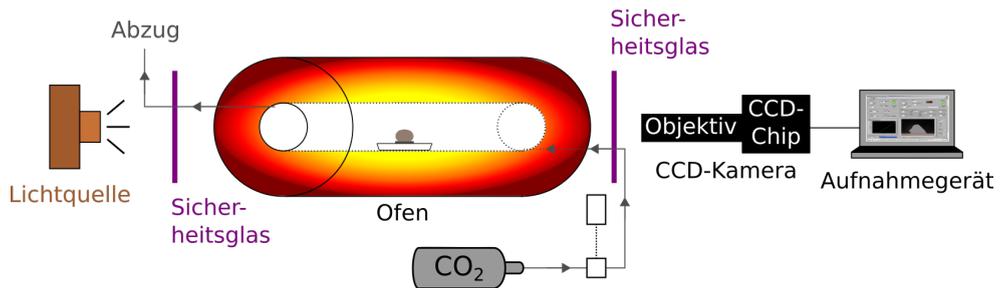


Abbildung 6.7: Schematischer Versuchsaufbau des Erhitzungsmikroskops: Links ist eine LED-Lampe als Lichtquelle zu sehen, um Probe und Kamera zu justieren. Der Ofen hat vorne und hinten ein Sicherheitsglas, damit das Licht der LED-Lampe auf die CCD-Kamera treffen kann. Bei den Messungen reicht das Eigenleuchten der Probe aus, welches mit einer CCD-Kamera aufgenommen wird. Die Kamera ist mit dem Computer verbunden. Kamera und Ofen können mittels der LABVIEW-Steuerung angesprochen werden. Der Probeninnenraum des Ofens wird mit  $\text{CO}_2$  durchströmt.

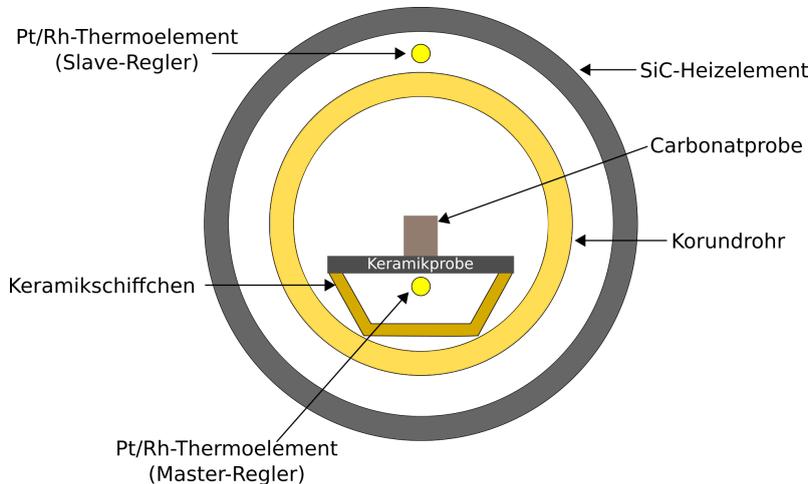


Abbildung 6.8: Schematischer Querschnitt des Ofens im Erhitzungsmikroskop: Das SiC-Heizelement liegt in der Mitte um das Korundrohr zu heizen. Dort wird die Probe auf einem abgeschnittenen Keramikschiffchen hineingeschoben. In diesem Erhitzungsmikroskop befinden sich zwei Pt/Rh-Thermoelemente. Der Slave-Regler ist zwischen dem Korundrohr und dem SiC-Heizelement zu finden. Der Master-Regler ist im Probenraum also im Korundrohr aufzufinden. Die Ofensteuerung ist so eingestellt, dass nur der Master-Regler führt.

Aufnahme der CCD-Kamera Bilder verwendet. Bei fast allen Messungen ist das blaue LED-Licht ausgeschaltet, da das Eigenleuchten der Probe ausreichend für die CCD-Kamera ist. Die Probenkammer wurde mit  $\text{CO}_2$ -Gas geflutet, um eine Zersetzung der Carbonate zu vermeiden. Wenn die Probe im Ofen und das Sicherheitsglas angebracht ist, wird der Ofen angestellt. Die Probe wird aufgeheizt, bis das Carbonat aufgeschmolzen ist. Dabei bleibt die Keramiktablette bei der angelegten Temperatur stabil und die Carbonatschmelze wird immer weicher, solange bis die Carbonatschmelze flüssig wird.

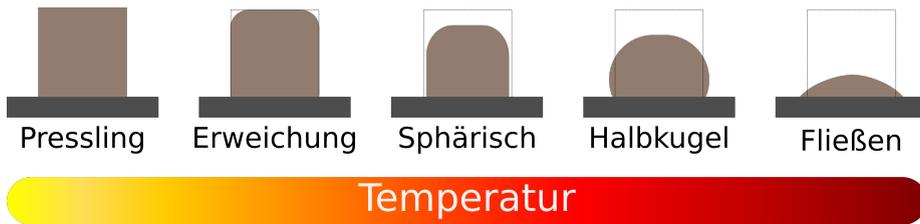


Abbildung 6.9: Charakteristisches Verformungsverhalten abhängig von der Temperatur: Das dunkel graue Rechteck entspricht in dieser Arbeit der gesinterten Keramik Tablette und der bräunliche Teil ist die Carbonatschmelze. Der Temperaturanstieg führt zu einer Verformung des zu untersuchenden Materials. Aus dem Carbonatschmelz-Pressling mit harten Kanten wird bei steigender Temperatur runde Kanten und später eine Sphäre. Es gibt verschiedene Erklärungen, was mit der Carbonatschmelze passieren kann. Zum Beispiel kann eine Halbkugel entstehen, die Probe fängt an zu fließen oder siehe Abbildung 6.10. Dieses unterschiedliche Verhalten der Carbonatschmelze hängt von den Eigenschaften der Keramik ab. Die Idee zur dieser Grafik stammt aus [180, 181, 182, 183, 184].



Abbildung 6.10: Charakteristisches Eindringverhalten: In dieser Arbeit entspricht das dunkle Rechteck der Keramiktablette und das braune Material der Carbonatschmelze. Es gibt mehrere Erklärungen wie sich die Carbonatschmelze gegenüber der Keramik verhält. Es gibt folgende Möglichkeiten: Die Carbonatschmelze kann nicht in die Keramik eindringen und/oder fließt weg (z.B. Fließen). Die Carbonatschmelze kann in die Keramik hinein fließen (Eindringen) und/oder durch die gesinterte Keramik durchfließen (Entweichen). Beim Eindringen kann es vorkommen, dass die Carbonatschmelze in der Keramiktablette bleibt.

In Abbildung 6.9 sind fünf charakteristische Formen während des Schmelzvorgangs zu sehen. Am Anfang steht der hergestellte Carbonatschmelzpressling auf der Keramiktablette. Durch den Temperaturanstieg wird das Material weicher (Erweichung), sodass sich die Ecken des Presslings langsam abrunden. Bei weiterem Hochheizen kann beobachtet werden, dass sich die Erweichung im oberen Bereich zu einer Abrundung verformt, die Sphäre. Ein weiterer Temperaturanstieg kann zu einer Halbkugel führen. Es kann aber auch sein, dass der Carbonatschmelzpressling anfängt zu fließen. Hier gibt es mehrere Möglichkeiten, was mit der Carbonatschmelze und der Keramiktablette passiert, siehe dazu Abbildung 6.10. Die Carbonatschmelze kann oberhalb der gesinterten Keramik bleiben (Fließen), in die Keramik eindringen oder durch die Keramik fließen (Entweichen). Beim Eindringen kann es vorkommen, dass die Carbonatschmelze in der Keramiktablette bleibt. Dieser Prozess wird mit einem optischen Verfahren gemessen, um die Formänderung der Probe während eines Aufheizens in einem Erhitzungsmikroskop zu betrachten.

Die in diesem Versuch verwendeten CGO/CSO-Tabletten mit einem Durchmesser von ca. 20 mm, einem Gewicht von ca. 3 g wurden mit einer Kraft von 5 kN mindestens 1,5 min gepresst. Anschließend wurden die Tabletten von 1000 °C bis 1600 °C in 100 °C Schritten gesintert. Die Carbonatschmelztabletten mit einem Durchmesser von 8 mm, einem Gewicht von ca. 310 mg bis 325 mg wurden mit einer Kraft von 2 bis 3 kN mindestens 1,5 min erst kurz vor

dem Versuch gepresst, da das  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  hygroskopisch ist. Deswegen wurde das Presswerkzeug im Handschuhkasten befüllt und außerhalb des Handschuhkastens gepresst. Der Ofen des Erhitzungsmikroskop wurde mit  $\text{CO}_2$  kontinuierlich mit ca. 62 ml/min durchströmt. Der Ofen wurde mit 10 K/min auf 580 °C und dann nach 10 Minuten Haltezeit mit 1 K/min auf 700 °C hoch geheizt. Ab 580 °C wurde ein Bild pro Grad Celsius aufgenommen.

Der Fehler auf die Temperatur konnte über die Schmelztemperatur von Gold auf 1 °C ermittelt werden. Dies ist im Vergleich zu den verwendeten Temperaturen sehr klein, deswegen ist dieser Fehler im Weiteren nicht näher betrachtet.

### 6.3.3 Dualgas-Stabilitätsmessung

Die Dualgas-Stabilitätsmessung unterscheidet sich von der Stabilitätsmessung dadurch, dass eine zweite separate Gaskammer erzeugt wird. Dabei geht es hier darum, dass die Membran unter permeationsnahen Bedingungen ausgelagert wird, um eine möglichst realistische Bedingung für die Membran zu schaffen. Dies ist z.B. in einem Membranreaktor möglich, siehe Abbildung 6.11. Der Membranreaktor ist ein 4-End-Modul (wie in Kapitel 4.2.1 erläutert) mit Feed und Sweep als Eingänge und Permeat und Retentat als Ausgänge. In dieser Arbeit werden folgende Gase der Methanherstellung (siehe ab Seite 53) für die Eingänge verwendet:

- Feed: 21 mol%  $\text{H}_2$ , 48 mol%  $\text{CO}$ , und 31 mol%  $\text{H}_2\text{O}$
- Sweep: 89 mol% Ar und 11 mol%  $\text{H}_2\text{O}$

Hier werden beide Gase mit  $\text{H}_2\text{O}$  befeuchtet. Auf der Feed Seite wurde der Rückflusskühler auf 52,6 °C und auf der Sweep Seite auf 47,7 °C eingestellt. Der Durchfluss auf der Feed Seite betrug 100 ml/min und auf der Sweep Seite 50 ml/min.

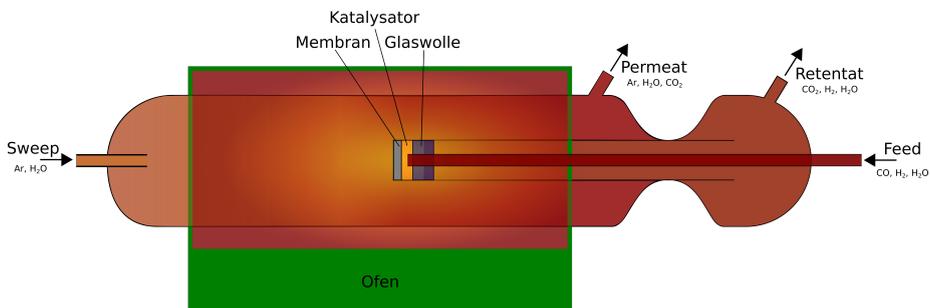


Abbildung 6.11: Schematischer Versuchsaufbau eines Membranreaktors, der einem 4-End-Modul entspricht. Dabei wird die Membran mit Katalysator und Glaswolle in einem Korundrohr geklebt. Der Feed Zugang liegt im Katalysator, damit das Synthesegas an der Membran ankommt und nicht vorher wegströmt. Der Sweep Zugang ist genau auf der anderen Seite der Membran angebracht. Der Reaktor liegt in einem Ofen, damit die Carbonatschmelze in der Membran flüssig wird und somit das  $\text{CO}_2$  separiert werden kann. Weiterhin kann die Wassergas-Shift-Reaktion besser bei höheren Temperaturen ablaufen. Es wird eine Mischung als Feed aus  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und als Sweep aus Ar,  $\text{H}_2\text{O}$  angelegt.

Bei den hier eingesetzten Temperaturen wird immer ein Katalysator verwendet, um das Gleichgewicht der Wassergas-Shift-Reaktion einzustellen. Hier wurde die Membran in einem Korundrohr eingeklebt und trocken gelassen. Danach wurde der Katalysator, 86 Gew.-% Fe/14 Gew.-% Cr, und die Glaswolle in das Korundrohr hinzugegeben. Durch das Einkleben

der Membran werden zwei Gasräume voneinander abgedichtet. Für den Kleber wurde bei Raumtemperatur ein Gemisch aus Glaspulver, Bindemittel und Wasser im Mischungsverhältnis 2:1:4 verwendet. Als Glaspulver wurde gemahlene Glasrohre der Firma SCHOTT eingesetzt. Das Bindemittel basiert auf Alumosilikat.

Bei diesem Membranreaktor lag der Fokus auf einer möglichen Abtrennung von CO<sub>2</sub> durch die Membran auf der chemischen und thermischen Stabilität.

## 7 Ergebnisse und Diskussionen

Zuerst wird im Einzelnen auf die zwei Phasen der Membran, nämlich den Sauerstoff-Ionenleiter und die Carbonatschmelze, eingegangen und unterschiedlich analysiert. Bei der Materialauswahl des Sauerstoff-Ionenleiters (siehe Kapitel 5.2.1) wird die in der Literatur angegebene Stabilität der Materialien unter den für diese Arbeit relevanten Randbedingungen überprüft. Bei der Carbonatschmelze wird außerdem geklärt, welche Mischung im Weiteren verwendet wird. Danach werden beide Materialien zusammengebracht. Dabei wird eine komplette Membran hergestellt und hinsichtlich thermochemischer Beständigkeit und Kompatibilität der Komponenten untersucht.

### 7.1 Sauerstoff-Ionenleiter

Neben einer Eingangskontrolle mittels XRD wird der Sauerstoff-Ionenleiter auf seine Porosität und die chemische Stabilität in Synthesegas analysiert. Letzteres wird ohne also auch mit H<sub>2</sub>S-Verunreinigung analysiert.

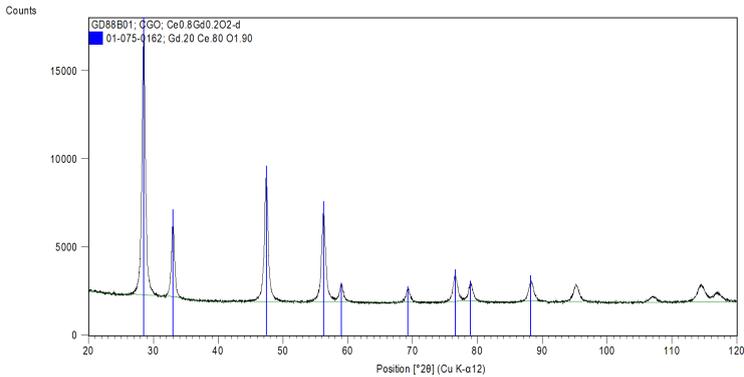
#### 7.1.1 Materialuntersuchung

Für die Überprüfung der Ausgangsmaterialien des Sauerstoff-Ionenleiters wurde  $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2-\delta}$ , CGO, und  $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{2-\delta}$ , SDC bzw. CSO, ausgewählt, siehe diesbezüglich Kapitel 5.2.1. Die zweite Charge hatte den Partikeldurchmesser PSD(d50) = 0,3152  $\mu\text{m}$  und die spezifische Oberfläche BET = 7,092  $\text{m}^2/\text{g}$ . Alle genutzten Pulvermischungen wurden mit XRD-Messungen auf ihre Zusammensetzung und Reinheit untersucht. Diese Messungen wurden an einem Diffraktometer EMPYREAN (PANALYTICAL) durchgeführt. Genaueres zu den verwendeten Einstellungen, siehe Kapitel 6.1.3. Die aufgenommenen XRD-Messungen sind in der Abbildung 7.1 zu sehen. Dort ist zu erkennen, dass die gelieferten Materialien keine weiteren Phasen von Verunreinigungen aufweisen. Das verwendete Material stimmt mit dem gelieferten Ausgangsmaterial überein.

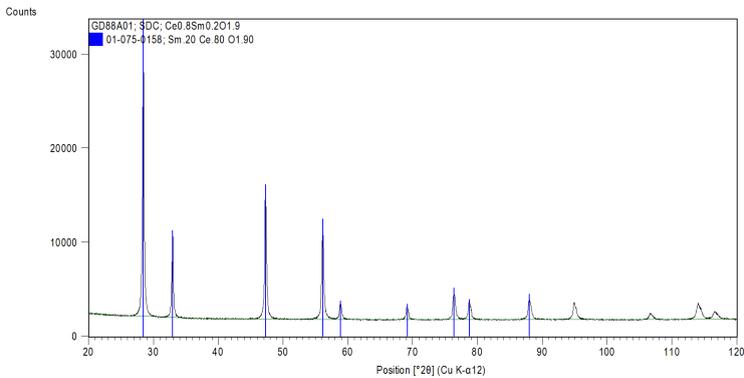
Tabelle 7.1: Ergebnisse der bestimmten Gitterparameter  $a$  [ $\text{\AA}$ ] für CGO und CSO verglichen mit den Literaturwerten. Die Gitterparameter wurden mit der Rietveld-Methode bestimmt.

Material	Rietveld-Methode [ $\text{\AA}$ ]	Literatur [ $\text{\AA}$ ]	Quelle
CSO	5,4341	5,433 <sup>1</sup>	[185]
		5,437	[186]
CGO	5,4236	5,422 <sup>1</sup>	[185]
		5,426	[186]

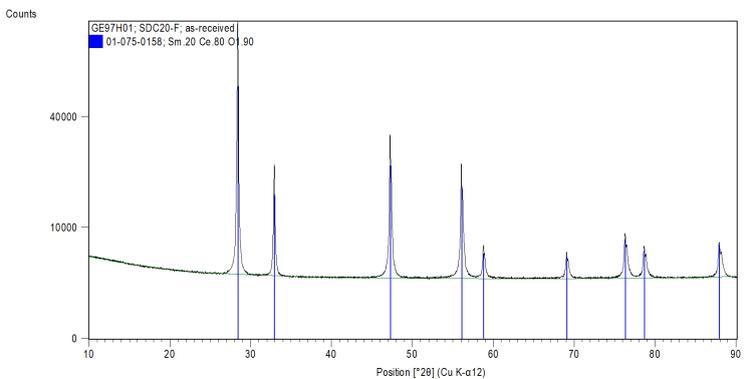
<sup>1</sup>Hier ist zu beachten, dass in der Veröffentlichung die Werte in der Einheit kX (X-Einheit bzw. Siegbahn-Einheit) stehen und mit dem Faktor 1,00202 in  $\text{\AA}$  umgerechnet werden können. Diese Werte werden auch in der ICSD benutzt.



(a)  $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2-\delta}$  (CGO) von CERPOTECH; Zeit pro Schritt = 51 s/255 = 0,2 s



(b)  $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{2-\delta}$  (SDC bzw. CSO) von KCERACELL; Zeit pro Schritt = 51 s/255 = 0,2 s



(c)  $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{2-\delta}$  (CSO20-F) von KCERACELL; Partikeldurchmesser PSD(d50) = 0,3152  $\mu\text{m}$ ; spezifische Oberfläche BET = 7,092  $\text{m}^2/\text{g}$ ; Zeit pro Schritt = 0,4 s

Abbildung 7.1: Röntgenspektren der verwendeten CGO- und CSO-Pulver: Es sind keine sichtbaren Verunreinigungen in diesen Materialien zu erkennen. Gerät: Diffraktometer EMPYREAN; Einstellung: Schrittweite = 0,013 °.

Weiterhin wurden mit der Rietveld-Methode die Gitterparameter für CGO und CSO bestimmt. Die ermittelten Gitterparameter und Phasenanteile wurden über eine Rietveld-Verfeinerung mit der Profil-Analyse-Software *TOPAS* von BRUKER AXS (unter Verwendung von Kristallstrukturen aus der *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD)) zugeordnet. Die Gitterparameter sind in Tabelle 7.1 dargestellt. Dort sind die gemessenen Gitterparameter den in der Literatur vorhandenen Gitterparametern gegenübergestellt. Die gemessenen Gitterparameter (Rietveld-Methode) liegen sehr nahe an den Literaturwerten.

Zusammenfassend kann für die Ausgangsmaterialien des Sauerstoff-Ionenleiters gesagt werden, dass alle Materialien ihrer Zusammensetzung entsprechen und keine Verunreinigungen aufweisen. Weiterhin stimmen die gemessenen Gitterabstände mit denen in der Literatur gut überein.

### 7.1.2 Porositätsbestimmung

Als Grundlage für die in dieser Arbeit herzustellende Membran dient ein poröser Sauerstoff-Ionenleiter. Die Charakterisierung der Porosität ist wichtig, um zu wissen, ab welcher Porosität die Carbonatschmelze in den Sauerstoff-Ionenleiter eindringen kann. Um die Porosität des Sauerstoff-Ionenleiters in Abhängigkeit von den Sinterparametern zu bestimmen, wurde eine quantitative Versuchsreihe durchgeführt und mit Literaturwerten (vergleiche Tabelle 7.3 und Tabelle 7.5) verglichen.

Aus den Materialien CGO ( $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ ) und CSO ( $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ ) wurden Tabletten gepresst, wie in Kapitel 6.2.1 auf Seite 49 erläutert wird. Nach dem Pressen der Tabletten wurden folgende Parameter erfasst: Durchmesser, Gewicht und Tablettenhöhe. Sie sind im Anhang in den Tabellen 10.1 und 10.2 auf Seite XI zu finden. Weiterhin ist dort auch die berechnete Dichte (siehe Kapitel 4.2.7) aufgelistet. Beide Materialien wurden von 1000 °C bis 1600 °C in 100 °C-Schritten mit einer Aufheizrate von 5 °C/min und einer Haltezeit von 5 h in einem Kammerofen vom Typ *HTF 1700* der Firma CARBOLITE ausgelagert. Danach wurden die gesinterten Tabletten wieder gewogen und gemessen. Die zugehörigen Ergebnisse befinden sich im Anhang in den Tabellen 10.3 und 10.4 ab Seite XI. Um einen Vergleich mit der Literatur ziehen zu können, wird im nächsten Schritt aus der hier ermittelten Dichte die relative Dichte errechnet.

Die relative Dichte wird über die theoretische Dichte für CGO und CSO bestimmt (siehe Kapitel 4.2.7). Dazu ist in Tabelle 7.2 eine Sammlung von Literaturwerten aufgeführt. Dort ist zu erkennen, dass die theoretische Dichte für CSO zwischen 7,15 g/cm<sup>3</sup> bis 7,22 g/cm<sup>3</sup> schwankt. Deshalb wird für CSO der arithmetische Mittelwert berechnet, der bei ~ 7,18 g/cm<sup>3</sup> liegt. Die theoretische Dichte für CGO liegt in allen angegebenen Veröffentlichungen bei 7,24 g/cm<sup>3</sup> - mit einer Ausnahme. Der abweichende Wert wird in den hier durchgeführten Untersuchungen nicht berücksichtigt.

Mit diesen Resultaten konnte die relative Dichte bestimmt werden, siehe Abbildung 7.2. Beide relativen Dichten haben einen ähnlichen, aber verschobenen Verlauf. Die relative Dichte von CGO liegt höher als die relative Dichte von CSO. Dies könnte an der abweichenden Korngröße zwischen Gd und Sm liegen, wobei die Korngröße von Sm größer ist als die von Gd. Dadurch hat Sm ein kleineres Korngrenzenvolumen als Gd und ist somit vermutlich besser sinterbar [106], [107]. Weiterhin ist ab ca. 1400 °C eine leichte

Tabelle 7.2: Theoretische Dichten von CSO und CGO aus der Literatur zusammengestellt.

Material	Verhältnisformel	Theoretische Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	Quelle
CSO	$\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{2-\delta}$	$\sim 7,15$	[187]
	$\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$	$\sim 7,18$	[188] <sup>2</sup>
	$\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{1,9}$	$\sim 7,22$	[189]
	$\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{1,9}$	$\sim 7,15$	[190]
	$\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$	$\sim 7,18$	[191] <sup>3</sup>
CGO	$\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9-x}$	$\sim 7,29$	[192]
	$\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}\text{S}$	$\sim 7,24$	[193]
	$\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}\text{S}$	$\sim 7,24$	[191] <sup>3</sup>
	$(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{GdO}_{1,5})_{0,2}$	$\sim 7,24$	[194] <sup>4</sup>

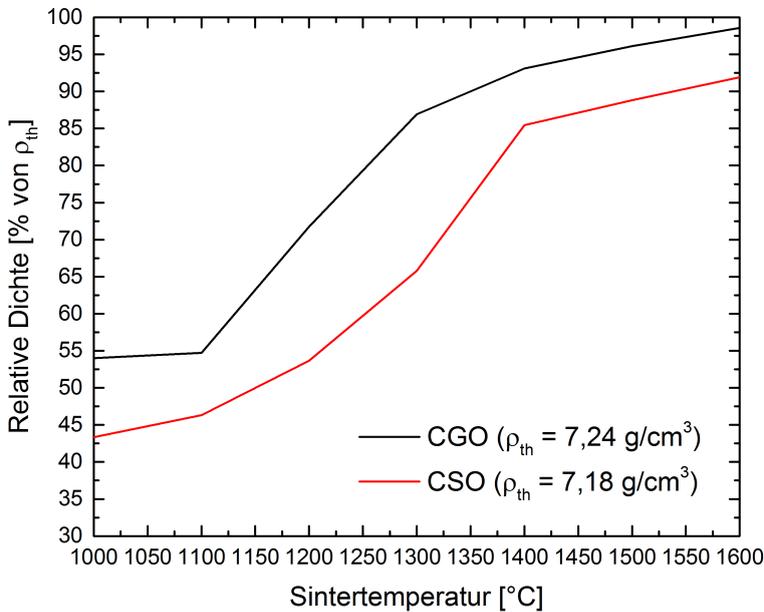


Abbildung 7.2: Relative Dichte nach dem Sintern bei den Materialien CGO und CSO: Für CGO wurde eine theoretische Dichte von  $7,24 \text{ g}/\text{cm}^3$  und für CSO eine theoretische Dichte von  $7,18 \text{ g}/\text{cm}^3$  angenommen. Es wurden Tabletten mit einem Durchmesser von 20 mm, einem Eigengewicht von 3 g, einer Höhe von 3 bis 4 mm, einem Druck von ca. 25 bis 26,5 kN und mindestens 1,5 Minuten Haltezeit gepresst. Die Tabletten wurden vor und nach dem Sintern gewogen und vermessen. Es wurden zwischen  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  -  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$  die Tabletten in  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  Schritten bei einer Aufheizrate von  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  und einer Haltezeit von 5 h im Ofen ausgelagert. Die Datenpunkte sind in Tabelle 7.4 aufgelistet.

<sup>2</sup>Die Autorin dieser Arbeit hat von Okkay et al. [188] aus Tabelle 1 und 2 die theoretische Dichte selbständig zurück gerechnet.

<sup>3</sup>Hier wurde die theoretische Dichte aus Tabelle 1 von Pérez-Coll et al. [191] berechnet.

<sup>4</sup>Die theoretische Dichte wurde hier aus Sammes et al. [194], Grafik 1 abgelesen.

Sättigung in der Steigung der relativen Dichte zu erkennen. Deshalb ist davon auszugehen, dass bei höheren Sintertemperaturen keine signifikanten Änderungen der relativen Dichte mehr stattfinden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass durch steigende Sintertemperatur die Dichte steigt und somit die Porosität abnimmt. Zum Vergleich wurden die experimentell bestimmten relativen Dichten von CGO und CSO (siehe Abbildung 7.2 bzw. die entsprechenden Werte in Tabelle 7.4) mit den Werten aus der Literatur (siehe für CSO Tabelle 7.3 und für CGO Tabelle 7.5) gegenüber gestellt.

Im Folgenden wird zuerst auf CSO eingegangen und die Tabellen 7.3 und 7.4 verglichen und diskutiert. Die dabei zu diskutierenden Tabellenwerte sind nur ungefähr, da diese aus Grafiken der Veröffentlichungen mit ORIGINPRO extrahiert wurden. Die Ungenauigkeit liegt bei ca.  $\pm 1\%$ . Viele Veröffentlichungen zeigen, dass in den Untersuchungen die Archimedes-Methode gewählt wurde. In welchen Untersuchungen eine andere Methode gewählt oder keine Angaben gemacht wurden, ist der jeweiligen Tabellenüberschrift zu entnehmen. Die relative Dichte von CSO hat für die Temperaturen 1000 °C, 1100 °C und 1200 °C eine hohe Abweichung zwischen dem arithmetischen Mittelwert der Literaturwerte (siehe Tabelle 7.3) (81,5%; 83,8%; 87,7%) und den in dieser Arbeit bestimmten Werten (Tabelle 7.4).

Tabelle 7.3: Zusammenfassung der Literaturrecherche zur relativen Dichte von CSO: Diese Werte sind alle nur ungefähr, da diese aus Grafiken mit ORIGINPRO extrahiert wurden. Die Ungenauigkeit liegt bei ca.  $\pm 1\%$ . Viele Veröffentlichungen zeigen, dass in den Untersuchungen die Archimedes-Methode gewählt wurde. Die Veröffentlichungen Myoujin et al. [195] und Huang et al. [196] haben die genutzte Methode nicht angegeben. Wen et al. [197] haben halb die Archimedes- und halb die geometrische Methode angewendet. Das Symbol ■ entspricht dem Messpunkt in der angegebenen Grafik.

Temperatur [°C]	relative Dichte [%]	Dauer [h]	Heizrate [°C/min]	Quelle
900	88,6	5	2	[198], Grafik 2
1000	63,6	10	k.A.	[197], Text
1000	76,5	5	5	[199], Grafik 4b
1000	92,8	5	k.A.	[198], Grafik 2
1000	93,1	3	k.A.	[200], Grafik 3
1100	68,4	k.A.	k.A.	[201], Text
1100	77,3	5	5	[199], Grafik 4b
1100	80,8	5	k.A.	[202], Grafik 3, ■
1100	96,0	3	k.A.	[200], Grafik 3
1100	96,4	5	k.A.	[198], Grafik 2
1150	84,2	5	k.A.	[202], Grafik 3, ■
1200	76,0	5	5	[203], Text <sup>5</sup>
1200	77,9	k.A.	k.A.	[201], Grafik 2b
1200	84,4	5	5	[199], Grafik 4b
1200	89,8	5	k.A.	[202], Grafik 3, ■
1200	90,1	4	k.A.	[205], Grafik 6

Fortsetzung auf der nächsten Seite.

<sup>5</sup>Bei Dong et al. [204] ist der gleiche Datensatz zu finden.

Tabelle 7.3 – Fortsetzung von der vorherigen Seite.

Temperatur [°C]	relative Dichte [%]	Dauer [h]	Heizrate [°C/min]	Quelle
1200	97,0	3	k.A.	[200], Grafik 3
1200	98,6	5	k.A.	[198], Grafik 2
1250	88,8	5	5	[203], Grafik 1 <sup>5</sup>
1250	94,8	5	k.A.	[202], Grafik 3, ■
1250	95,8	4	k.A.	[205], Grafik 6
1300	65,1	k.A.	k.A.	[202], Grafik in der Grafik 3, ■
1300	78,1	10	k.A.	[195], Grafik 6
1300	82,0	k.A.	3	[206], Text
1300	89,2	k.A.	k.A.	[201], Grafik 2b
1300	90,7	5	5	[199], Grafik 4b
1300	93,1	5	5	[203], Text <sup>5</sup>
1300	96,7	3	k.A.	[200], Grafik 3
1300	96,8	4	k.A.	[205], Grafik 6
1300	97,3	5	k.A.	[202], Grafik 3, ■
1300	97,7	5	k.A.	[198], Grafik 2
1350	68,0	k.A.	k.A.	[202], Grafik in der Grafik 3, ■
1350	86,0	10	k.A.	[195], Grafik 6
1350	94,6	5	5	[203], Grafik 1 <sup>5</sup>
1350	97,4	4	k.A.	[205], Grafik 6
1400	72,2	k.A.	k.A.	[202], Grafik in der Grafik 3, ■
1400	85,0	10	k.A.	[195], Grafik 6
1400	> 95	10	5	[196], Text
1400	95,6	k.A.	k.A.	[201], Text
1400	96,6	5	5	[203], Text <sup>5</sup>
1400	96,8	5	k.A.	[198], Grafik 2
1400	97,4	5	5	[199], Grafik 4b
1400	98,3	4	k.A.	[205], Grafik 6
1450	75,0	k.A.	k.A.	[202], Grafik in der Grafik 3, ■
1450	82,0	10	k.A.	[195], Grafik 6
1450	98,5	4	k.A.	[205], Grafik 6
1450	> 95	10	5	[196], Text
1500	78,8	k.A.	k.A.	[202], Grafik in der Grafik 3, ■
1500	82,1	10	k.A.	[195], Grafik 6
1500	98,4	4	k.A.	[205], Grafik 6
1500	99,7	5	5	[199], Grafik 4b
1550	81,1	10	k.A.	[195], Grafik 6
1600	98,9	5	k.A.	[197], Text

Der Abstand zwischen dem Messwert und dem arithmetischen Mittelwert der Literaturwerte wird bei steigender Temperatur etwas geringer. Bei 1300 °C kommt ein Literaturwert mit 65,1 % dem Messwert 65,78 % sehr nahe. Aber auch hier liegen die restlichen Literaturwerte nach oben hin sehr verstreut. Der Streuungsbereich liegt zwischen 65,1 % und 97,7 %, was einer Streuung

Tabelle 7.4: Messwerte der relativen Dichte nach dem Sintern von CGO und CSO, die in Abbildung 7.2 dargestellt sind. Durch die konkreten Zahlwerte kann ein besserer Vergleich zwischen den Literaturwerten, siehe Tabelle 7.3 und Tabelle 7.5, und den Messwerten hergestellt werden. Hier ist zu beachten, dass die Werte mit der jeweiligen theoretischen Dichten (CGO:  $7,24 \text{ g/cm}^3$  und CSO:  $7,18 \text{ g/cm}^3$ ) schon umgerechnet sind. Die Porosität wurde errechnet über den Zusammenhang:  $100\% - \text{relative Dichte} = \text{Porosität}$ .

Material	Sintertemperatur [°C]	Relative Dichte [%]	Porosität [%]
CGO	1000	53,98	46,02
	1100	54,74	45,26
	1200	71,73	28,27
	1300	86,91	13,09
	1400	93,10	6,90
	1500	96,11	3,89
	1600	98,57	1,43
CSO	1000	43,34	56,66
	1100	46,31	53,69
	1200	53,65	46,35
	1300	65,78	34,22
	1400	85,47	14,53
	1500	88,83	11,17
	1600	91,92	8,08

Tabelle 7.5: Zusammenfassung der Literaturrecherche zur relativen Dichte von CGO: Diese Werte sind alle nur ungefähr, da diese aus Grafiken mit ORIGINPRO extrahiert wurden. Die Ungenauigkeit liegt bei ca.  $\pm 1\%$ . Viele Veröffentlichungen haben die Archimedes-Methode gewählt. Fagg et al. [207] haben die genutzte Methode nicht angegeben. Jung et al. [208] haben zwei verschiedene Mahlverfahren (KM = Kugelmahlen, HGM = hochenergetisches Mahlen) von drei verschiedenen Materialfirmen (KC = KANTO CHEMICALS, WC = WAKO CHEMICALS und FC = FUELL CELL MATERIALS) untersucht.

Temperatur [°C]	relative Dichte [%]	Dauer [h]	Heizrate [°C/min]	Quelle
900	75,9	5	k.A.	[209], Grafik 3
1000	81,2	5	k.A.	[209], Grafik 3
1010	92,2	2	10	[210], Grafik 1 <sup>6</sup>
1022	84,6	k.A.	10	[212], Grafik 2
1026	87,9	k.A.	5	[212], Grafik 2
1038	94,4	2	10	[210], Grafik 1 <sup>6</sup>
1054	89,1	k.A.	10	[212], Grafik 2
1057	91,5	k.A.	5	[212], Grafik 2
1068	95,7	2	10	[210], Grafik 1 <sup>6</sup>

*Fortsetzung auf der nächsten Seite.*

<sup>6</sup>Die gleichen Daten sind auch bei Kleinlogel et al. [211] zu finden.

Tabelle 7.5 – Fortsetzung von der vorherigen Seite.

Temperatur [°C]	relative Dichte [%]	Dauer [h]	Heizrate [°C/min]	Quelle
1085	92,6	k.A.	10	[212], Grafik 2
1086	94,1	k.A.	5	[212], Grafik 2
1097	96,7	2	10	[210], Grafik 1 <sup>6</sup>
1100	82,7	5	k.A.	[209], Grafik 3
1116	94,9	k.A.	10	[212], Grafik 2
1116	95,9	k.A.	5	[212], Grafik 2
1128	97,4	2	10	[210], Grafik 1 <sup>6</sup>
1146	97,0	k.A.	5	[212], Grafik 2
1147	96,5	k.A.	10	[212], Grafik 2
1159	97,9	2	10	[210], Grafik 1 <sup>6</sup>
1176	97,7	k.A.	5	[212], Grafik 2
1177	97,4	k.A.	10	[212], Grafik 2
1200	83,8	5	k.A.	[213], Text
1200	90,2	5	k.A.	[209], Grafik 3
1201	98,6	2	10	[210], Grafik 1 <sup>6</sup>
1204	98,1	k.A.	5	[212], Grafik 2
1208	98,0	k.A.	10	[212], Grafik 2
1229	99,0	2	10	[210], Grafik 1 <sup>6</sup>
1232	98,3	k.A.	5	[212], Grafik 2
1238	98,3	k.A.	10	[212], Grafik 2
1250	61,4	2	3	[214], Grafik 1
1250	86,0	5	k.A.	[213], Grafik 2
1272	99,0	2	10	[210], Grafik 1 <sup>6</sup>
1300	59,9	3	5	[208], Grafik 4, KM, KC
1300	61,5	5	5	[208], Grafik 4, KM, KC
1300	61,7	2	3	[214], Grafik 1
1300	62,0	3	5	[208], Grafik 4, KM, WC
1300	63,0	15	5	[208], Grafik 4, KM, KC
1300	63,0	5	5	[208], Grafik 4, KM, WC
1300	67,9	15	5	[208], Grafik 4, KM, WC
1300	77,1	3	5	[208], Grafik 4, KM, FC
1300	79,1	5	5	[208], Grafik 4, KM, FC
1300	81,2	15	5	[208], Grafik 4, KM, FC
1300	89,1	5	k.A.	[213], Grafik 2
1300	90,2	5	k.A.	[209], Grafik 3
1300	91,9	3	5	[208], Grafik 4, HGM, KC
1300	93,2	5	5	[208], Grafik 4, HGM, KC
1300	94,7	3	5	[208], Grafik 4, HGM, WC
1300	94,8	3	10	[208], Grafik 4, HGM, KC
1300	95,7	5	5	[208], Grafik 4, HGM, WC
1300	95,9	3	10	[208], Grafik 4, HGM, WC

Fortsetzung auf der nächsten Seite.

Tabelle 7.5 – Fortsetzung von der vorherigen Seite.

Temperatur [°C]	relative Dichte [%]	Dauer [h]	Heizrate [°C/min]	Quelle
1300	96,6	5	10	[208], Grafik 4, HGM, KC
1300	97,0	15	5	[208], Grafik 4, HGM, KC
1300	97,5	5	10	[208], Grafik 4, HGM, WC
1300	98,5	15	5	[208], Grafik 4, HGM, WC
1300	98,5	15	10	[208], Grafik 4, HGM, WC
1300	98,8	15	10	[208], Grafik 4, HGM, KC
1302	99,0	2	10	[210], Grafik 1 <sup>6</sup>
1331	99,1	2	10	[210], Grafik 1 <sup>6</sup>
1350	68,2	2	3	[214], Grafik 1
1350	93,6	5	k.A.	[213], Grafik 2
1362	98,8	2	10	[210], Grafik 1 <sup>6</sup>
1400	79,5	2	3	[214], Grafik 1
1400	86,0	10	k.A.	[215], Tabelle 3
1400	96,0	10	k.A.	[215], Tabelle 3
1400	96,4	5	k.A.	[213], Text
1450	88,7	2	3	[214], Grafik 1
1500	91,8	2	3	[214], Grafik 1
1500	95-96	10	k.A.	[215], Tabelle 3
1500	95-96	10	k.A.	[215], Tabelle 3
1500	99,2	3	k.A.	[216], Text
1550	92,1	2	3	[214], Grafik 1
1600	96,4	6	k.A.	[207], Tabelle 1
1650	85,0	k.A.	3	[215], Tabelle 3
1650	86,0	k.A.	3	[215], Tabelle 3
1650	> 98	10	k.A.	[215], Tabelle 3
1650	> 98	10	k.A.	[215], Tabelle 3

um mehr als 30 % entspricht. Bei 1400 °C und 1500 °C liegen die Messwerte (85,47 % und 88,83 %) sogar im unteren Bereich der Streuung der Literaturwerte (72,2 % - 98,3 % bzw. 78,8 % - 99,7 %). Bei 1400 °C entspricht das einer Abweichung von mehr als 25 % und für 1500 °C sind es mehr als 20 %. Der Messwert (91,92 %) bei 1600 °C liegt nah am Literaturwert (98,9 %). Die Literaturwerte zwischen den gemessenen Temperaturen 1350 °C und 1450 °C weisen eine hohe Streuung von ca. 30 % bzw. ca. 20 % auf.

Zusammenfassend für CSO kann gesagt werden, dass zum einen die Literaturwerte sehr stark streuen. Zum anderen, dass die Messdaten teilweise außerhalb und/oder im unteren Streuungsbereich der Literaturdaten liegen.

Der Abgleich der Literaturdaten für CGO (Tabelle 7.5) mit den Messdaten in Tabelle 7.4 ergibt ein sehr ähnliches Verhalten wie bei CSO. Für 1000 °C, 1100 °C und 1200 °C weichen die Messdaten (53,98 %; 54,74 %; 71,73 %) sehr weit von den Literaturwerten (81,2 %; 82,7 %; 83,8 % - 90,2 %) ab. Bei 1000 °C und 1100 °C verändert sich die Lücke zwischen Mess- und Literaturwerten nicht, wohingegen sie bei 1200 °C leicht kleiner wird. Bei 1300 °C liegt der Messwert 86,91 % innerhalb der Streuung der Literaturdaten (59,9 % - 98,8 %). Bei genauer Betrachtung ist

festzustellen, dass die Literaturdaten für 1300 °C im Wesentlichen aus einer Veröffentlichung [208] stammen.

In dieser Veröffentlichung wurde die gleiche Materialzusammensetzung von drei unterschiedlichen Firmen (KANTO CHEMICALS, WAKO CHEMICALS und FUELL CELL MATERIALS) mit zwei verschiedenen Mahlverfahren (Kugelmahlen und hochenergetisches Mahlen) untersucht. Bei 1400 °C liegt der Messwert im mittleren Streubereich der Literaturwerte (79,5 % - 96,4 %). Bei 1500 °C liegt der gemessene Wert 96,11 % im Streubereich der Literaturwerte (91,8 % - 99,2 %) und sehr nahe an dessen arithmetischem Mittelwert (95,5 %). Bei 1600 °C liegt der Messwert 98,57 % höher als der gefundene Literaturwert 96,4 %. Beim Vergleich zwischen den Literaturwerten von 1650 °C mit dem Messwert von 1600 °C kann festgestellt werden, dass der hier gemessene Wert höher liegt als die Literaturwerte für 1650 °C.

Für CGO kann zusammengefasst werden, dass die Literaturwerte teilweise stark streuen. Weiterhin liegen die Messwerte bei tieferen Temperaturen weit von den Literaturdaten entfernt und bei hohen Temperaturen im mittleren Streubereich bzw. über den angegebenen Literaturwerten.

Als Erklärungsansatz für die großen Streuungen der relativen Dichte können verschiedene Einflüsse vermutet werden. So zeigen Jung et al. [208], wie oben kurz erwähnt, dass neben dem anderen Hersteller auch der Mahlprozess eine Auswirkung auf die relative Dichte hat. Weiterhin ist dort zu erkennen, dass trotz längerer Sinterzeit nur ein leichter Anstieg der relativen Dichte zu sehen ist. Auch die in dieser Arbeit gemessene relative Dichte liegt für die gleichen Parameter genau zwischen den zwei verwendeten Mahlprozessen von Jung et al. [208].

Für CGO und CSO liegen für tiefe Temperaturen die Messdaten oft stark von den Literaturdaten entfernt. Für hohe Temperaturen liegen die Werte meistens im unteren bis mittleren Streubereich. Bei CGO liegen die Messdaten für hohe Temperaturen sogar über den Literaturdaten. Diese unterschiedlichen Verhaltensweisen können verschiedene Ursachen haben. Zum einen können unterschiedliche theoretische Dichten verwendet worden sein, wobei für viele Veröffentlichungen die tatsächlich verwendeten Werte nicht erwähnt werden. Zum Beispiel haben Li et al. [198] den gleichen Wert wie in dieser Arbeit angenommen. Dennoch passen auch ihre relativen Dichten kaum mit den hier erzielten Messdaten überein. Zum anderen ist es möglich, dass aufgrund eines anderen Herstellers andere Ergebnisse zustande kommen. Dies hat Mishra [217] (IEK-1) in seiner Doktorarbeit zu CGO mit verschiedenen Herstellern unter anderem herausgefunden.

Eine andere Ursache für die Streuung könnte die gewählte Bestimmungsmethode sein. In allen Veröffentlichungen wurden die Dichten mit der Archimedes-Methode untersucht. Wen et al. [197] verwendeten halb Archimedes- und halb geometrische Methoden. Huang et al. [196], Myoujin et al. [195] und Fagg et al. [207] machten keine Angabe zur eingesetzten Methode. Hier aber wurden die Proben vor und nach dem Sintern gemessen und gewogen und erst danach die Dichte berechnet. Eine weitere Ursache könnten unterschiedliche Sinterzeiten sein, die auch nicht in jeder Veröffentlichung angegeben sind. Bei Jung et al. [208] haben die Sinterzeiten nur einen geringen Einfluss auf die relative Dichte. Eine andere Möglichkeit könnte sein, dass andere Aufheizraten verwendet wurden. Jedoch werden in vielen Veröffentlichungen zu diesem Thema die verwendeten Aufheizraten nicht angegeben. Beim Vergleich mit den angegebenen Heizraten wird nur eine leichte Erhöhung der relativen Dichte bei höherer Heizrate

festgestellt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass durch steigende Sinter Temperatur die Dichte steigt und somit die Porosität abnimmt. Weiterhin hängt die relative Dichte von verschiedenen Faktoren ab, wie z.B. der theoretischen Dichte, der Analysemethode, der Pulverherstellung, der Mahlung, der Körngröße, der Sinterzeit und der Heizrate. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass viele Veröffentlichungen die gleiche Analysemethode (Archimedes) und ähnliche theoretische Dichten verwenden. Heizrate und Sinterzeit haben auf die relative Dichte vermutlich nur einen sehr geringen Einfluss. Bei Jung et al. [208] zeigt sich, dass die Mahlungsart und der Pulverlieferant einen großen Einfluss auf die relative Dichte hat. Vermutlich sind die Hauptfaktoren für unterschiedliche Werte der relativen Dichte die Mahlungsart sowie unterschiedliche Methoden in der Pulverherstellung.

### 7.1.3 Messung der chemischen Stabilität

Hier wurden Stabilitäts- bzw. Auslagerungsexperimente mit gepressten CGO- und gepressten CSO-Tabletten zusammen durchgeführt. Die Herstellung der gepressten Tabletten ist in Kapitel 6.2.1 auf Seite 49 vorzufinden. Der Versuchsaufbau ist in Kapitel 6.3.1 vorzufinden. Die Proben wurden jeweils mit einer Aufheizrate von 5 K/min auf 600 °C, 700 °C, 800 °C oder 900 °C unter Luft aufgeheizt. Dann wurde die jeweilige Gaszusammensetzung (siehe Tabelle 6.1 auf Seite 56) in die Röhren geleitet. Nach 24 h wurde der Röhrenofen ausgeschaltet und mit Stickstoff gespült.

Die Kristallstruktur wurde vor und nach dem Auslagerungsexperiment mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (siehe Kapitel 6.1.3) untersucht. Die Untersuchungen vor der Auslagerung sind in Kapitel 7.1.1 vorzufinden. Alle Röntgenspektren mit Ausnahme von der 600 °C-Messung mit Verunreinigung wurden mit dem *EMPYREAN*-Diffraktometer von der Firma MALVERN PANALYTICAL GMBH analysiert, vergleiche Kapitel 6.1.3. Die 600 °C-Proben mit der H<sub>2</sub>S-Verunreinigung wurden auf einem Diffraktometer *D4 ENDEAVOR* (BRUKER im IEK-1 von Frau Sohn) untersucht, genaueres zur verwendeten Einstellung siehe Seite 47.

#### 7.1.3.1 Atmosphären ohne Verunreinigung<sup>7</sup>

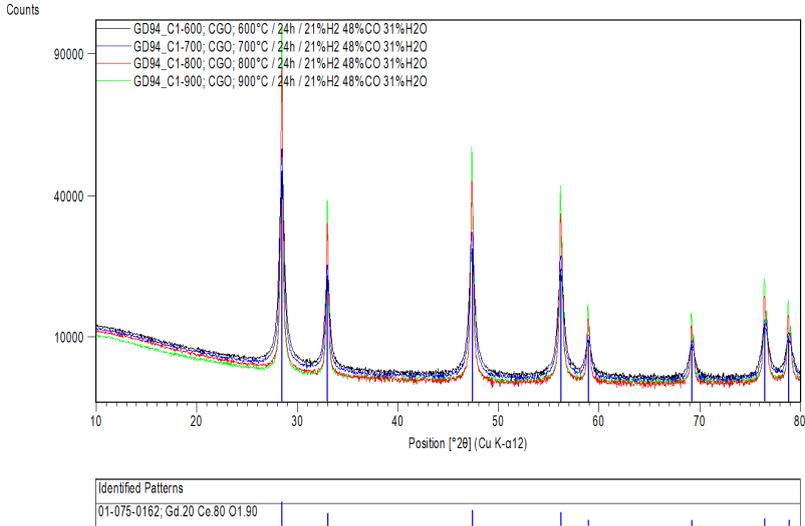
In Abbildungen 7.3 bis 7.5 sind die Röntgenspektren für CGO nach der Auslagerung in den vergasungsrelevanten Gasatmosphären (siehe Tabelle 6.1 auf Seite 56) zu sehen. Das Gleiche nur für CSO zeigen die Abbildungen 7.6 bis 7.8. In diesen Röntgenspektren ist zu sehen, dass die Auslagerungsversuche mit den verschiedenen Gaszusammensetzungen keinen Einfluss auf die Kristallstruktur von CGO und CSO haben. Alle Spektren zeigen ein sauberes, einphasiges Spektrum des jeweiligen Ausgangsmaterials. Somit kann gesagt werden, dass die Kristallstrukturen nach den Auslagerungsexperimenten den Kristallstrukturen vor der Auslagerung entsprechen (zum Vergleich, siehe Kapitel 7.1.1, Seite 61).

Dadurch wurde festgestellt, dass die Materialien unter den betrachteten Vergasungsbedingungen chemisch stabil sind. Damit kann hier die in der Literatur diskutierte Stabilität bestätigt werden. Daher können die Materialien CGO und CSO zur Herstellung von Membranen in den nächsten Schritten verwendet werden.

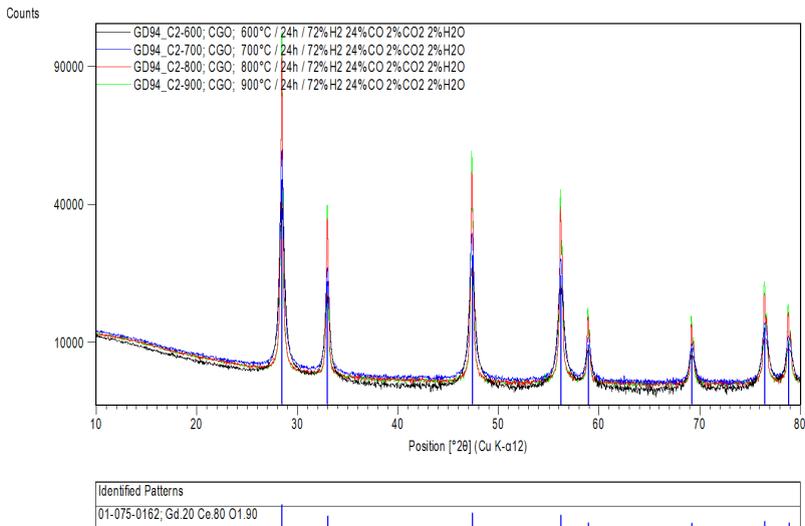
---

<sup>7</sup>Dieses Kapitel ist an die von der Autorin veröffentlichte Publikation [218] angelehnt. Somit kann es zu Überschneidungen kommen.

## CGO

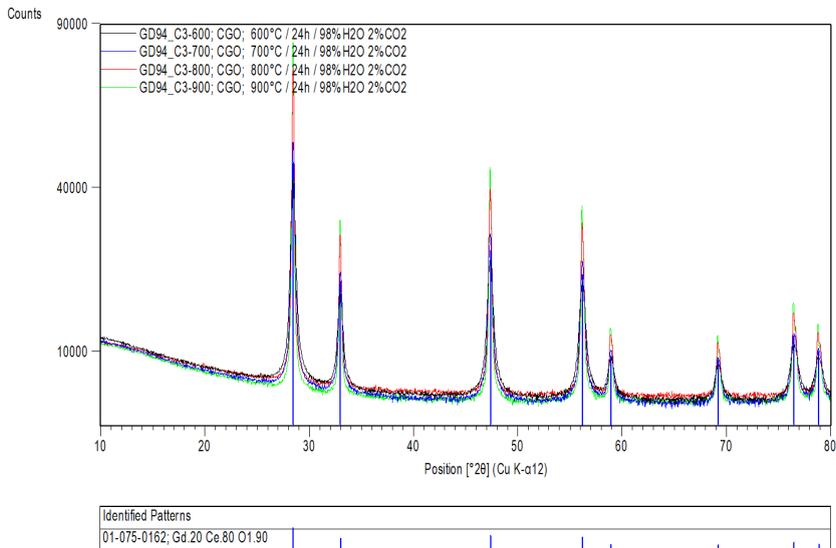


(a) CGO nach Auslagerung in der Gaszusammensetzung Nummer I (21 mol% H<sub>2</sub>, 48 mol% CO, 31 mol% H<sub>2</sub>O), publiziert in [218].

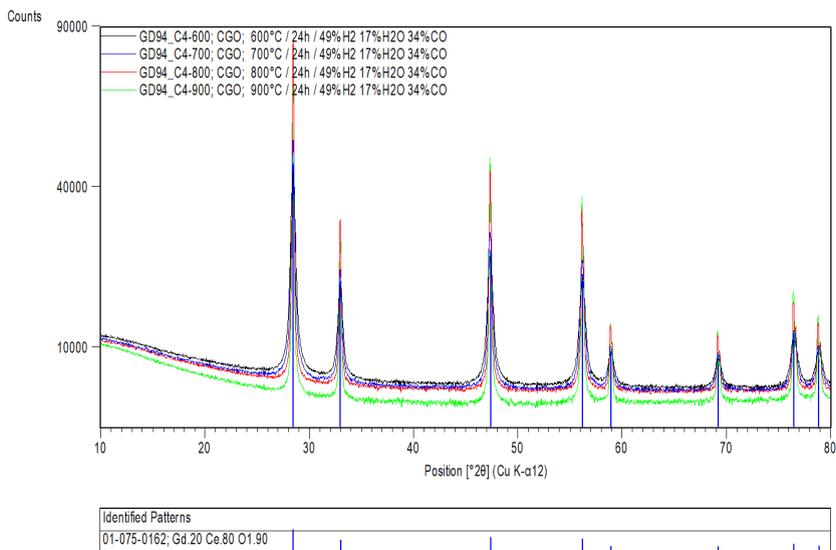


(b) CGO nach Auslagerung in der Gaszusammensetzung Nummer II (72 mol% H<sub>2</sub>, 24 mol% CO, 2 mol% CO<sub>2</sub>, 2 mol% H<sub>2</sub>O).

Abbildung 7.3: Gemessene Röntgenspektren von CGO nach Auslagerung in den Gaszusammensetzungen I-II bei 600 °C bis 900 °C für 24 h. Es sind keine Phasenänderungen in diesen Beugungsbildern zu erkennen. Gerät: Diffraktometer *EMPYREAN*; Einstellungen: Zeit pro Schritt = 0,4 s; Schrittweite = 0,026 °.



(a) CGO nach Auslagerung in der Gaszusammensetzung Nummer III (98 mol% H<sub>2</sub>O, 2 mol% CO<sub>2</sub>), publiziert in [218].



(b) CGO nach Auslagerung in der Gaszusammensetzung Nummer IV (49 mol% H<sub>2</sub>, 17 mol% H<sub>2</sub>O, 34 mol% CO).

Abbildung 7.4: Gemessene Röntgenspektren von CGO nach Auslagerung in den Gaszusammensetzungen III-IV bei 600 °C bis 900 °C für 24 h. Es sind keine sichtbaren Verunreinigungen in diesen Beugungsbildern zu erkennen. Gerät: Diffraktometer EMPYREAN; Einstellungen: Zeit pro Schritt = 0,4 s; Schrittweite = 0,026 °.

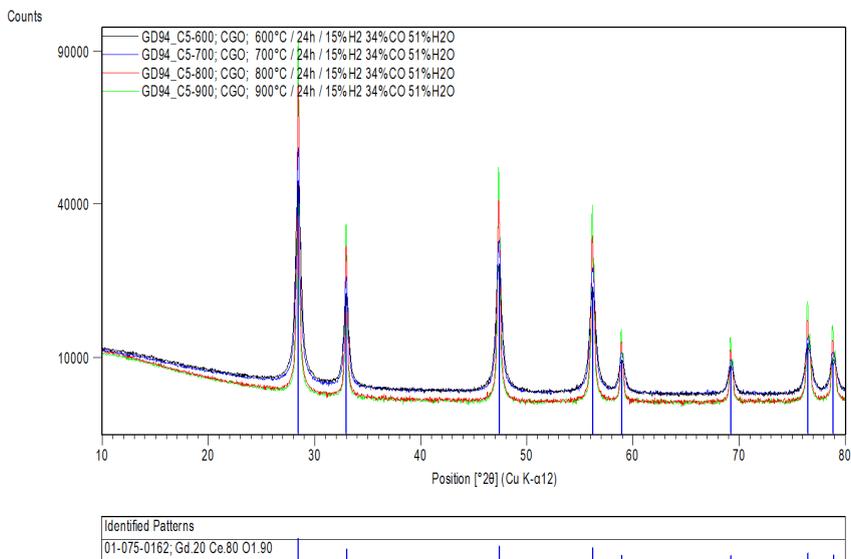
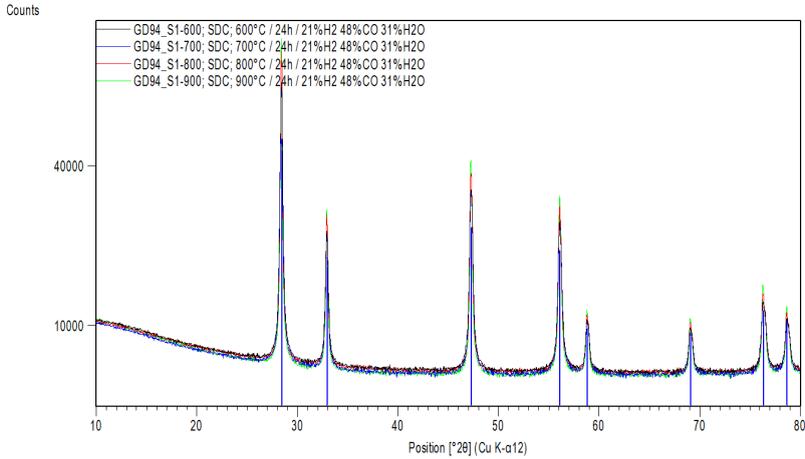


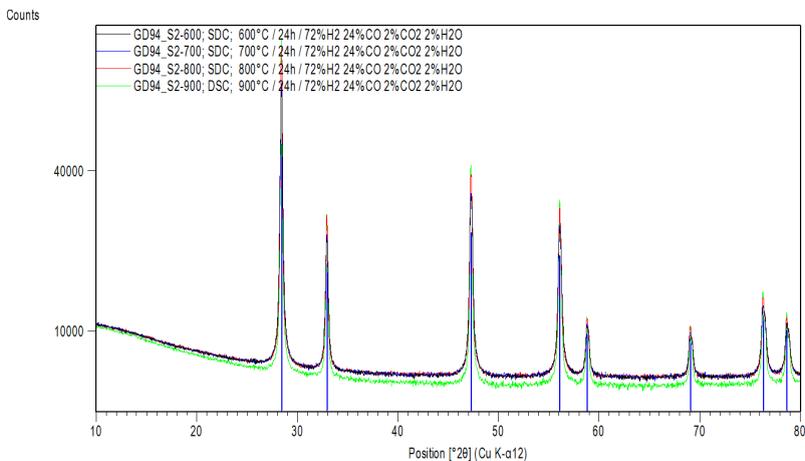
Abbildung 7.5: Gemessenes Röntgenspektrum von CGO nach Auslagerung in der Gaszusammensetzung V (15 mol% H<sub>2</sub>, 34 mol% CO, 51 mol% H<sub>2</sub>O) bei 600 °C bis 900 °C für 24 h. Es sind keine sichtbaren Verunreinigungen in diesem Beugungsbild zu erkennen. Gerät: Diffraktometer *EMPYREAN*; Einstellungen: Zeit pro Schritt = 0,4 s; Schrittweite = 0,026 °, publiziert in [218].

## CSO



Identified Patterns
01-075-0158; Sm.20 Ce.80 O1.90

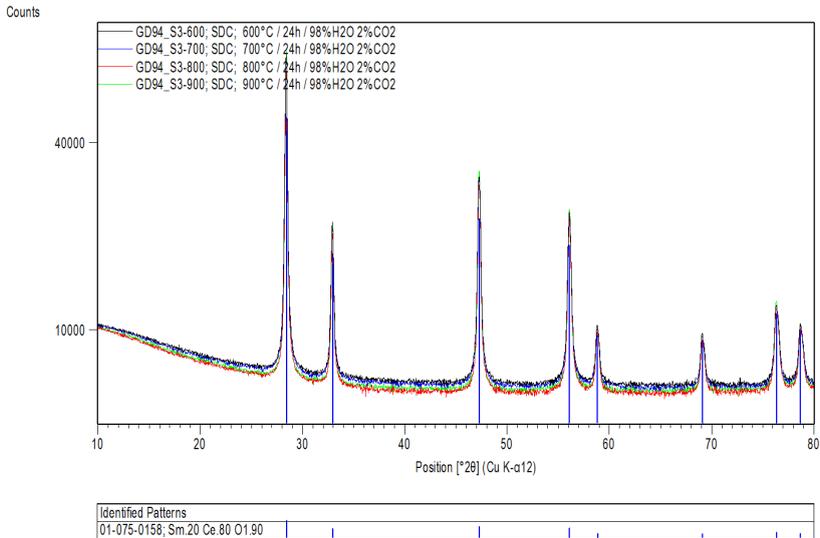
(a) CSO nach Auslagerung in der Gaszusammensetzung Nummer I (21 mol% H<sub>2</sub>, 48 mol% CO, 31 mol% H<sub>2</sub>O), publiziert in [218].



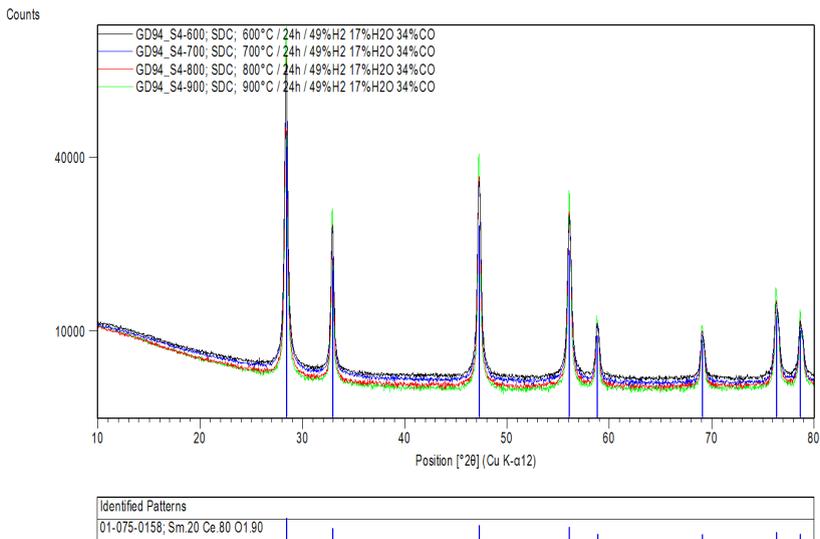
Identified Patterns
01-075-0158; Sm.20 Ce.80 O1.90

(b) CSO nach Auslagerung in der Gaszusammensetzung Nummer II (72 mol% H<sub>2</sub>, 24 mol% CO, 2 mol% CO<sub>2</sub>, 2 mol% H<sub>2</sub>O).

Abbildung 7.6: Gemessene Röntgenspektren von CSO nach Auslagerung in den Gaszusammensetzungen I-II bei 600 °C bis 900 °C für 24 h. Es sind keine sichtbaren Verunreinigungen in diesen Beugungsbildern zu erkennen. Gerät: Diffraktometer *EMPYREAN*; Einstellungen: Zeit pro Schritt = 0,4 s; Schrittweite = 0,026 °.



(a) CSO nach Auslagerung in der Gaszusammensetzung Nummer III (98 mol% H<sub>2</sub>O, 2 mol% CO<sub>2</sub>), publiziert in [218].



(b) CSO nach Auslagerung in der Gaszusammensetzung Nummer IV (49 mol% H<sub>2</sub>, 17 mol% H<sub>2</sub>O, 34 mol% CO).

Abbildung 7.7: Gemessene Röntgenspektren von CSO nach Auslagerung in den Gaszusammensetzungen III-IV bei 600 °C bis 900 °C für 24 h. Es sind keine sichtbaren Verunreinigungen in diesen Beugungsbildern zu erkennen. Gerät: Diffraktometer *EMPYREAN*; Einstellungen: Zeit pro Schritt = 0,4 s; Schrittweite = 0,026 °.

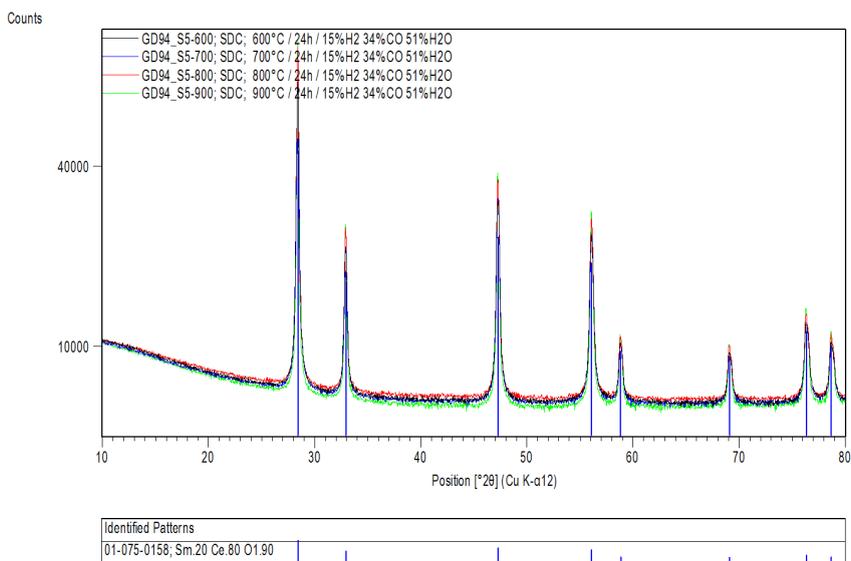


Abbildung 7.8: Gemessenes Röntgenspektrum von CSO nach Auslagerung in der Gaszusammensetzung V (15 mol% H<sub>2</sub>, 34 mol% CO, 51 mol% H<sub>2</sub>O) bei 600 °C bis 900 °C für 24 h. Es sind keine sichtbaren Verunreinigungen in diesem Beugungsbild zu erkennen. Gerät: Diffraktometer EMPYREAN; Einstellungen: Zeit pro Schritt = 0,4 s; Schrittweite = 0,026 °, publiziert in [218].

### 7.1.3.2 Atmosphäre mit H<sub>2</sub>S-Verunreinigung

Hier wurden die gleichen Gaszusammensetzungen wie im vorherigen Kapitel mit zusätzlichen 200 ppm H<sub>2</sub>S verwendet. Die Gaszusammensetzung III (98 mol% H<sub>2</sub>O, 2 mol% CO<sub>2</sub>) wurde im Folgenden nicht mehr verwendet, weil die H<sub>2</sub>S-Verunreinigung nur an der Feed-Seite und nicht an der Sweep-Seite vorkommt.

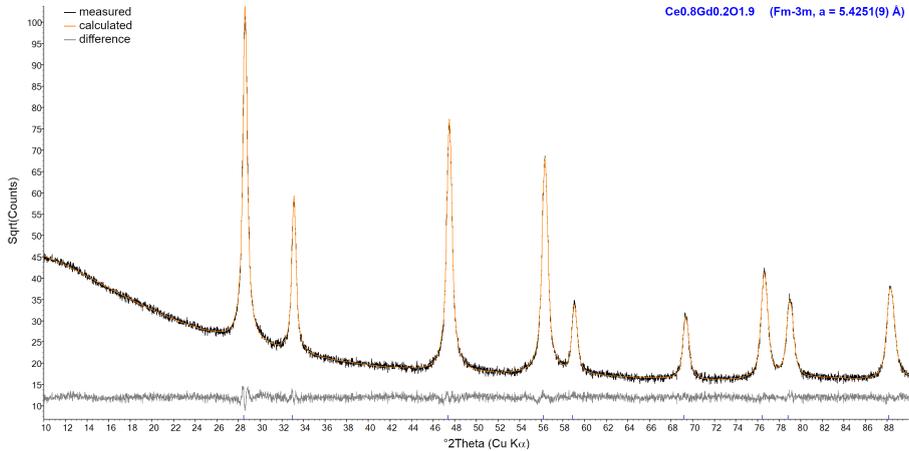
In den Beispielabbildungen 7.9 und 7.10 sind die Röntgenspektren für 600 °C und 900 °C von CGO bzw. CSO nach der Auslagerung in den vergasungsrelevanten Gasatmosphären (siehe Tabelle 6.1) mit der Verunreinigung von H<sub>2</sub>S dargestellt. Die restlichen Röntgenspektren befinden sich im Anhang ab Seite XIII.

Hier wurden nur 600 °C und 900 °C Messungen analysiert. Es wird davon ausgegangen, dass neue Phasen sich meistens oberhalb oder unterhalb einer Temperatur bilden können. Eine Phasenbildung in einem kleinen, mittleren Temperaturbereich werden als unwahrscheinlich angesehen. Deswegen reicht es zunächst aus, die höchste und die niedrigste Temperatur zu analysieren. Sollte(n) bei diesen Temperaturen Phasenbildung(en) auftreten, sollten die Zwischentemperaturen auch noch ausgewertet werden, um zu klären, ab oder bis wo Phasenänderungen entstehen. Da für 700 °C und 800 °C keine weiteren Veränderungen erwartet wurden, wurden diese nicht untersucht.

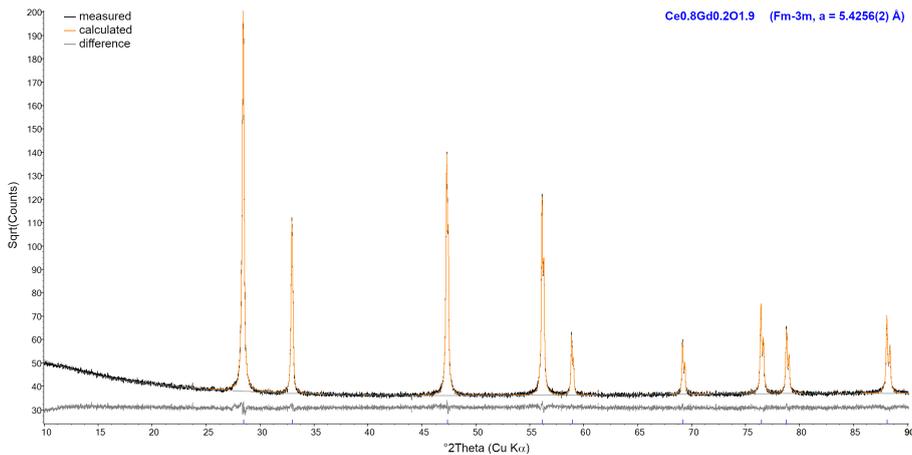
In diesen Röntgenspektren ist zu sehen, dass die Auslagerungsversuche mit den verschiedenen Gaszusammensetzungen und einer Verunreinigung von 200 ppm H<sub>2</sub>S keinen Einfluss auf die Kristallstruktur von CGO und CSO haben. Alle Spektren zeigen ein sauberes, einphasiges Spektrum des jeweiligen Ausgangsmaterials. Die abgebildeten Kristallstrukturen nach den Auslagerungsexperimenten entsprechen den Kristallstrukturen vor der Auslagerung (zum Vergleich, siehe Kapitel 7.1.1).

Auch hier wurde gezeigt, dass die Materialien unter den betrachteten Vergasungsbedingungen mit zusätzlichen 200 ppm H<sub>2</sub>S chemisch stabil sind. Daher können beide untersuchten Sauerstoff-Ionenleiter (CGO und CSO) zur Herstellung der hier entwickelten Membranen im nächsten Schritten verwendet werden.

## CGO nach Auslagerung in der Gaszusammensetzung IV



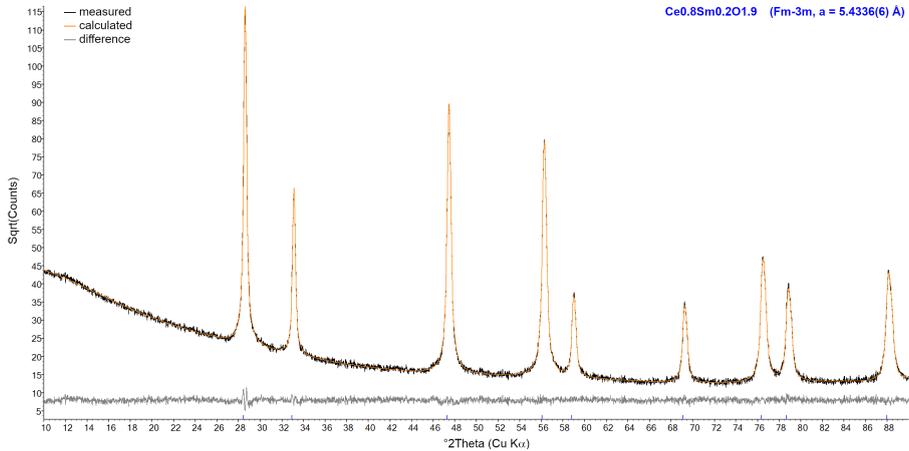
(a) 600 °C, Gerät: Diffraktometer D4 ENDEAVOR.



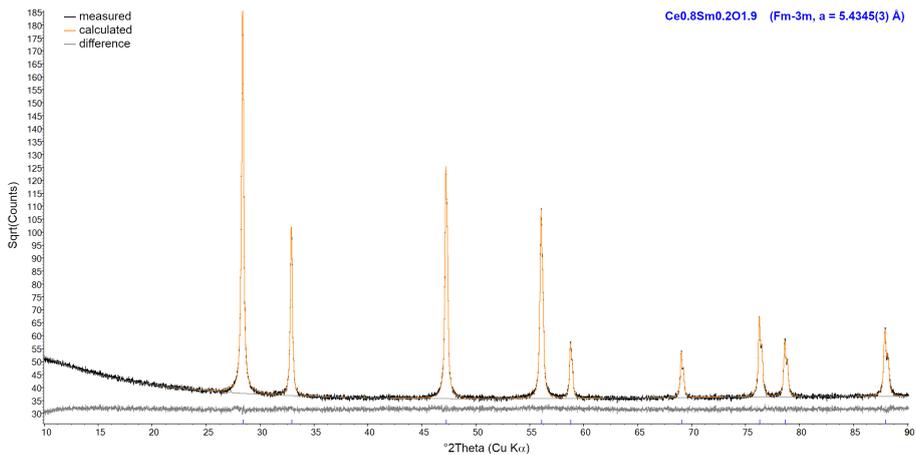
(b) 900 °C, Gerät: Diffraktometer EMPYREAN; Einstellungen: Zeit pro Schritt = 0,2 s; Schrittweite = 0,013 °.

Abbildung 7.9: Gemessene Röntgenspektren von CGO nach Auslagerung in der Gaszusammensetzung Nummer IV (49 mol% H<sub>2</sub>, 17 mol% H<sub>2</sub>O, 34 mol% CO, 34 mol% CO) für 24 h. Es sind keine sichtbaren Verunreinigungen in diesen Beugungsbildern zu erkennen.

## CSO nach Auslagerung in der Gaszusammensetzung I



(a) 600 °C, Gerät: Diffraktometer D4 ENDEAVOR.



(b) 900 °C, Gerät: Diffraktometer EMPYREAN; Einstellungen: Zeit pro Schritt = 0,2 s; Schrittweite = 0,013 °.

Abbildung 7.10: Gemessene Röntgenspektren von CSO nach Auslagerung in der Gaszusammensetzung Nummer I (21 mol% H<sub>2</sub>, 48 mol% CO, 31 mol% H<sub>2</sub>O) für 24 h. Es sind keine sichtbaren Verunreinigungen in diesen Beugungsbildern zu erkennen.

## 7.2 Carbonatschmelze

Zu Beginn wurden die Ausgangsmaterialien der Carbonatschmelze mittels XRD untersucht. Aus den Dampfdrucksimulationen wurden mögliche Materialkombination nämlich  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{CaCO}_3$  und  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{SrCO}_3$  ermittelt. Diese wurden danach auf ihre möglichen isobaren Phasengleichgewichte bzw. Phasenstabilitäten in Abhängigkeit von Temperatur und Zusammensetzung analysiert.

### 7.2.1 Materialuntersuchung

Bei der Überprüfung der verwendeten Ausgangsmaterialien für die Carbonatschmelze wurden die Materialien  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  und  $\text{BaCO}_3$  ausgewählt.

In Tabelle 7.6 sind die spezifischen Angaben der verwendeten Chemikalien mit Lieferant und Reinheit zusammengefasst. Es kommen einige Materialien doppelt vor, da diese sehr häufig verwendet wurden und somit neu bestellt werden mussten. Bei der Bestellung der Materialien wurde auf ein sehr reines Material Wert gelegt, da schon kleinste Verunreinigungen in den Pulvern zu Abweichungen bei den Messungen führen können. Die Eingangskontrollen sind mittels XRD (siehe Kapitel 6.1.3) durchgeführt worden. Dabei ist für  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ein luftdichter Probenträger mit kugelförmigen Polycarbonat-Aufbau verwendet worden, da  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  sehr leicht an Luft reagiert.

Tabelle 7.6: Angaben zu den verwendeten Carbonaten: Die oberen Carbonate wurden zuerst verwendet. Da diese nach einiger Zeit aufgebraucht waren, wurden neue Carbonate bestellt, diese sind im unteren Teil zu sehen.

Name	Lieferant	Reinheit	Bemerkung
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	Acros organics	99,999 %	Metallspurenanalyse, reinst
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	Alfa Aesar	99,997 %	Metallspurenanalyse
$\text{K}_2\text{CO}_3$	Alfa Aesar	99,997 %	Metallspurenanalyse
$\text{CaCO}_3$	Acros organics	99,999 %	Metallspurenanalyse
$\text{SrCO}_3$	Aldrich Germany	99,995 %	Metallspurenanalyse
$\text{BaCO}_3$	Alfa Aesar	99,95 %	Metallspurenanalyse
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	Alfa Aesar	99,998 %	Metallanalyse ohne $\text{Ca}^8$
$\text{CaCO}_3$	Acros organics	99,999 %	Metallspurenanalyse
$\text{SrCO}_3$	Alfa Aesar	99,994 %	Metallanalyse

In der Eingangskontrolle zeigen  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  im Röntgenspektrum keine Auffälligkeiten und sind somit einphasig. Im Röntgenspektrum von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ist eine zweite, nicht identifizierbare Phase zu erkennen. Der Gehalt dieser Phase nimmt während der Lagerung im nicht 100 %ig luftdichten Probenträger zu. Es wird eine Hydratphase vermutet, die sich erst nach dem Ausschleusen aus dem Handschuhkasten gebildet hat.

Im Röntgenspektrum von  $\text{BaCO}_3$  ist noch eine weitere  $\text{C}_4\text{H}_6\text{BaO}_4$  (Bariumacetat)-Phase zu erkennen. Das Material besteht nur aus 98 Gew.-%  $\text{BaCO}_3$  und 2 Gew.-% Bariumacetat ( $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ). Diese schwache Nebenphase (Bariumacetat) stammt anscheinend aus dem Herstellungsprozess, da das Pulver vermutlich nicht komplett kalziniert wurde.

Bei den nachbestellten Chemikalien, siehe unterer Teil der Tabelle 7.6, zeigten  $\text{CaCO}_3$  und

<sup>8</sup>Ca < 20 ppm

SrCO<sub>3</sub> keine Auffälligkeiten. Bei Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wurde eine zweite Phase Lithiumhydroxid (LiOH) mit ca. 1 Gew.-% gefunden. Es wird angenommen, dass der luftdichte Probenträger zwischen Handschuhkasten und Röntgengerät dicht gewesen ist, da die Messung nach einiger Zeit wiederholt wurde und keine messbare Zunahme von LiOH festgestellt wurde. Eine weitere Unbekannte ist der Herstellprozess. Anscheinend wurde dort zu wenig LiOH in Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> umgesetzt. Da diese ungewollte Verunreinigung zu Problemen führen kann, wurde das Material für 1 h bei 200 °C unter CO<sub>2</sub> ausgelagert. Im Röntgenspektrum ist immer noch die LiOH-Phase mit ca. 0,3 Gew.-% zu erkennen. Im Vergleich zu vorher könnte es sein, dass aufgrund der Auslagerung die LiOH-Menge von ca. 1 Gew.-% auf 0,3 Gew.-% gesunken ist. Da aber der Fehler auf dieser Messung bei ca. 1 Gew.-% liegt, ist diese Absenkung kritisch zu betrachten. Deswegen wird angenommen, dass die Auslagerung kaum einen Effekt auf die Eliminierung der Verunreinigung hat. Daher wurde von der Firma ACROS ORGANICS eine größere Menge Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bestellt. Leider zeigte auch dieses Material eine LiOH Phase (0,3 Gew.-% ± 1 Gew.-%). Aufgrund dessen wurde danach nur noch das Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> von ALFA AESAR verwendet.

Das Resultat dieser Messungen zeigt, dass einige Ausgangspulver keine oder nur sehr geringe Verunreinigungen aufwiesen. Bei den sehr geringen Verunreinigungen handelt es sich um das kaum verwendete K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, dass im Handschuhkasten aber ohne Verunreinigung angenommen wird. Das einmal verwendete BaCO<sub>3</sub> weist eine Verunreinigung von ca. 2 Gew.-% von Ba(CH<sub>3</sub>OO)<sub>2</sub> auf. Das nachgekauft Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> hat anfänglich eine LiOH Verunreinigung von 1 Gew.-%, die durch eine weitere Auslagerung unter CO<sub>2</sub> auf ca. 0,3 Gew.-% zurück gegangen ist. Dabei ist zu beachten, dass der Messfehler bei ca. 1 Gew.-% liegt. Die folgenden Messungen wurden in geschlossenen Tiegeln durchgeführt oder unter CO<sub>2</sub>-Atmosphäre. Bei letzterem reagiert das LiOH wieder zu Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, sodass diese Verunreinigung erstmal nicht weiter betrachtet wurde.

### 7.2.2 Zersetzungs- und Verdampfungsraten

Es wurden folgende Carbonate auf die Zersetzungs- und Verdampfungsraten in Synthetischer Luft untersucht: Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub> und BaCO<sub>3</sub>. Diese verwendeten Materialien wurden mit Reinheit und Herkunft im oberen Teil der Tabelle 7.6 aufgelistet.

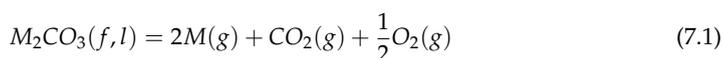
Alle Materialien wurden in einem Handschuhkasten unter Argon gelagert und präpariert. Dazu wurden die reinen Materialien in einem Keramiktiegel eingewogen und mit einer Differenzthermoanalyse (DTA) gemessen. Die Carbonate wurden Isotherm (also ein Zyklus) unter

Tabelle 7.7: Haltezeiten, Massenänderung ( $\Delta m$ ) und Verdampfungs- bzw. Zersetzungsrate ( $\Delta m/\Delta t$ ) der verwendeten Carbonate in Synthetischer Luft.

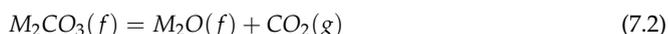
Material	Haltezeit [h]	$\Delta m$ [%]	$\Delta m/\Delta t$ [%/h]
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (650 °C)	18	-1,90	-0,12
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (700 °C)	28	-4,07	-0,27
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (650 °C)	18	0,00	0,00
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (800 °C)	18	-0,15	-0,01
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	24	-0,90	-0,06
CaCO <sub>3</sub>	18	-36,91	-3,08
SrCO <sub>3</sub>	18	-0,05	-0,01
BaCO <sub>3</sub>	14	-0,18	-0,02

Synthetischer Luft (20 % O<sub>2</sub> und 80 % N<sub>2</sub>) erhitzt. Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wurde bis 650 °C und 700 °C; SrCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bis 650 °C und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und BaCO<sub>3</sub> bis 800 °C gemessen. Die Messungen hatten alle eine Heizrate von 5 K/min. Bis auf BaCO<sub>3</sub> wurden alle Carbonate mit 20 K/min abgekühlt, da betrug die Abkühlrate 5 K/min. Die Haltezeit, Massenänderung ( $\Delta m$ ) und die Verdampfungs- bzw. Zersetzungsrate ( $\Delta m / \Delta t$ ) je Messung sind in Tabelle 7.7 aufgelistet.

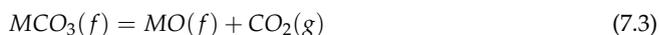
Die kongruente Verdampfungsreaktion von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> lautet:



Die Zersetzungsreaktion von Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ist:



und für CaCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub> und BaCO<sub>3</sub> ist die Zersetzungsreaktion:



Um die Zersetzung von Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub> und BaCO<sub>3</sub> zu verhindern, kann der CO<sub>2</sub>-Partialdruck während einer DTA-Messung erhöht werden. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> verdampfen kongruent.

Bei der Auswertung wurde die Massenänderung [mg] in der Thermogravimetrie-Kurve (TG-Kurve) im gehaltenen Temperaturbereich in einem festen Zeitintervall betrachtet. Diese Massenänderung wurde durch das betrachtete Zeitintervall geteilt. Dadurch wurde die Verdampfungs- bzw. Zersetzungsrate ermittelt und über der Temperatur im Säulendiagramm aufgetragen, siehe Abbildung 7.11.

Diese Ergebnisse sollten relativ zueinander betrachtet werden, da die Materialien eine Zersetzungs- oder Verdampfungsrate haben. SrCO<sub>3</sub> ist im Vergleich zu den anderen Carbonaten relativ stabil und zersetzt sich wenig. Dagegen zersetzt sich CaCO<sub>3</sub> sehr stark. Bei Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> steigt die Zersetzung bei steigender Temperatur leicht an. Die Messung von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bei 650 °C weist keine Massenänderung auf und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ist somit bis zu dieser Temperatur stabil. Deswegen wurde diese Messung im Diagramm nicht extra aufgeführt.

In der Literatur wurde annähernd etwas ähnliches zu dem hier vorgestellten Versuch gefunden. Dabei wurde eine etwas andere Zersetzungsreaktion betrachtet. Chen et al. [219] haben mit MPE<sup>9</sup> unter experimentellen Bedingungen von TGA-Versuchen (20 mg), Aufheizrate 10 K/min und einem Gasfluss von Ar/CO<sub>2</sub> von 730 ml/min die Zersetzungsdrücke (CO<sub>2</sub>-Partialdrücke) verschiedener Carbonate berechnet, siehe Abbildung 7.12.

Diese Berechnungen können nicht direkt mit den hier vorgestellten Messdaten verglichen werden. Es können nur die Verhältnisse der Carbonate zueinander betrachtet werden. Dafür wurden nachträglich senkrechte, **blaue** Linien bei 650 °C, 700 °C und 800 °C eingezeichnet. Die Linien bei 650 °C und 700 °C passen sehr gut mit den gemessenen Zersetzungs- bzw. Verdampfungsraten überein. Bei 800 °C entsprechen die Simulationen nicht so gut den hier vorgestellten, experimentell bestimmten Daten.

<sup>9</sup>MPE bedeutet „multiphase equilibrium“ (MPE) und ist eine Software, die von CSIRO entwickelt wurde [220].

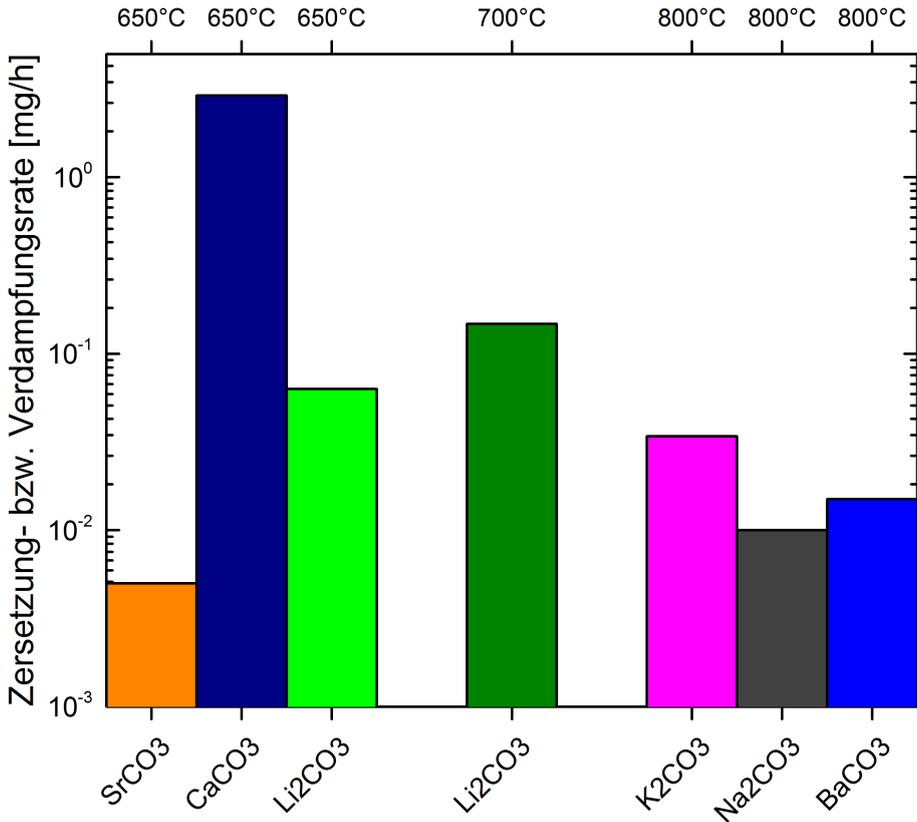


Abbildung 7.11: Zersetzungs- und Verdampfungsraten der Carbonate in Synthetischer Luft: Es wurden die Temperaturen 650 °C, 700 °C und 800 °C untersucht. In dieser Grafik wurden die Messung von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bei 650 °C nicht eingetragen, da sie keine Massenänderung aufwies und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> somit stabil ist. Bei steigender Temperatur schmelzen die Alkalicarbonate (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) auf und verdampfen dann. Dagegen zersetzen sich die Erdalkalicarbonate (BaCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>). Darum sind die Ergebnisse nur relativ zueinander zu betrachten. Weiteres dazu befindet sich im Text.

Die Erkenntnis aus diesen Messungen ist, dass unter synthetischer Luft im Vergleich zu den anderen Carbonaten CaCO<sub>3</sub> sich stark zersetzt und SrCO<sub>3</sub> sich relativ stabil verhält. Weiterhin ist Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bis mindestens 650 °C stabil. Es wurde gezeigt, dass die Materialien sich unter Synthetischer Luft zersetzen. Wie sich die Materialien unter Synthesegas (siehe Kapitel 6.3.1) in einem IGCC verhalten, wird im nächsten Kapitel diskutiert.

### 7.2.3 Zersetzungs- und Schmelztemperatur

Ein Überblick über die charakteristischen Schmelz- und Zersetzungstemperaturen der Alkali- und Erdalkalicarbonate ist in Tabelle 7.8 dargestellt. Je nach Quelle liegt die Schmelztemperatur für die Alkalicarbonate (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) ungefähr zwischen 700 °C und 900 °C und für die Erdalkalicarbonate dagegen zwischen ca. 400 °C und 1200 °C. Somit zersetzen sich die Materialien, bevor sie schmelzen. Hier wird eine Betriebstemperatur der Membran zwischen 600 °C und 900 °C angestrebt. Beim Vergleich mit Tabelle 7.8 fällt auf, dass für die Erdalkalicar-

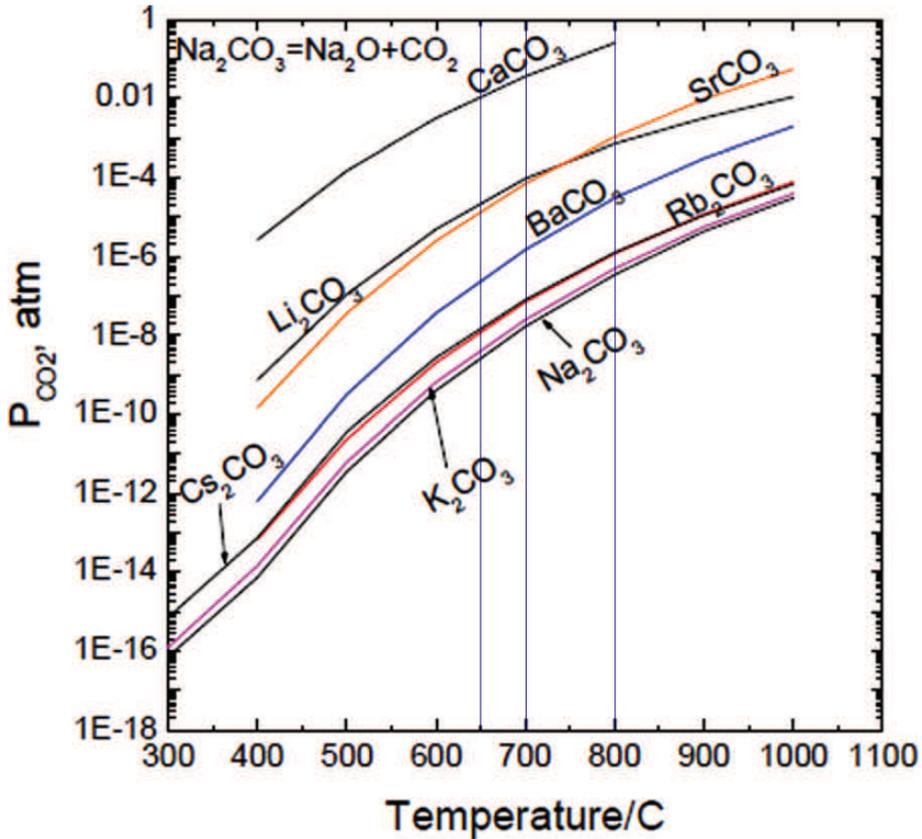


Abbildung 7.12: Literaturdaten einer Berechnung vom Zersetzungsdruck von CO<sub>2</sub> für verschiedene Carbonate: Es wurde mit „multiphase equilibrium“ (MPE) (eine Software von CSIRO) unter experimentellen Bedingungen von TGA-Versuchen (20 mg), Aufheizrate 10 K/min und einen Gasfluss von Ar/CO<sub>2</sub> mit 730 ml/min simuliert. Die senkrechten, blauen Linien wurden zusätzlich eingemalt, um besser die Messdaten mit der Literatur relativ zueinander zu vergleichen, [219].

bonate bei diesen Temperaturen Zersetzungsreaktionen eintreten. Die Alkalicarbonate auf der anderen Seite schmelzen zum Teil erst bei über 900 °C und liegen dadurch im Betriebsbereich nicht flüssig vor. Eine Möglichkeit ist daher, ein binäres oder ternäres System einzusetzen. In binären oder ternären Systemen senken Eutektika den Schmelzpunkt und vermeiden Zersetzung.

Tabelle 7.8: Literaturwerte der gewählten Alkali- und Erdalkalicarbonate.

Material	Schmelztemperatur [°C]	Zersetzungsintervall [°C]	Quellen
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	735	-	[221]
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	720	-	[222]
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	733	-	[223]
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	720	-	[224]
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	724	-	[225]
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	732,9	-	[226]
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	860	-	[227]
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	854	-	[222]
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	903	-	[227]
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	901	-	[222]
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	905	-	[225]
CaCO <sub>3</sub>	-	400 - 900	[228]
SrCO <sub>3</sub>	-	810 - 1000	[228]
BaCO <sub>3</sub>	-	930 - 1155	[228]

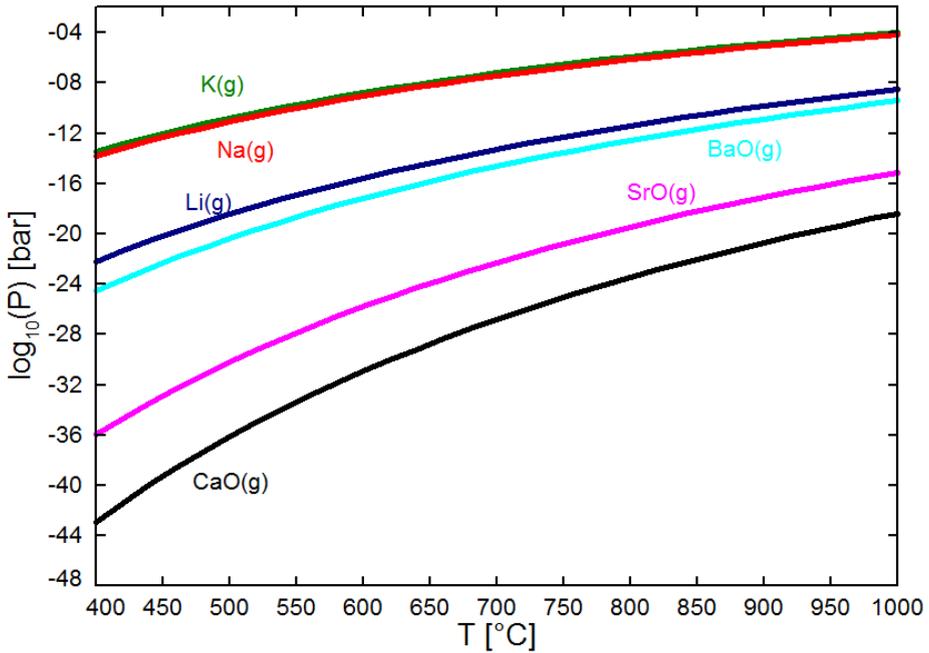
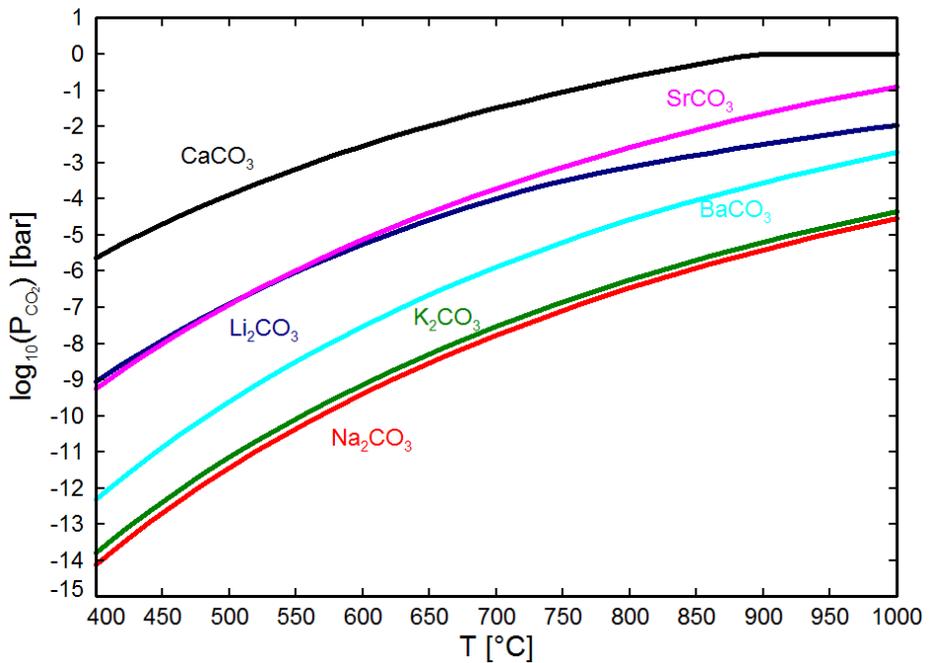
#### 7.2.4 Dampfdrucksimulation

In der Literatur wird für die Membran mit einem Gasgemisch aus CO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> und/oder CO experimentiert. Der CO<sub>2</sub>-Transport innerhalb der Membran und die Membranmaterialien werden mit diesen Gasgemischen nur unter Laborbedingungen betrachtet. Diese Gasgemische verhalten sich aber anders als die realen Synthesegase im IGCC. Um näher an die Betriebsbedingungen in einem IGCC für die Membran bzw. den Membranreaktor heranzukommen, wird, wie oben schon erwähnt, eine Betriebstemperatur zwischen 600 °C und 900 °C angestrebt. Weiterhin werden hier die Dampfdrücke unter Luft und Synthesegas, angelehnt an IGCC-Bedingungen, berechnet. Die Dampfdruckberechnungen wurden mit dem Modul Equilib von FactSage durchgeführt.

Aufgrund der Reduzierung der Aktivität einer Komponente in einer Lösungsphase wird auch der Dampfdruck reduziert. Um diesen Dampfdruck unter Gleichgewichtsbedingungen zu bestimmen, wurden einige FactSage-Berechnungen mit der Version 6.4 ausgeführt. Aktuell sind die käuflich erwerblichen Datenbanken nicht geeignet, die thermodynamischen Eigenschaften aller Gemische, Komponenten und besonders der Lösungsphasen zwischen Alkali- und Erdalkalicarbonaten zuverlässig berechnen zu können. Deswegen wurde das Verhalten der reinen Carbonate in einer Art schlimmsten Fall Szenario betrachtet. Hier wurde die Datenbank FactPS verwendet. Diese beinhaltet keine Mischphasen sondern nur reine Komponenten.

Es wurden die Dampfdrücke für Gase mit höchster Aktivität des Gesamtmaterials mit und ohne Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) wie auch mit und ohne Synthesegas berechnet. Als Synthesegas wurde in diesen Simulationen 15 % H<sub>2</sub>, 34 % CO und 51 % H<sub>2</sub>O eingesetzt, das einem Synthesegas zur Herstellung von Wasserstoff (siehe Kapitel 6.3.1) entspricht. In allen Simulationen, Abbildung 7.13 (a) bis 7.14 (b), wurde der Temperaturbereich von 400 °C bis 1000 °C in 20 °C-Schritten und einem Druck von 1 bar verwendet.

Bei einer Berechnung mit FactSage unter Gleichgewichtsbedingungen wird die Aktivität in

(a) Es wurden Gase mit der höchsten Aktivität außer  $\text{CO}_2$  ausgewählt.(b) Es wurden von den Erdalkali- und Alkalicarbonaten immer die  $\text{CO}_2$ -Partialdrücke über den genannten Carbonaten ausgewählt.Abbildung 7.13: Dampfdrücke mit FactSage simuliert ohne Synthesegas: Die Dampfdrücke wurden von 400  $^{\circ}\text{C}$  bis 1000  $^{\circ}\text{C}$  in 20  $^{\circ}\text{C}$ -Schritten bei einem Druck von 1 bar berechnet.

der Gasphase berechnet, die der Fugazität entspricht. Bei der Annahme eines idealen Gases, das in den vorliegenden Simulationen berücksichtigt wurde, stimmt die Fugazität mit dem Dampfdruck bzw. Partialdruck überein.

In Abbildung 7.13 (a) und (b) sind die Simulation der Dampfdrücke ohne Synthesegas und in Abbildung 7.14 (a) und (b) die Dampfdrücke mit Synthesegas abgebildet. In Abbildung 7.13 (a) wurde immer die Gaskomponente des jeweiligen Alkali- und Erdalkalicarbonates mit der höchsten Aktivität ausgenommen  $\text{CO}_2$  ausgewählt. Es ist zu erkennen, dass bei den Alkalicarbonaten die zugehörigen Alkalimetalle die vorherrschenden Gasphasenspezies sind, während bei den Erdalkalicarbonaten die entsprechenden Erdalkalioxide dominieren. Die Erdalkalioxide sind die Spezies mit der höchsten Aktivität der Erdalkalicarbonate und haben die niedrigsten Dampfdrücke mit der folgenden Reihenfolge:  $\text{BaO} > \text{SrO} > \text{CaO}$ . Die  $\text{K(g)}$ - und  $\text{Na(g)}$ -Dampfdrücke liegen sehr dicht beieinander und haben zu den anderen dargestellten Dampfdrücken die höchsten Dampfdrücke, wobei der  $\text{K(g)}$ -Dampfdruck einen leicht höheren Wert aufweist. Die Dampfdrücke von  $\text{K(g)}$  und  $\text{Na(g)}$  liegen höher als von  $\text{Li(g)}$ . Die Gaskomponente mit der höchsten Aktivität von  $\text{CaCO}_3$  ( $\text{CaO(g)}$ ) ist um das 3-fache bis 1,2-fache tiefer als die Dampfdrücke von  $\text{K(g)}$ ,  $\text{Li(g)}$ ,  $\text{Na(g)}$ ,  $\text{BaO(g)}$  und  $\text{SrO(g)}$ , d.h.  $\text{CaO}$  hat den geringsten Dampfdruck in dieser Simulation.

In Abbildung 7.13 (b) sind die berechneten Dampfdrücke von  $\text{CO}_2$  der entsprechenden Alkali- und Erdalkalicarbonate ohne Synthesegas dargestellt. Hier liegen die  $\text{CO}_2$ -Dampfdrücke von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wieder sehr nahe beieinander, wobei der  $\text{CO}_2$ -Dampfdruck von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  wieder höher liegt. Für  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wurden nur Alkalicarbonate in der kondensierten Phase vorhergesagt, je nach Temperatur entweder als Feststoff oder als Flüssigkeit. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  kongruent verdampfen und sich danach zersetzen. Die  $\text{CO}_2$ -Dampfdrücke der Erdalkalicarbonate ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ) und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  sind teilweise eine Größenordnung höher als die zugehörigen Dampfdrücke aus 7.13 (a). Bei über  $520^\circ\text{C}$  ist die Reihenfolge zu den niedrigsten Dampfdrücken folgende:  $\text{CaCO}_3 > \text{SrCO}_3 > \text{Li}_2\text{CO}_3 > \text{BaCO}_3$ . Dies und die Gleichung 7.1 deuten daraufhin, dass Erdalkalicarbonate und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  sich zersetzen und  $\text{CO}_2$  freigesetzt wird.

Beim Vergleich mit der Literatur, besonders mit Chen et al. [219] (siehe Abbildung 7.12 auf Seite 85 fällt auf, dass die simulierten Dampfdrücke von  $\text{CO}_2$  ohne Synthesegas (siehe Abbildung 7.13 (b)) hervorragend übereinstimmen. Die hier simulierten Daten wurden mit FactSage erzeugt, während Chen et al. eine „multiphase equilibrium“ (MPE) Software für die Berechnung genutzt haben. Der einzige Unterschied findet sich im Vergleich von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{SrCO}_3$ . Chen et al. berichten, dass der Dampfdruck von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  bis  $750^\circ\text{C}$  höher als der von  $\text{SrCO}_3$  ist. Bei  $750^\circ\text{C}$  sind die dargestellten Dampfdrücke identisch, bei höherer Temperatur ist das Verhältnis umgekehrt. Die mit FactSage simulierten Dampfdrücke verhalten sich prinzipiell identisch, allerdings sind die Dampfdrücke von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{SrCO}_3$  schon bei  $520^\circ\text{C}$  identisch. Dieser Unterschied kann an leicht anderen Simulationsbedingungen und an unterschiedlichen thermodynamischen Daten liegen. Wenn der  $\text{CO}_2$ -Dampfdruck im Synthesegas höher als der vorhergesagte Zersetzungsdruck wird, sollten die Carbonate stabil sein. Deshalb wurden weitere Simulationen mit Synthesegas berechnet, siehe Abbildung 7.14 (a) und (b).

In Abbildung 7.14 (a) und (b) sind die Simulationen der Dampfdrücke mit Synthesegas dargestellt. Hier wurde als Synthesegas 15 %  $\text{H}_2$ , 34 %  $\text{CO}$  und 51 %  $\text{H}_2\text{O}$  verwendet. In Abbildung 7.14 (a) wurden wieder die Alkali- und Erdalkaliverbindungen mit der höchsten Aktivi-

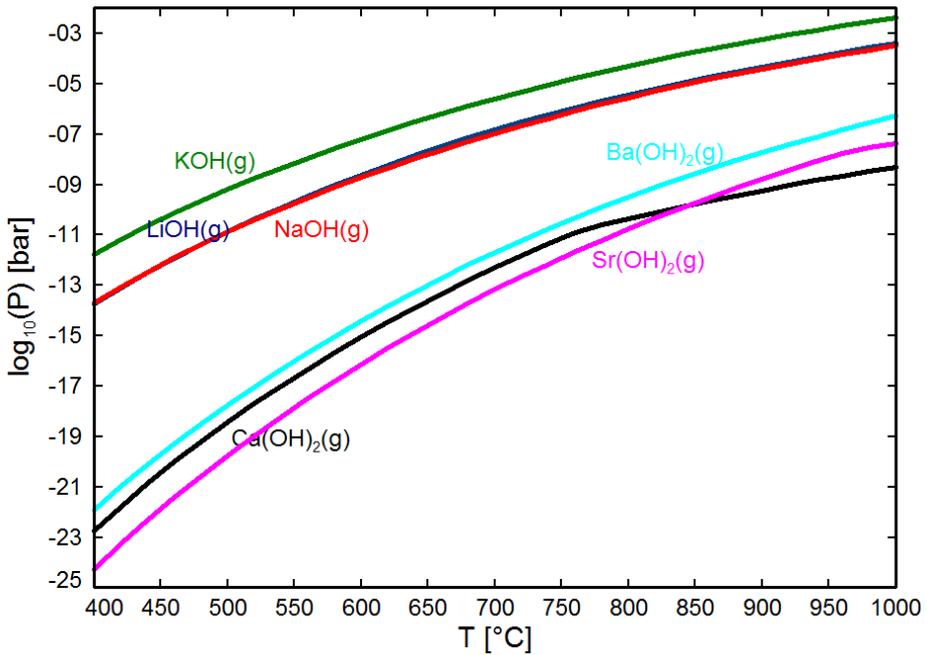
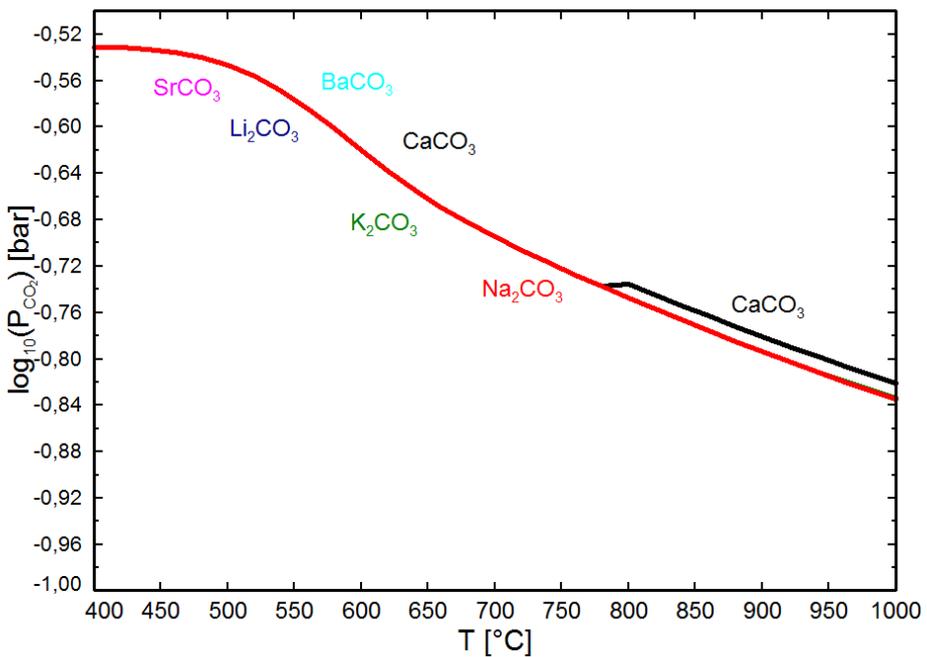
(a) Es wurden Gase mit der höchsten Aktivität außer  $\text{CO}_2$  ausgewählt.(b) Es wurden von den Erdalkali- und Alkalicarbonaten immer  $\text{CO}_2$ -Partialdrücke über den genannten Carbonaten ausgewählt.

Abbildung 7.14: Dampfdrücke mit FactSage simuliert mit folgendem Synthesegas: 15%  $\text{H}_2$ , 34%  $\text{CO}$ , 51%  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Dampfdrücke wurden von 400°C bis 1000°C in 20°C-Schritten bei einem Druck von 1 bar berechnet.

tät ausgewählt. Dabei ist bei allen Carbonaten die vorherrschende Gasphasenkomponente das Hydroxid. Die höchste Aktivität von KOH(g) (aus  $K_2CO_3$ ) und NaOH(g) (aus  $Na_2CO_3$ ) liegen nicht mehr direkt beieinander. Die Aktivität für NaOH (aus  $Na_2CO_3$ ) und LiOH (aus  $Li_2CO_3$ ) liegen jetzt direkt beieinander. Im Vergleich zu den anderen Dampfdrücken in dieser Abbildung ist der KOH(g)-Dampfdruck deutlich erhöht. Die Aktivität der Erdalkalihydroxide ist um Größenordnungen geringer als die der Alkalihydroxide. Die Reihenfolge unter ca. 850 °C ist  $Ba(OH)_2 > Ca(OH)_2 > Sr(OH)_2$  und über 850 °C ändert sich die Reihenfolge der letzten zwei zu:  $Sr(OH)_2 > Ca(OH)_2$ . Die Aktivität von LiOH rückt im Vergleich zu Abbildung 7.13 (a) hoch.  $Li_2CO_3$  verflüchtigt sich im Synthesegas deutlich stärker als ohne Synthesegas.

In Abbildung 7.14 (b) ist der berechnete Dampfdruck von  $CO_2$  über den untersuchten Carbonaten mit Synthesegas zu erkennen. Hier wurde das gleiche Synthesegas wie in in Abbildung 7.14 (a) verwendet. Alle Dampfdrücke haben einen identischen Verlauf für den  $CO_2$ -Partialdruck, welcher mit dem WGS-Gleichgewicht übereinstimmt, außer der  $CO_2$ -Dampfdruck von  $CaCO_3$ . Dieser  $CO_2$ -Dampfdruck von  $CaCO_3$  weicht bei ungefähr 775 °C von den anderen  $CO_2$ -Dampfdrücken ab und verläuft ab ca. 800 °C wieder parallel zu den anderen  $CO_2$ -Dampfdrücken. Die Zersetzungstemperatur von  $CaCO_3$  (siehe Tabelle 7.8) liegt zwischen 400 – 900 °C unter Luft.  $CaCO_3$  sollte sich nicht unter ca. 780 °C zersetzen. In diesen Berechnungen ist bis zu 780 °C der Dampfdruck von  $CO_2$  im hier betrachteten Synthesegas höher als der berechnete Zersetzungsdruck von  $CaCO_3$ . Die berechnete kondensierte Phase enthält unterhalb dieser Temperatur  $CaCO_3$  und oberhalb CaO. Deswegen kann sich  $CaCO_3$  ab 780 °C auch in Synthesegas zersetzen und es kann zur Funktionsbeeinträchtigung der Membran kommen. In dem simulierten Temperaturbereich findet für die Alkalicarbonate und die restlichen Erdalkalicarbonate keine Zersetzung statt. Im Gegensatz zu den Bedingungen ohne Synthesegas (zum Vergleich, siehe 7.13 (a) und (b)) ist  $Li_2CO_3$  auch unter diesen Bedingungen stabil. Alkalicarbonate sind unter den in dieser Arbeit angewendeten Bedingungen relativ flüchtig. Kaliumcarbonat ist am flüchtigsten und sollte somit nach Möglichkeit vermieden und/oder minimiert werden. Die Erdalkalicarbonate sind unter den untersuchten Anwendungsbedingungen wesentlich weniger flüchtig als die Alkalicarbonate und hinreichend stabil. Die Ausnahme ist Calciumcarbonat, welches sich bei ca. 780 °C zersetzt und deshalb nur bei niedrigen Temperaturen eingesetzt werden sollte.

Das Resümee dieser Simulation ist, dass die reinen Erdalkalicarbonate bei der hier verwendeten Betriebstemperatur (600 °C-900 °C) nicht schmelzen werden, sodass eine eutektische Mischung zwischen Erdalkali- und Alkalicarbonaten aus themodynamischer Sicht optimal wäre. Da  $Li_2CO_3$  auch unter den Synthesegasbedingungen stabil ist, ist dies für den Alkalicarbonat-Teil die beste Wahl. Da  $Ba(OH)_2$  einen etwas höheren Dampfdruck als  $Ca(OH)_2$  und  $Sr(OH)_2$  hat, wurden die Erdalkalicarbonate  $CaCO_3$  und  $SrCO_3$  verwendet. Auch wenn  $CaCO_3$  nur bis ca. 780 °C stabil ist, ist darunter eine Anwendung möglich.

### 7.2.5 Bestimmung der Phasengleichgewichte

Die Berechnungen im Kapitel 7.2.4 zeigen, dass  $Li_2CO_3$  und  $CaCO_3$  sich bei ausreichendem  $CO_2$ -Partialdruck und nicht zu hohen Temperaturen stabil verhalten. Unter diesen Bedingungen weisen diese beiden Carbonate die geringsten Dampfdrücke der betrachteten Carbonate auf. Deshalb wurde zuerst das binäre System  $Li_2CO_3/CaCO_3$  analysiert. Da als zweites, stabiles Carbonat  $SrCO_3$  in den Berechnungen ermittelt wurde, wurde dieses als nächstes untersucht. Dabei wurde das Phasendiagramm mittels DTA-Messung ermittelt, um das Eutektikum

zu bestimmen. Die binären Carbonatsysteme  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{CaCO}_3$  und  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{SrCO}_3$  wurden zuerst im geschlossenen Pt-Tiegel ohne zusätzliches Gas außer dem Schutzgas Argon gemessen. Aufgrund von einigen diskutierten Problemen wurden später die Systeme in einem offenen Keramiktiegel unter  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre analysiert.

### 7.2.5.1 $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{CaCO}_3$

In der Literatur haben Eitel und Skaliks [221] 1929 das Phasendiagramm  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{CaCO}_3$  bestimmt. Sie haben zuerst die Carbonate vor der Messung etwa drei Stunden bei  $120^\circ\text{C}$  getrocknet. Danach wurde das Gemisch in einem Platintiegel in einem Heraeustiegelofen erhitzt. In diesem Ofen wurde kontinuierlich trockene Kohlensäure eingeleitet. Die Temperatur wurde über ein Thermoelement, das frei in die Schmelze eingeführt wurde, und einem Millivoltmeter gemessen. Ihre Ergebnisse sind in Abbildung 7.15 (nur die schwarzen Linien ohne die gelben Balken) dargestellt. Das Eutektikum liegt bei 64 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3/36$  mol%  $\text{CaCO}_3$  und die Eutektikale bei  $662^\circ\text{C}$ . Weil es in der Literatur nur eine Veröffentlichung zu dieser Mischung gibt, wurde das Phasendiagramm erneut experimentell validiert.

Die hergestellten geschlossenen Proben-Röhrchen (siehe Seite 44) wurden bei verschiedenen Temperaturen zur Homogenisierung oberhalb der Schmelztemperatur ausgelagert, siehe Tabelle 7.9. Die Mischungen bis 36 mol%  $\text{CaCO}_3$  wurden bei  $750^\circ\text{C}$ , die Mischung 45 mol%  $\text{CaCO}_3$  bei  $900^\circ\text{C}$  und die Mischung 50 mol%  $\text{CaCO}_3$  bei  $850^\circ\text{C}$  ausgelagert. Danach wurden die Proben mit der Differenzthermoanalyse ohne Gaszufuhr analysiert.

Tabelle 7.9: Auslagerungstemperatur von  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{CaCO}_3$  im geschlossenen Pt-Tiegel: Es lag eine Aufheizrate von 6 K/min an.

$\text{CaCO}_3$ [mol%]	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ [mol%]	Ausheiztemperatur [ $^\circ\text{C}$ ]
10	90	750
20	80	750
36	64	750
45	55	900
50	50	850

In Abbildung 7.15 ist die Grafik von Eitel und Skaliks [221] mit der Eutektikalen bei  $662^\circ\text{C}$  zu erkennen. Dort wurden in gelben Balken die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Mischungen mit maximaler DTA-Messtemperatur (Höhe der gelben Balken) eingezeichnet. Es ist zu erkennen, dass die Mischung 45 mol%  $\text{CaCO}_3$  zweimal mit verschiedenen Temperaturen gemessen wurde. Die dazugehörigen DTA-Messkurven wurden in Abbildung 7.16 dargestellt. Reines  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  wurde auch im geschlossenen Pt-Tiegel gemessen, siehe Abbildung 7.17, das bei  $800^\circ\text{C}$  ausgelagert wurde.

Alle charakteristischen Punkte der Messkurven (Abbildung 7.16 und Abbildung 7.17) sind in Tabelle 7.10 zusammengetragen.

Diese Punkte wurden graphisch in Abbildung 7.18 dargestellt. Dieses Diagramm zeigt neben den roten Aufheiz- und blauen Abkühlpunkten auch die experimentellen Literaturdaten von Eitel und Skalisk [221]. Es ist zu erkennen, dass die Kurven von Eitel und Skaliks um ca.  $27^\circ\text{C}$  höher liegen als die Messpunkte in dieser Arbeit (siehe gepunktete Linie). Dies könnte daran liegen, dass die Temperaturkalibrierung Unstimmigkeiten aufweist. Um dies zu überprüfen,

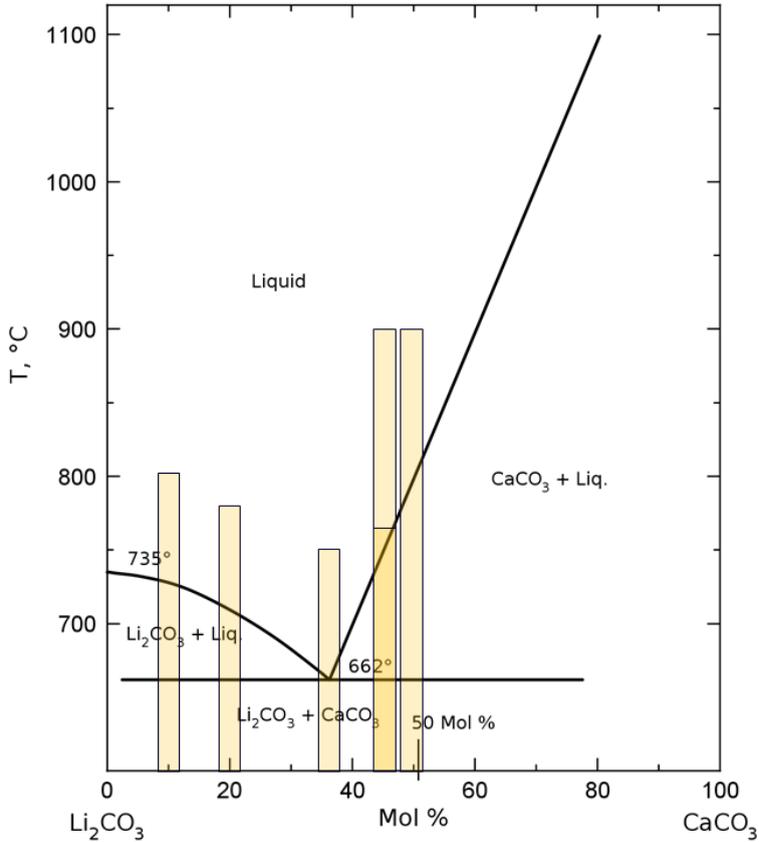


Abbildung 7.15: Aus der Literatur bekanntes binäres Phasendiagramm des Systems  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{CaCO}_3$  nach Eitel und Skaliks [221]: Die gelben, zusätzlich eingezeichneten Balken sind die in dieser Arbeit untersuchten Mischungen. Die Balkenhöhe gibt an, wie hoch die maximale, eingestellte Aufheiztemperatur in der DTA bei dieser Messung war. Es ist zu erkennen, dass die Mischung 45 mol%  $\text{CaCO}_3$  zweimal mit verschiedenen Temperaturen gemessen wurde.

wurde eine Messung mit KCl durchgeführt, weil der Schmelzpunkt von KCl ( $773^\circ\text{C}$  [229]) nahe am Schmelzpunkt bzw. im Temperaturbereich von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  liegt. Bei der Messung ist herausgekommen, dass der Messfehler der Temperaturkalibrierung bei ungefähr  $5^\circ\text{C}$  liegt. Eine weitere Fehlerquelle ist die Auswertung der Daten. Dieser Fehler ist gering und wird somit hier vernachlässigt. Der Fehler des DTA-Messgerätes wird durch die Temperaturkalibrierung verrechnet. Deshalb wird auf die DTA-Messwerte ein Fehler von  $\pm 5^\circ\text{C}$  angenommen.

Weiterhin ist im Diagramm zu erkennen, dass das Eutektikum an der selben Stelle vermutet wird, wie bei Eitel und Skaliks. Dort sind gut die vier Phasenbereiche  $\text{CaCO}_3$  + flüssig,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  +  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  + flüssig und flüssig zu erkennen. Die Schmelztemperatur des hier bestimmten Eutektikums liegt bei  $634^\circ\text{C}$ .

Eine weitere Linie ist bei ca.  $433^\circ\text{C}$  sichtbar (durchgezogene graue Linie). Dies könnte darauf schließen lassen, dass anscheinend ein weiterer Phasenübergang stattgefunden hat. Um dies

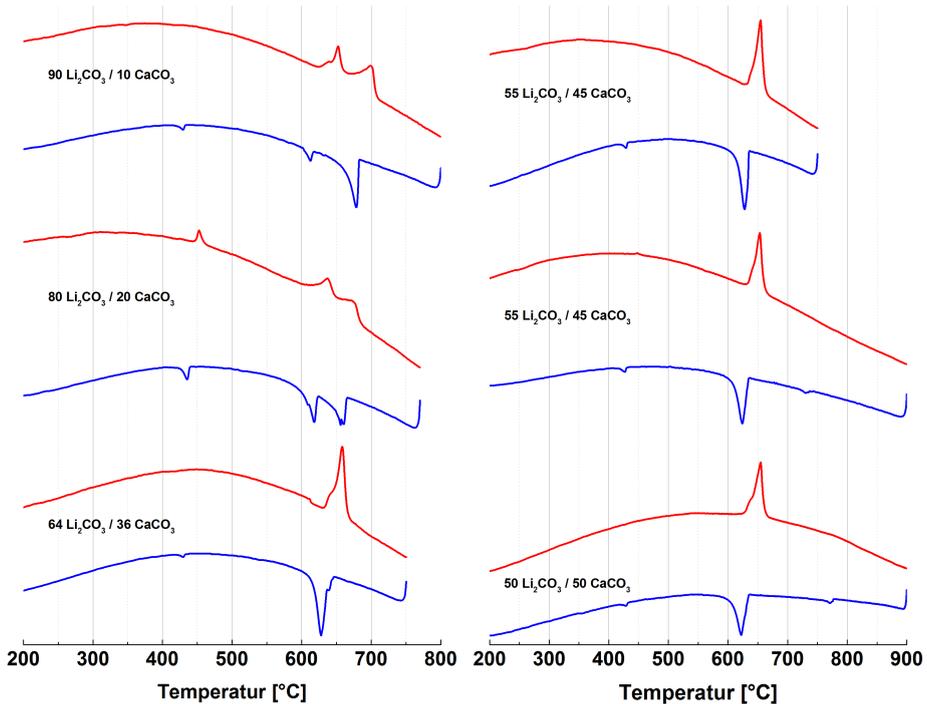


Abbildung 7.16: DTA-Messungen (429) für verschiedene Mischungen von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{CaCO}_3$  im geschlossenen Pt-Tiegel: Erste Aufheiz- bzw. erste Abkühlkurve

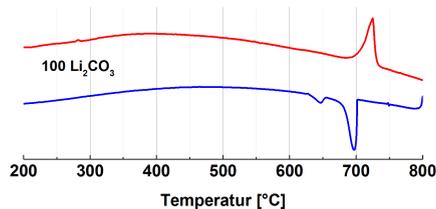


Abbildung 7.17: DTA-Messung (429) für reines  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  im geschlossenen Pt-Tiegel: Dieses Material wurde vorher bei  $800^\circ\text{C}$  ausgelagert.

genauer zu überprüfen, wurde eine Röntgenpulverdiffraktometrie-Messung (genaueres zur Methodik, siehe Kapitel 6.1.3) mit der Zusammensetzung 80%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ /20%  $\text{CaCO}_3$  durchgeführt. Diese Zusammensetzung hatte das größte Signal bei ca.  $433^\circ\text{C}$  im Vergleich zu den anderen DTA-Messungen. Die Röntgenpulverdiffraktometrie wurde unter  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre aufgenommen, siehe Abbildung 7.19. Dabei wurde zum einen der Ausgangszustand bei  $25^\circ\text{C}$  analysiert und zum anderen wurde ein spezielles Temperaturprofil bis  $550^\circ\text{C}$  angelegt. Es wurden zwei Heiz- bzw. Abkühlraten von  $2\text{ K/min}$  angelegt. Die Temperaturschritte unter  $350^\circ\text{C}$  betragen  $50\text{ K}$  und darüber  $25\text{ K}$ . Gemessen wurde von  $10$  bis  $80^\circ$   $2\theta$  in  $0,013^\circ$  Schritten und  $0,2\text{ s/Schritt}$  (Messzeit pro Diagramm ca. 19 min). Nach den zwei Zyklen wurde der Endzustand wieder gemessen. Der Anfangs- (schwarze Linie) und Endzustand (türkise Linie) nach zwei Temperaturdurchgängen ist in Abbildung 7.19 mit y-Versatz dargestellt. Im Anfangszu-

Tabelle 7.10: Ausgewählte und abgelesene DTA-Messwerte für verschiedene  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{CaCO}_3$ -Mischungen im geschlossenen Pt-Tiegel aus den Abbildungen 7.16 und 7.17. Die Werte wurden aufgetragen, siehe Abbildung 7.18.

<b>CaCO<sub>3</sub></b> [%]	<b>Aufheizen</b> [°C]	<b>Abkühlen</b> [°C]
0	704,6	
10	698,9	
10	624,8	432,4
10	641,6	
20	448,0	439,2
20	618,7	
20	678,6	
36	632,5	433,5
36	641,7	
45	632,0	431,5
45	640,3	
45	443,7	429,9
45	632,5	
45	639,9	736,7
50	626,9	432,2
50	639,5	776,6

stand bestand die Probe aus  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Bei ca.  $450^\circ\text{C}$  ist  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  nach den zwei Temperaturmessungen zerfallen und komplett zu  $\text{CaCO}_3$  abreagiert. Es sind keine weiteren Phasenumwandlungen zu beobachten. Die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Beugungsreflexe im Röntgenspektrum stammen vom Korund-Probenträger, da durch eine geringe Menge von 80 %  $\text{Li}_2\text{CO}_3/20\%$   $\text{CaCO}_3$  der Probenträger nicht vollständig bedeckt war.

In Abbildung 7.20 ist das Diffraktogramm von 80 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und 20 mol%  $\text{CaCO}_3$  von  $25^\circ\text{C}$  bis  $550^\circ\text{C}$  unter  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre abgebildet. Der Reflex bei  $18^\circ$  kommt von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und wird bei steigender Temperatur immer kleiner, weil das Calciumhydroxid mit  $\text{CO}_2$  zu  $\text{CaCO}_3$  und Wasser reagiert. Das Wasser dampft aus dem Material heraus. Die Maxima bei ca.  $25,5^\circ$ ,  $35^\circ$  und ca.  $38^\circ$  stammen vom  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Probenträger. Dies liegt daran, dass der Probenträger nicht vollständig bedeckt war, weil nicht genug Material der Mischung vorhanden war. Das größte Maximum bei ca.  $32^\circ$  kommt vom  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Die Intensitäten im Diffraktometer variiert bei steigender Temperatur. Bei ca.  $21^\circ$  bleibt das  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  Maximum bei steigender Temperatur gleich. Der Reflex bei ca.  $29^\circ$  kommt vom  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Hauptsächlich ist hier das  $\text{CaCO}_3$  ausgeprägter und verändert sich auch nicht mit der Temperatur. Bei steigender Temperatur verschiebt sich der Reflex bei  $31^\circ$  zu  $30^\circ$ , weil sich vermutlich der Gitterparameter ändert. Der Reflex bei  $34^\circ$  entspricht den Materialien  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Die Form dieser Reflexe verändert sich mit der Temperatur, weil hier wieder das Hydroxid abreagieren könnte. Weiterhin verschiebt sich dieser Reflex bei steigender Temperatur, dieser Teil könnte wieder durch das  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  zustande kommen. Der Reflex bei  $36^\circ$  entsteht durch eine Überlagerung von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{CaCO}_3$  und der Reflex bei  $37^\circ$  kommt durch  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  zustande. Diese beiden Reflexe verschieben sich bei steigender Temperatur zueinander.

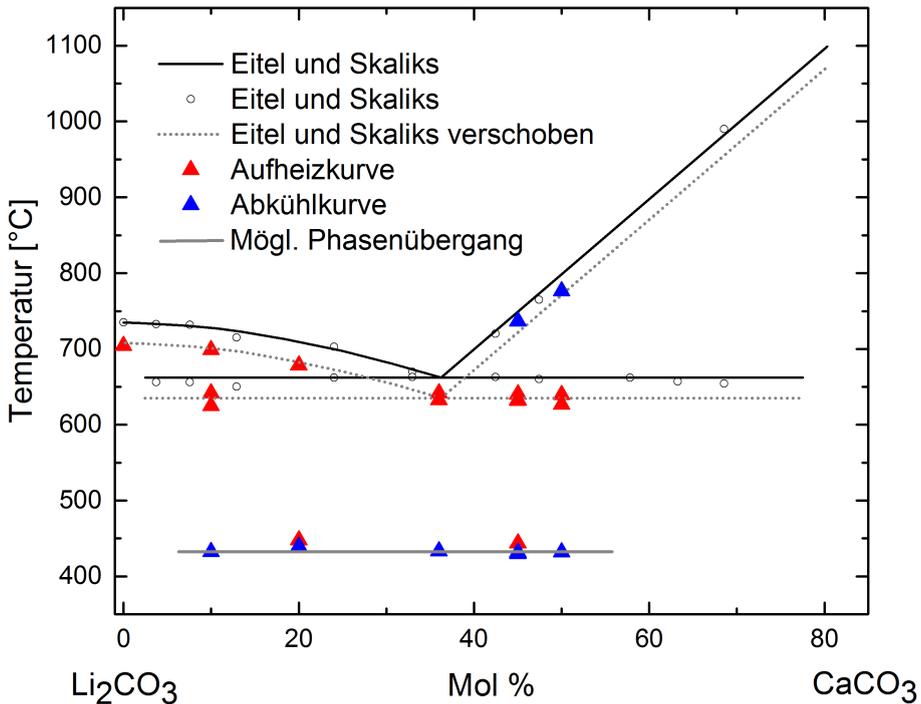


Abbildung 7.18: Konstruiertes Phasendiagramm  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{CaCO}_3$  aus den DTA-Messungen (429) (siehe Abbildung 7.16 und Abbildung 7.17) mit geschlossenen Pt-Tiegel und den Originaldaten von Eitel und Skaliks (durchgezogene Linien und  $\circ$ ). Die roten  $\blacktriangle$  entsprechen der ersten DTA-Aufheizkurven und die blauen  $\blacktriangle$  stammen von den DTA-Abkühlkurven. Die genauen Messpunkte sind in Tabelle 7.10 zu finden. Die grau, gepunkteten Linien sind um  $26,84^\circ\text{C}$  zu den Linien von Eitel und Skaliks verschoben. Die in dieser Arbeit gemessene Eutektikale liegt bei ca.  $634^\circ\text{C}$ . Die untere graue, durchgezogene Linie bei  $433^\circ\text{C}$  könnte eine Phasenumwandlung sein und wird im Text genauer diskutiert.

Die Linie bei ca.  $433^\circ\text{C}$  ist somit keine Strukturumwandlung von reinem  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Zum einen könnte es sein, dass sich im geschlossenen Pt-Tiegel  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  zersetzt, dabei würde  $\text{Li}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  entstehen. Zum anderen könnte es sein, dass die eingewogenen Carbonate nicht ganz rein sind. Das  $\text{CaCO}_3$  könnte durch  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  verunreinigt sein. Dies könnte sich bei  $433^\circ\text{C}$  zu Wasserdampf und Calciumoxid zersetzen. Die wahrscheinlichste Ursache wäre, dass das Ausgangsmaterial  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  mit Lithiumhydroxid,  $\text{LiOH}$ , verunreinigt ist. Das binäre System  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{LiOH}$  hat nach Cohen-Adad et al. [230] eine Eutektikale bei  $419^\circ\text{C}$  und  $\text{LiOH}$  einen Schmelzpunkt bei  $473^\circ\text{C}$ . Nach Levin et al. [231] liegt die Eutektikale dieses Systems bei  $442^\circ\text{C}$  oder  $445^\circ\text{C}$ . Der hier ermittelte Werte liegt im Bereich der Literaturwerte. Deswegen wird hier von einer  $\text{LiOH}$ -Verunreinigung ausgegangen. Daraus würde folgen, dass die Ausgangsmaterialien, besonders  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , verunreinigt sind. Aber in den XRD-Messungen in Kapitel 7.2.1 wurde keine solche Verunreinigung entdeckt. Deswegen wird vermutet, dass das  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  im mechanisch geschlossenen Pt-Tiegel zwischen Handschuhkasten und Schweißen mit Luftfeuchtigkeit reagieren konnte.

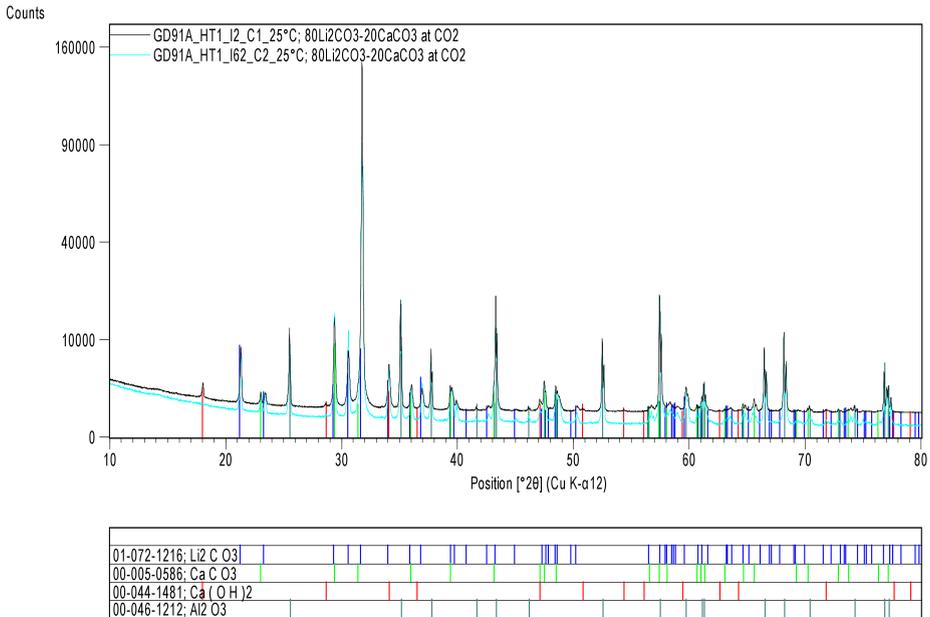


Abbildung 7.19: Bei Raumtemperatur gemessene Röntgenspektren von 80 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ /20 mol%  $\text{CaCO}_3$  in  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre: Die schwarze, obere Kurve ist der Anfangszustand und die untere, türkise Kurve ist der Endzustand nach zweimaligem Aufheizen bis  $550^\circ\text{C}$ . Es wurden zwei Heiz- bzw. Abkühlraten von  $2\text{ K/min}$  angelegt. Die Temperaturschritte unter  $350^\circ\text{C}$  betragen  $50\text{ K}$  und darüber  $25\text{ K}$ . Gemessen wurde von  $10$  bis  $80^\circ 2\theta$  in  $0,013^\circ$  Schritten und  $0,2\text{ s/Schritt}$ . Es wurde eine kleine relative Skalierung verwendet, damit die Kurven leicht verschoben sind, um einen besseren Unterschied der beiden Kurven zu gewährleisten. Im Anfangszustand bestand die Probe aus  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{Ca(OH)}_2$ . Das  $\text{Ca(OH)}_2$  ist nach zwei Temperaturzyklen zerfallen. Gerät: Diffraktometer EMPYREAN; Einstellungen: Zeit pro Schritt =  $51\text{ s}/255 = 0,2\text{ s}$ ; Schrittweite =  $0,013^\circ$ .

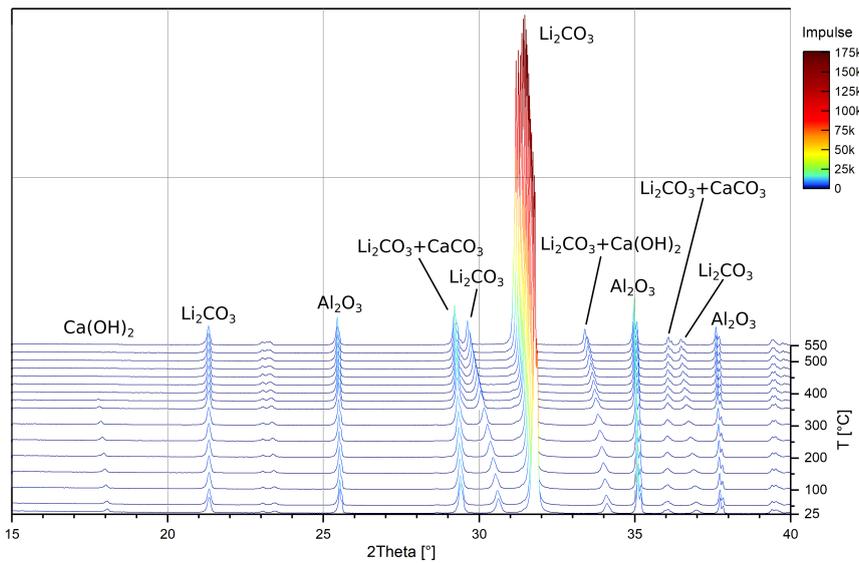


Abbildung 7.20: Röntgenspektrum von 80 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ /20 mol%  $\text{CaCO}_3$  in  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre bei steigender Temperatur: Heiz- und Abkühlrate betrug 2 K/min. Die Temperaturschritte unter 350 °C betragen 50 °C und darüber 25 °C. Die Messungen wurden von 10 ° bis 80 °  $2\theta$  in 0,013 ° Schritten und 0,2 s/Schritt durchgeführt. Gerät: Diffraktometer EMPYREAN.

Die oben diskutierten Probleme wurden durch Verwendung eines offenen Keramiktiegels unter  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre versucht zu beheben. Darüber hinaus ist das vorherige externe Aufheizen weggefallen. Dieser Schritt wurde innerhalb der DTA unter  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre durchgeführt. Bei der Auswertung wurde deswegen der Fokus auf die zweite und dritte Aufheizung gelegt.

Die verschiedenen Mischungsverhältnisse im offenen Keramiktiegel (genauer zur Präparation siehe Seite 44) wurden bei unterschiedlichen maximalen Aufheiztemperaturen (siehe Tabelle 7.11) in der DTA gemessen. Diese Mischungen wurden in der DTA analysiert. In Tabelle 7.11 sind auch die zugehörigen Massenänderungen ( $\Delta m$ ) und Zersetzungsraten ( $\Delta m/\Delta t$ ) aufgelistet.

Tabelle 7.11: Aufheiztemperaturen, Massenänderungen ( $\Delta m$ ) und Zersetzungsraten ( $\Delta m/\Delta t$ ) der jeweils zweiten Aufheizkurve von verschiedenen  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{CaCO}_3$ -Mischungen im offenen Keramiktiegel.

$\text{Li}_2\text{CO}_3$ [mol%]	$\text{CaCO}_3$ [mol%]	Aufheiztemperatur [ $^\circ\text{C}$ ]	$\Delta m$ [%]	$\Delta m/\Delta t$ [%/h]
100	0	800	1,04	0,0075
90	10	800	1,07	0,0077
80	20	770	1,16	0,0097
70	30	800	0,65	0,0055
64	36	750	1,17	0,0098
60	40	800	0,63	0,0053
55	45	850	0,40	0,0029
55	45	900	1,11	0,0079
48	52	950	1,23	0,0088
0	100	1000	1,57	0,0121 <sup>10</sup>
			-19,25	-0,6417 <sup>11</sup>

Die dazugehörigen DTA-Messkurven sind für reines  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{CaCO}_3$  in Abbildung 7.21 bzw. für die Mischungen in Abbildung 7.22 dargestellt. Dort ist auf der y-Achse das Anteilige DTA-Signal in  $\mu\text{V}/\text{mg}$  angegeben. Diese absoluten Werte haben keine große Relevanz auf das Ergebnis. Die entsprechenden charakteristischen Punkte aus diesen DTA-Messsignalen für die offenen Keramiktiegel sind in der Tabelle 7.12 zusammengefasst. Diese Punkte sind im konstruierten Phasendiagramm in Abbildung 7.23 dargestellt. Dort ist zu erkennen, dass die roten Aufheizpunkte näher an den Linien von Eitel und Skaliks liegen als bei den geschlossenen Pt-Tiegeln. Die blauen Punkte aus der Abkühlkurve liegen teilweise sehr gut auf der Liquiduslinie von Eitel und Skaliks. Die grünen Rechtecke passen auch gut zu den Literaturdaten von Eitel und Skalkis. Die Daten für reines  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  stammen von [232], [233], [234] und für  $\text{CaCO}_3$  von [235]. Auch die gemessene Eutektikale bei ca.  $662\text{ }^\circ\text{C}$  liegt auf der gleichen Temperatur wie bei Eitel und Skaliks. Weiterhin ist hier keine weitere Phasenumwandlung bei ca.  $433 \pm 20\text{ }^\circ\text{C}$  im Vergleich zum geschlossen Pt-Tiegel (siehe Abbildung 7.18) zu erkennen. Dies könnte daran liegen, dass beim ersten Aufheizen unter  $\text{CO}_2$  die anscheinend gebildeten Hydroxide im Ausgangspulver mit  $\text{CO}_2$  zurück reagieren. Durch diese mögliche Reaktion dampft vermutlich das Wasser ab. Da in den ersten DTA-Aufheizkurven im offenen Tiegel keine Phasenumwandlung bei ca.  $433\text{ }^\circ\text{C}$  zu erkennen ist, läuft diese Reaktion wohl schon bei sehr niedrigen Temperaturen

<sup>10</sup>Bis  $750\text{ }^\circ\text{C}$

<sup>11</sup>Ab  $750\text{ }^\circ\text{C}$

ab. Deswegen haben vermutlich Eitel und Skaliks [221] in ihren Versuchen ihr  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{CaCO}_3$ -Gemisch 3 h bei  $120^\circ\text{C}$  unter trockener Kohlensäure getrocknet. Das Eutektikum für den offenen Keramiktiegel hat das gleiche Mischungsverhältnis wie im geschlossenen Pt-Tiegel mit der dazugehörigen Eutektikalen bei  $662^\circ\text{C}$ .

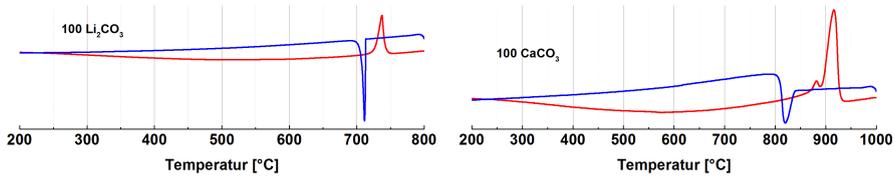


Abbildung 7.21: DTA-Messung (449F3) für reines  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{CaCO}_3$  im offenen Keramiktiegel unter  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre mit der zweiten Aufheiz- und zweiten Abkühlkurve.

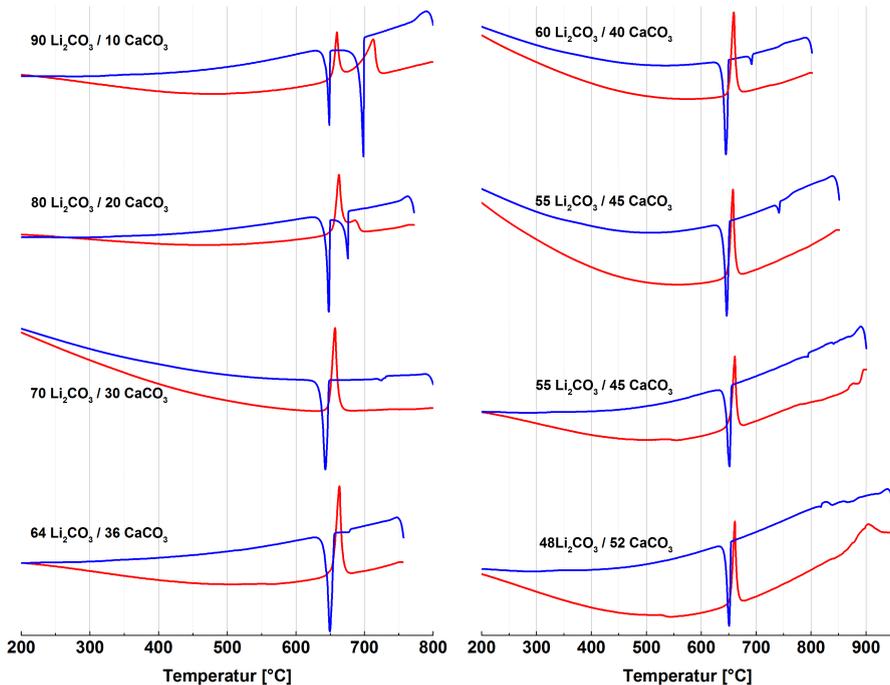


Abbildung 7.22: DTA-Messungen (449F3) für verschiedene Mischungen von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{CaCO}_3$  im offenen Keramiktiegel unter  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre: Hier ist die zweite Aufheiz- bzw. zweite Abkühlkurve zu sehen, da die erste Aufheiz-/Abkühlkurve für das Aufschmelzen der Mischung verwendet wurde.

Bei der Betrachtung der **roten** Aufheiz-DTA-Messung von 55 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3/45$  mol%  $\text{CaCO}_3$  bis  $900^\circ\text{C}$  (siehe Abbildung 7.22) ist nach  $850^\circ\text{C}$  ein kleines Maximum zu erkennen. Dies könnte darauf schließen lassen, dass dort eine weitere Phasenumwandlung stattgefunden hat. Um dies zu überprüfen, wurde das entsprechende Thermogravimetrie-Signal (TG-Signal) von 55 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3/45$  mol%  $\text{CaCO}_3$  im offenen Keramiktiegel unter  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre betrachtet, siehe Abbildung 7.24 (Zweite Aufheiz-/Abkühlkurve). Im TG-Signal wird deutlich, dass ab ca.  $835^\circ\text{C}$  die Signale steil nach unten gehen. Das heißt bei einer Aufheizkurve sinken die

TG-Signale steil ab und bei einer Abkühlkurve steigt das TG-Signal bei der gleichen Temperatur steil wieder an. Bei dem Abfallen der TG-Aufheizkurve kann von einer Decarbonatisierung und beim Anstieg der TG-Abkühlkurve von einer Carbonatisierung gesprochen werden. Dieses Hinreaktionsverhalten ( $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ ) ist bei der gleichen Temperatur für alle Aufheiz- und Abkühlkurven reproduzierbar. Durch die DTA-Messung könnte das  $\text{CaCO}_3$  zerstört werden und in Calciumoxid ( $\text{CaO}$ ) zerfallen. Die Reaktion von  $\text{CaO}$  findet nicht bei  $835^\circ\text{C}$  sondern bei höheren Temperaturen statt. Bei Überlagerung der zweiten Aufheizkurven des TG- und DTA-Signals wird festgestellt, dass der Abfall des TG-Signals bei ca.  $865^\circ\text{C}$  mit dem Anstieg des DTA-Signals bei der gleichen Temperatur stattfindet. Daher wird hier von Zersetzung gesprochen. Dadurch ist diese Zusammensetzung (55 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ /45 mol%  $\text{CaCO}_3$ ) bis ca.  $850^\circ\text{C}$  stabil.

Am TG-Signal ist zu sehen, dass bei der Zusammensetzung 48 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ /52 mol%  $\text{CaCO}_3$  die Zersetzung vor dem Maximum (ca.  $904^\circ\text{C}$ ) in der Aufheizkurve eintritt (hier nicht explizit gezeigt). Deswegen wurde dieses Signal im weiteren Verlauf nicht betrachtet.

Tabelle 7.12: Ausgewählte und abgelesene DTA-Messwerte für verschiedene  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ / $\text{CaCO}_3$ -Mischungen im offenen Keramiktiegel aus den Abbildungen 7.22 und 7.21. Die Werte wurden aufgetragen, siehe Abbildung 7.23.

<b>CaCO<sub>3</sub></b> [%]	<b>Aufheizen</b> [°C]	<b>Abkühlen</b> [°C]	<b>Literatur</b> [°C]
0	726,8		730,0 <sup>12</sup>
10	653,9		
10	712,5		
20	655,2		
20	686,2		
30	648,8	730,9	
30		723,9	
36	654,5	675,4	
40	650,7	693,6	
45	649,5	743,9	
45	653,3		
52	653,9		
100			1319,6 <sup>13</sup>

Bei der Betrachtung von reinem  $\text{CaCO}_3$  (siehe Abbildung 7.21 rechte Seite) sind in der Aufheizkurve zwei unterschiedlich ausgeprägte Maxima zu erkennen. Nach der Betrachtung von Tabelle 7.11 und der zugehörigen TG-Kurve ist hier von Zersetzung ab ca.  $865^\circ\text{C}$  auszugehen. Das heißt  $\text{CaCO}_3$  ist im offenen Keramiktiegel unter  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre nur bis ca.  $850^\circ\text{C}$  stabil.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die in dieser Arbeit experimentell bestimmten Messpunkte im offenen Keramiktiegel unter  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre sehr nahe an den experimentellen Literaturdaten von Eitel und Skaliks liegen. Dadurch kann hier das Phasendiagramm für  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ / $\text{CaCO}_3$  bestätigt werden.

<sup>12</sup>[232], [233], [234]

<sup>13</sup>[235]

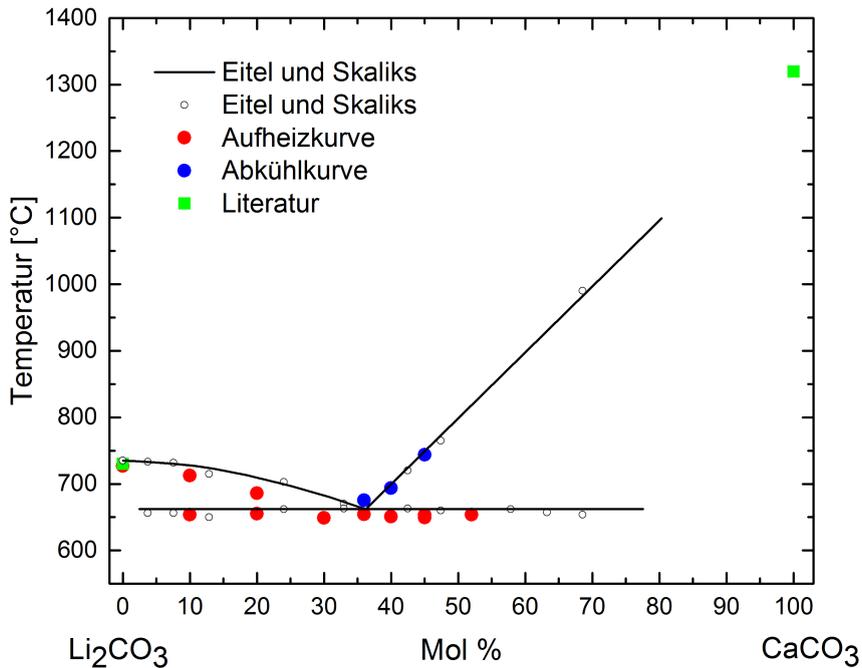


Abbildung 7.23: Konstruiertes Phasendiagramm  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{CaCO}_3$  aus den DTA-Messungen (449F3) (siehe Abbildung 7.22 und Abbildung 7.21) im offenem Keramiktiegel unter  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre und den Originaldaten von Eitel und Skaliks (durchgezogene Linien und  $\circ$ ). Die roten Punkte stammen von den Aufheizkurven, die blauen Punkte aus den Abkühlkurven und die grünen Rechtecke stammen aus der jeweiligen Literatur. Die Daten für reines  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  stammen von [232], [233], [234] und für  $\text{CaCO}_3$  von [235]. Die genauen Messpunkte dieses Diagramms sind in Tabelle 7.12 vorzufinden. Das Eutektikum liegt bei  $662^\circ\text{C}$  und  $64\text{ mol}\% \text{Li}_2\text{CO}_3/36\text{ mol}\% \text{CaCO}_3$ .

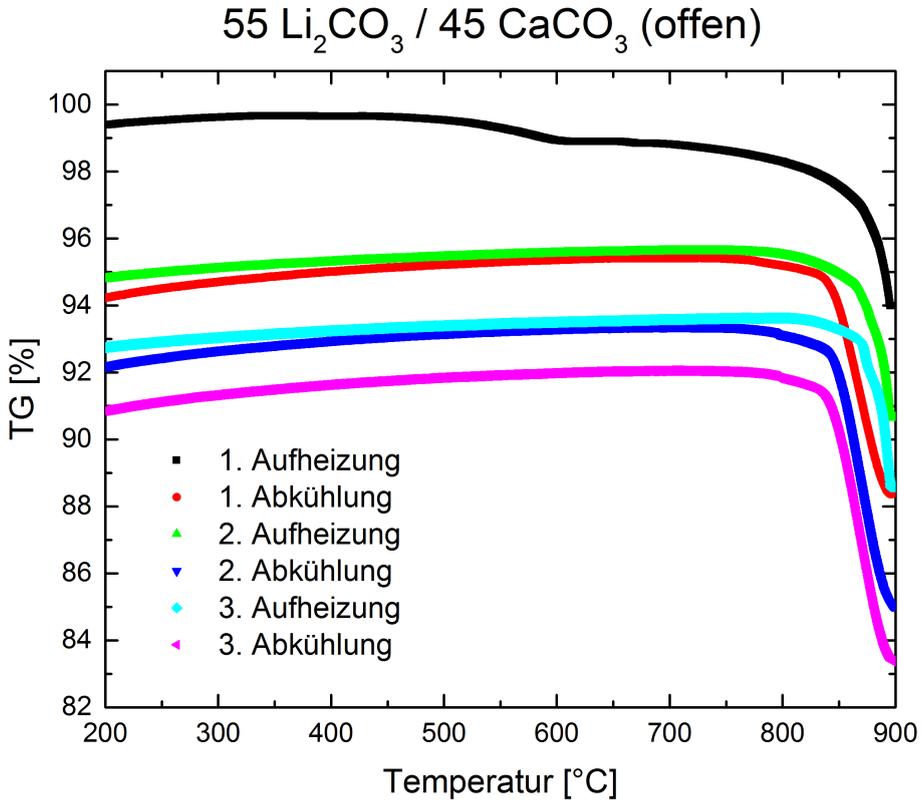


Abbildung 7.24: Thermogravimetrie-Signal (TG-Signal) einer charakteristischen Zersetzung hier von 55 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  / 45 mol%  $\text{CaCO}_3$  unter  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre: Es ist deutlich zu erkennen, dass alle TG-Signale bei ca. 835°C steil abfallen. Korrekterweise fällt nur das Aufheizsignal ab und das Abkühlsignal steigt mit der gleichen Steigung wie der Abfall der Aufheizkurve an. Dieses Rückreaktionsverhalten ist bei beiden Aufheiz- wie beim Abkühlsignal reproduzierbar. Hier ist die Zersetzung des Materials zu erkennen. Genaueres dazu im Text.

Zusammenfassend kann über die DTA-Messungen im offenen und geschlossenen Tiegel für  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{CaCO}_3$  folgendes gesagt werden. Beim geschlossenen Tiegel sind verschiedene Schwierigkeiten aufgetaucht, z.B. gab es Probleme mit der Verunreinigung der verwendeten Ausgangsmaterialien. Dadurch resultierten Unstimmigkeiten in den durchgeführten Messungen, nämlich sind die Messdaten um ca.  $27^\circ\text{C}$  nach unten verschoben, im Vergleich zur Literatur von Eitel und Skaliks [221]. Bei ca.  $433^\circ\text{C}$  könnte eine weitere Phasenumwandlung aufgetaucht sein, die durch eine Röntgenpulverdiffraktometrie nicht bestätigt werden konnte. Deswegen wurden die Messungen im offenen Tiegel unter  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre durchgeführt. Dort ist bei ca.  $433^\circ\text{C}$  die Phasenumwandlung nicht mehr aufgetreten, weil vermutlich das  $\text{LiOH}$  mit dem  $\text{CO}_2$  zu  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  reagiert hat. Dabei konnte das Wasser aus dem offenen Tiegel heraus dampfen. Die im offenen Tiegel gemessenen Werte liegen auch näher an den in der Literatur veröffentlichten Daten.

Die relevanten DTA-Messdaten vom geschlossenen und offen Tiegel wurden in Abbildung 7.25 zusammengetragen. Es ist zu erkennen, dass das Eutektikum von Eitel und Skaliks [221] gut mit den Messdaten übereinstimmt. Die durchgezogenen Linien wurden in diesem Diagramm selber eingetragen. Die Eutektikale befindet sich bei  $654^\circ\text{C}$ . Die Messdaten liegen leicht unter den Literaturdaten von Eitel und Skaliks [221] aber doch sehr nahe dran. Im Weiteren Verlauf dieser Arbeit wird das Eutektikum von 64 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ /36 mol%  $\text{CaCO}_3$  mit der Schmelztemperatur von  $654^\circ\text{C}$  für weitere Untersuchungen verwendet.

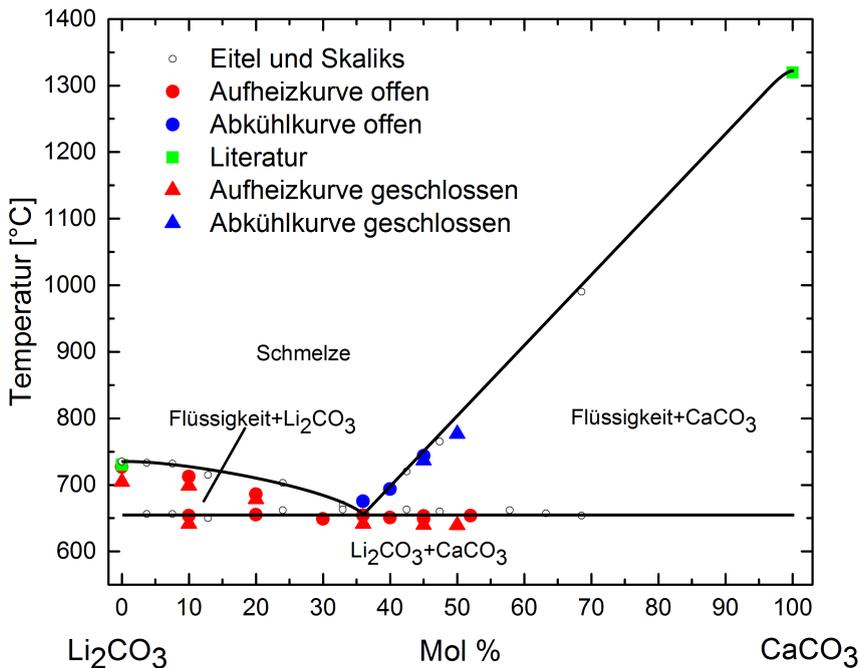


Abbildung 7.25: Zusammengetragenes Phasendiagramm für  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{CaCO}_3$  aus den geschlossenen (siehe Abbildung 7.18) und offenen (siehe Abbildung 7.23) Tiegeln der relevanten DTA-Messungen und der Literatur [221]: Die durchgezogenen Linien wurden selbst in das Phasendiagramm eingetragen. Das Eutektikum liegt bei 64 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ /36 mol%  $\text{CaCO}_3$  mit der Schmelztemperatur von  $654^\circ\text{C}$ .

Bis jetzt wurde das Phasendiagramm von  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{CaCO}_3$  untersucht. Um eine weitere grundsätzliche Eigenschaft von Zusammensetzungen zu bestimmen, wurde die Wärmekapazität der eutektischen Zusammensetzung 64 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3/36$  mol%  $\text{CaCO}_3$ , die für die Anwendung relevant ist, ermittelt. Diese thermodynamischen Daten (Phasendiagramm, thermodynamische Eigenschaften, ...) werden für die thermodynamische Modellierung (Datenbankerstellung oder Beurteilungsanalyse<sup>14</sup>) verwendet.

Oben wurde festgestellt, dass diese Zusammensetzung sich an Luft sehr schnell zersetzt. Deswegen wurde mit einem Keramik-Einlegetiegel unter  $\text{CO}_2$  gearbeitet. Die Wärmekapazität der eutektischen Zusammensetzung von  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{CaCO}_3$  wurde mit der Dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) bestimmt. Weiteres zur Messung und Auswertung siehe Kapitel 6.1.2 auf Seite 44.

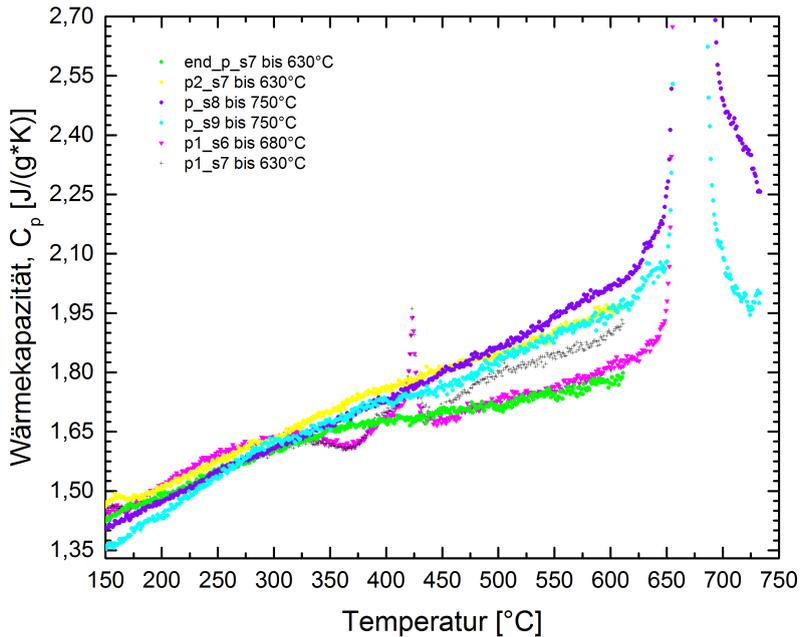
In Abbildung 7.26 (a) wurden die entsprechenden Messergebnisse in einem Diagramm zusammengefasst. Bei den Messungen ist aufgefallen, dass die Messungen sehr schwer zu reproduzieren waren, dass die Wärmekapazitätskurven eine leichte Steigung aufweisen und dass bei ca. 423 °C ein weiteres kleines Maximum entstanden ist. Es kam vor, dass die ersten zwei Probendurchläufe eine andere Tendenz aufwiesen als der dritte Probendurchlauf. Vermutlich hängt dies mit den Einstellungen zusammen. Im Probendurchlauf eins (p1) und zwei (p2) wurde der Messmodus „Korrektur + Probe“ in der Messmaske der DSC ausgewählt. Für den Probendurchlauf drei wurde der Messmodus „Probe“ ohne Korrektur verwendet.

Das Maximum bei ca. 423 °C trat bei weiteren Probendurchläufen mit den selben Proben nicht mehr auf. Vermutlich liegt dies daran, dass das Pulver mit Lithiumhydroxid ( $\text{LiOH}$ ) verunreinigt ist (siehe Diskussion ab Seite 95). Durch das erste Aufheizen unter  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre kann das Hydroxid zurück zum Carbonat reagieren. Da das Pulver weiterhin unter  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre ist, tritt diese Verunreinigung nur beim ersten Aufheizen auf.

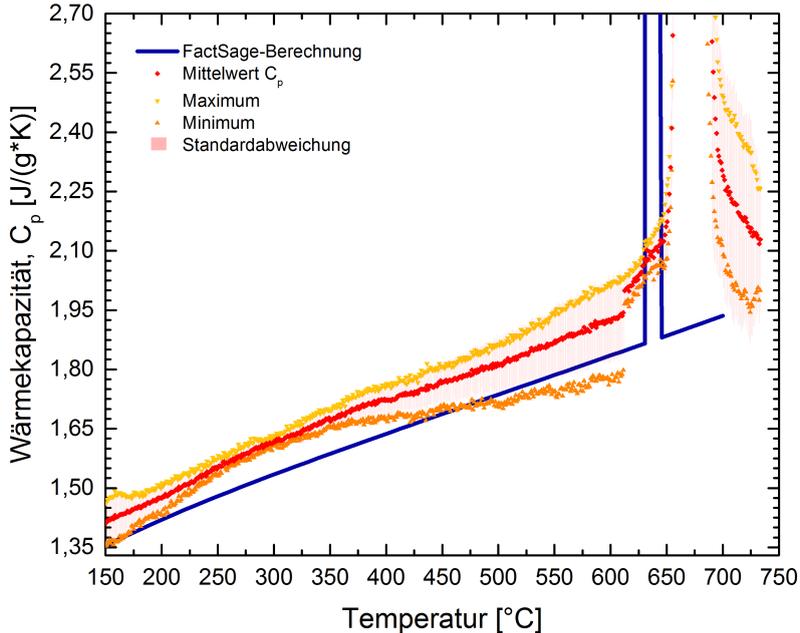
In Abbildung 7.26 (b) wurde aus den vier Wärmekapazitätskurven ohne die zwei Ausläufer der Mittelwert (rot), das Maximum (gelb), das Minimum (orange) und die Standardabweichung bestimmt. Die Standardabweichung liegt bis etwa 670 °C zwischen dem Maximum und dem Minimum. Darüber liegt die Standardabweichung leicht außerhalb vom Maximum und Minimum. Ab 630 °C ist im Mittelwert ein Sprung zu erkennen, der dadurch zustande kommt, dass zwei Kurven nur bis 630 °C gemessen wurden. Die Wärmekapazität zwischen 150 °C und 610 °C liegt zwischen 1,35 J/(g · K) und 2,03 J/(g · K).

Bei Berechnung mit der [institutseigenen, vorläufig entwickelten Datenbank](#) ist zu erkennen, dass der berechnete Cp-Wert parallel zu dem ermittelten **Cp-Mittelwert** liegt. Der Schmelzpunkt der untersuchten Zusammensetzung wird durch das globale Maximum der Wärmekapazitätskurven bei ca. 670 °C bestimmt. Das berechnete Maximum liegt bei 640 °C. Der zuvor ermittelte Schmelzpunkt für dieses System liegt bei 654 °C. Dieser ist 16 °C niedriger als die experimentell bestimmte und 14 °C höher als die berechnete Schmelztemperatur. Mögliche Gründe für den Unterschied zwischen den unabhängigen Methoden DTA und DSC sind, dass in der DSC ein nicht linearer Temperaturanstieg beim Aufheizen, eine höhere Aufheizrate und ein halb so großer  $\text{CO}_2$ -Gasstrom eingesetzt wurden. Da die verwendete [Datenbank](#) nur eine vorläufige Berechnung erlaubt, sollte dies für zukünftige Analysen genauer angepasst werden. Bei näherer Betrachtung des globalen Maximums wird festgestellt, dass die anfängliche

<sup>14</sup>In der Literatur wird hier hauptsächlich der Begriff *assessment* verwendet.



(a) Die schwarzen (+) und magenta Signale traten bei der ersten Probenmessung bei ca. 423 °C auf. Dies liegt vermutlich an einer Pulververunreinigung mit LiOH. Die Kurven zeigen eine leichte Steigung.



(b) Wärmekapazitätsdiagramm mit Standardabweichung, Mittelwert (rot). Die maximalen (gelb) und minimalen (orange) Werte wurden aus vier Wärmekapazitätsmesskurven (ohne Ausläufer) bestimmt. Für die FactSage-Berechnungen wurde eine vorläufige Datenbank verwendet.

Abbildung 7.26: Wärmekapazitätsmessungen von 64 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ /36 mol%  $\text{CaCO}_3$  in  $\text{CO}_2$  mit Pt-Tiegel und Keramikeinlage.

Steigung des Maximums bei einer Schmelztemperatur von 655 °C liegt. Diese Temperatur stimmt sehr gut mit den vorherigen DTA-Messungen überein.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die FactSage-Berechnungen mit der **vorläufigen Datenbank** eine ähnliche Tendenz haben wie die experimentellen Daten. Deswegen können die Messpunkte für weitere zukünftige Datenbankentwicklungen und -verbesserungen eingesetzt werden. Da dies den Rahmen dieser Arbeit sprengt, wurde dies hier nicht durchgeführt.

### 7.2.5.2 $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{SrCO}_3$

In der Literatur wurde für das System  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{SrCO}_3$  kein Phasendiagramm gefunden, sodass ohne bekannte Grundlage ein Phasendiagramm erstellt werden konnte. Deswegen wurde ohne Anhaltspunkte aus den DTA-Messungen mit den charakteristischen Punkten wie den Umwandlungspunkten ein Phasendiagramm konstruiert. Die Auslagerungs- bzw. Aufheiztemperatur ist bei diesem hier untersuchten System unbekannt, da sich an keine „Richtwerte“ gehalten werden konnte. Die Proben wurden wie im vorherigen Kapitel (siehe ab Seite 91) hergestellt (genauer zur Präparation siehe Seite 44).

Tabelle 7.13: Auslagerungs- und Aufheiztemperaturen von  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{SrCO}_3$  in geschlossenen Pt-Tiegeln: Alle Proben haben fast die gleiche Auslagerungstemperatur (800 °C), die gleiche Aufheizrate (6 K/min) und die gleiche Auslagerungsdauer von 24 h mit Ausnahme von der 70 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3/30$  mol%  $\text{SrCO}_3$ -Probe. Einige Proben wurden mehrfach gemessen, um durch eine höhere Temperatur weitere Charakteristiken zu ermitteln.

$\text{SrCO}_3$ [mol%]	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ [mol%]	Auslagerungstemperatur vor der Messung [° C]	Aufheiztemperatur bei der Messung [° C]
10	90	800	800
20	80	800	800
30	70	800	800
30	70	900 <sup>15</sup>	900
40	60	800	800
50	50	800 <sup>16</sup>	800
50	50		1000
50	50		1100/1200/1300
53	47	800	1000
57	43	800 <sup>16</sup>	1000
57	43		1100/1200/1300
57	43		900
65	35	800 <sup>16</sup>	800
65	35		1000
45	55	800 <sup>16</sup>	800
45	55		1000

Die verwendeten Auslagerungs- bzw. Aufheiztemperaturen sind in Tabelle 7.13 zusammengefasst. Es wurden fast alle Proben bei 800 °C bis auf eine zweite Zusammensetzung von 70 mol%

<sup>15</sup>Die Probe hat eine Aufheizrate von 5 K/min und war länger im Ofen als gewollt (vermutlich 24 h  $\ll$  t  $\leq$  42 h).

<sup>16</sup>Eine Probe für mehrere Messungen.

$\text{Li}_2\text{CO}_3/30 \text{ mol\% SrCO}_3$  (900 °C) ausgelagert.

Die Aufheiztemperatur der DTA variiert bei den unterschiedlichen Messungen. Bei geringem  $\text{SrCO}_3$ -Anteil in der Zusammensetzung (auf der  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -reichen Seite des Phasendiagramms) konnte aufgrund der bekannten Schmelztemperatur von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  eine maximale Aufheiztemperatur festgelegt werden. Diese wurde nach Überschreiten des möglichen Eutektikums vergrößert, weil durch die unterschiedlichen Schmelztemperaturen von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{SrCO}_3$  ein starker Anstieg der Phasengrenze zu erwarten ist.

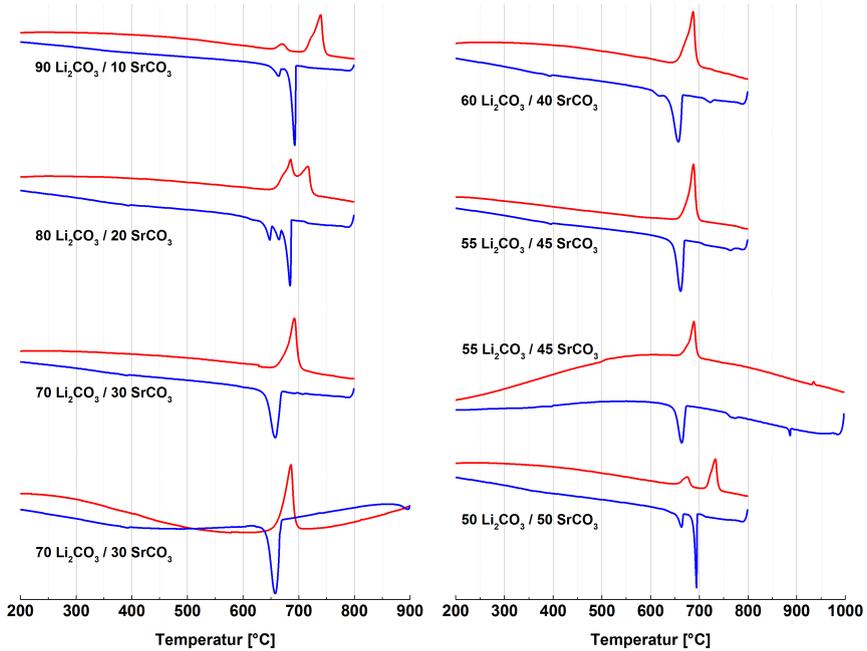
Manche Proben wurden mehrfach gemessen, damit bei höherer Temperatur weitere charakteristische Eigenschaften zum Vorschein kommen können. Da bei jeder Messung drei Zyklen angelegt wurden, wurde bei zwei Proben auch bei jedem Zyklus eine andere Temperatur (1100 °C, 1200 °C und beim dritten Zyklus 1300 °C) ausgewählt. Die zweite 70 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3/30 \text{ mol\% SrCO}_3$  Probe wurde aufgrund eines Bedienfehlers des Ofens länger als 24 h ausgelagert. Es wurde immer die erste Aufheiz- bzw. erste Abkühlkurve betrachtet.

In Abbildung 7.27 und Abbildung 7.28 sind die relevanten DTA-Messkurven beim Aufheizen (rot) und Abkühlen (blau) zu sehen und die abgelesenen, charakteristischen Punkte sind in Tabelle 7.14 zusammengefasst. Dabei lag der Fokus wie im vorherigen Kapitel auf der Aufheizkurve (rot). Und bei weiterer Auffälligkeit in der blauen Abkühlkurve wurde dieser Punkt auch in die Tabelle übernommen. Der arithmetische Mittelwert (MW) wurde für charakteristische Auffälligkeiten in den Messungen mit gleichen Zusammensetzungen berechnet. Manche Signale waren uneindeutig zu interpretieren, deswegen wurden diese Punkte als „Artefakt?“ (unbekannte Phasenumwandlungen) in die Tabelle eingetragen.

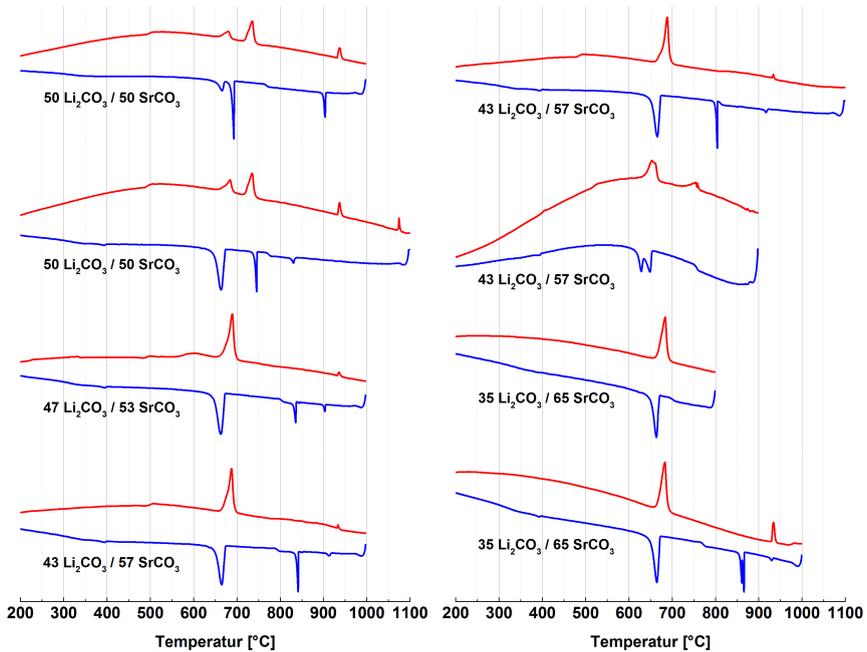
Einige nicht eindeutig zu interpretierende Zusammensetzungen werden im Folgenden genauer diskutiert. Bei der Zusammensetzung 50 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3/50 \text{ mol\% SrCO}_3$  bis 1100 °C (siehe Abbildung 7.27 (b)) wurde bei 1073,4 °C in der Aufheizkurve ein klares Maximum erkannt. Dies ist nur bei dieser Zusammensetzung und diesem Temperaturbereich zu erkennen. Deswegen ist es nicht ganz eindeutig ersichtlich, um welche Phasenumwandlung oder „Artefakt?“ es sich handelt. Bei der Zusammensetzung 43 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3/57 \text{ mol\% SrCO}_3$  bis 1200 °C ist in der zweiten Aufheizkurve, siehe Abbildung 7.28, kurz vor dem Erreichen der Endtemperatur auch ein Maximum zu sehen. Auch hier ist nicht ganz klar, wie dies zu interpretieren ist. Beide Maxima sind in den Abkühlkurven kaum bis gar nicht zu sehen. Deswegen wurde sich hier bei beiden Punkten für die Aufwärmkurve entschieden und für die Erstellung des Phasendiagramms berücksichtigt.

Bei der Zusammensetzung 43 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3/57 \text{ mol\% SrCO}_3$  bis 900 °C (siehe Abbildung 7.27 (b)) ist bei ca. 550 °C bis ca. 600 °C eine kleine Steigung zu erkennen. Bei der Zusammensetzung 50 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3/50 \text{ mol\% SrCO}_3$  kommen zwei ausgeprägte Maxima vor, die bei der Zusammensetzung 43 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3/57 \text{ mol\% SrCO}_3$  kaum noch zu sehen sind. Deswegen wird angenommen, dass diese bei der Zusammensetzung 43 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3/57 \text{ mol\% SrCO}_3$  leicht auslaufen.

Bei der Zusammensetzung 43 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3/57 \text{ mol\% SrCO}_3$  und der Aufheiztemperatur 900 °C (siehe Abbildung 7.27 (b)) ist bei ca. 726 °C bis ca. 758 °C ein verschmiertes Maximum zu sehen. Dieses ist in den anderen Aufheizkurven nicht zu erkennen. Bei Betrachtung aller Abkühlkurven dieser Zusammensetzung ist ein Maximum bei ca. 800 °C und bei ca. 850 °C zu erkennen, sodass hier alle Punkte in das Phasendiagramm übernommen wurden. Da dieses



(a) 1. Teil der DTA-Messkurven im geschlossenen Pt-Röhrchen im Temperaturbereich von 200 °C bis 900 °C bzw. 1000 °C.



(b) 2. Teil der DTA-Messkurven im geschlossenen Pt-Röhrchen im Temperaturbereich von 200 °C bis 1100 °C.

Abbildung 7.27: DTA-Messkurven der geschlossenen Pt-Röhrchen für verschiedene  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{SrCO}_3$ -Zusammensetzungen: Die Heizkurven sind rot (oben) und die Abkühlkurven sind blau (unten) dargestellt. Es wurde immer der erste Zyklus der DTA-Messung dargestellt.

Tabelle 7.14: Ausgewählte und abgelesene DTA-Messwerte für verschiedene  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{SrCO}_3$ -Mischungen im geschlossenen Pt-Tiegel aus der Abbildung 7.27 und der Abbildung 7.28. Die Werte wurde in Abbildung 7.29 aufgetragen. Einige Werte wurden mit dem arithmetischen Mittelwert (MW) bei mehreren Messungen mit der gleichen Mischung berechnet.

$\text{SrCO}_3$ [%]	Aufheizen [°C]	Aufheizen MW [°C]	Artefakt? [°C]	Abkühlen [°C]	Abkühlen MW [°C]	Literatur [°C]
0	724,9					730,0 <sup>17</sup>
10	656,0					
10	717,8					
20	668,0			394,4		
20	715,7					
30		668,9			395,2	
40	667,9			397,1		
40				728,8		
45	500,0	674,3		772,0	398,9	
45	931,6			887,8		
50	932,5	495,4		397,7		
50		660,9		833,5		
50	1073,4	717,3				
53	491,3			398,3		
53	674,3			837,2		
53	932,6					
57		501,47	726,2		397,9	
57	931,7	663,47	755,3		823,9	
57	1171,2		758,7			
65	929,7	664,9		867,0	395,7	
100						924 <sup>18</sup>
100						1497 <sup>19</sup>

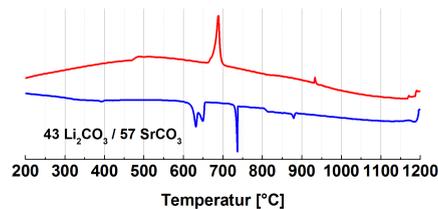


Abbildung 7.28: DTA-Messungen (429) für die Zusammensetzung 43 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  / 57 mol%  $\text{SrCO}_3$  im geschlossenen Pt-Tiegel: Zweite Aufheiz- bzw. zweite Abkühlkurve bis 1200 °C. Hier ist in der Aufheizkurve kurz vor dem Erreichen der Zieltemperatur ein kleines Maximum zu erkennen, dieses liegt bei 1171,2 °C und gehört vermutlich zur möglichen Liquiduslinie.

<sup>17</sup>[232], [233], [234]

<sup>18</sup>[236]

<sup>19</sup>[237]

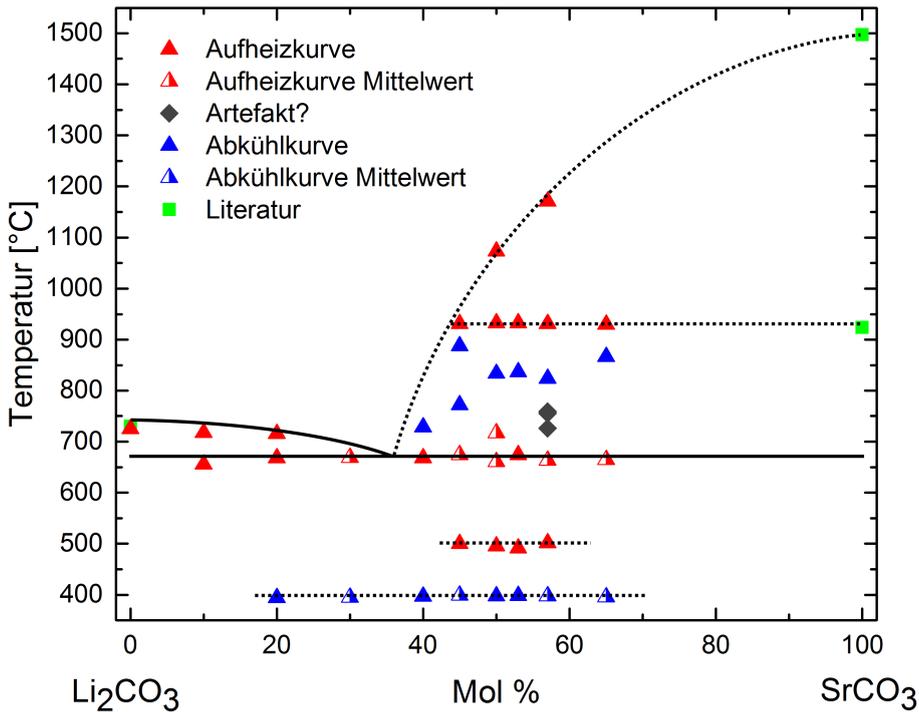


Abbildung 7.29: Konstruiertes Phasendiagramm  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{SrCO}_3$  aus den DTA-Messungen (449F3) (siehe Abbildung 7.27 und Abbildung 7.28) mit geschlossenen Pt-Tiegeln. Die genauen Messpunkte sind in Tabelle 7.14 aufgelistet. Die roten  $\blacktriangle$  ausgefüllten Dreiecke stammen von den Aufheizkurven, die roten  $\triangle$  halbfüllten Dreiecke entsprechen dem Aufheizkurven Mittelwert von Messungen mit der gleichen Zusammensetzung, die blauen  $\blacktriangle$  ausgefüllten Dreiecke sind aus den Abkühlkurven, die blauen  $\triangle$  halbfüllten Dreiecke sind von den Abkühlkurven Mittelwerte von Messungen mit der gleichen Zusammensetzung und die grünen  $\blacksquare$  Rechtecke stammen aus der Literatur. Die Daten für reines  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  stammen von [232], [233], [234] und für  $\text{SrCO}_3$  von [236] und [237]. Die durchgezogenen Linien sind die Eutektikale und die Liquiduslinie auf der  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -reicheren Seite. Alle anderen gepunkteten Linien sind mögliche Phasenumwandlungen basierend auf den vorgestellten Messergebnissen, die im Text genauer diskutiert werden.

einzelne Maximum nur in einer Aufheizkurve von mehreren Durchläufen eine Zusammensetzung vorgekommen ist, wurde dieses Maximum unter „Artefakt?“ eingetragen.

Die gerade diskutierten Punkte, zusammengefasst in Tabelle 7.14, sind in Abbildung 7.29 zu sehen. Die roten  $\blacktriangle$  entsprechen den Aufheizkurven und die blauen  $\blacktriangle$  den Abkühlkurven der DTA-Messungen. Dazu wurden zusätzlich schwarze Linien eingezeichnet, die eine mögliche Phasengrenze darstellt. Auf der  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -reicheren Seite sinken die Messpunkte durch mehr  $\text{SrCO}_3$  in der Mischung von der Schmelztemperatur von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  hin zum angenommenen Eutektikum (Liquiduslinie). Die Eutektikale ist gut zu erkennen bei ca. 673 °C. Auf der  $\text{SrCO}_3$ -reicheren Seite wird ein starker Anstieg der Liquiduslinie erwartet. Bei der Zusammensetzung 50 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3/50$  mol%  $\text{SrCO}_3$  bis 1100 °C ist bei 1073,4 °C ein kleines Maximum zu erkennen. Dieses passt sehr gut zu der möglichen steigenden Liquiduslinie. Bei 43 mol%

$\text{Li}_2\text{CO}_3/57 \text{ mol\% SrCO}_3$  bis  $1200^\circ\text{C}$  wurde hier die zweite Aufheizkurve, siehe Abbildung 7.28, genauer angeschaut. Dort ist bei  $1171,2^\circ\text{C}$  auch ein kleines Maximum zu erkennen. Dieses Maximum zeigt eine Phasenumwandlung und könnte als Schmelzen interpretiert werden und gehört somit zur Liquiduslinie. Damit wurde dieser Messpunkt auch in das Phasendiagramm aufgenommen. Die Schmelztemperatur von  $\text{SrCO}_3$  liegt bei  $1497^\circ\text{C}$  [237] und war bei der Konstruktion des Phasendiagramms gesetzt. Deswegen sollte die Liquiduslinie bis zu diesem Punkt gehen. Zur Eutektikalen könnte es noch eine weitere Phasenumwandlung geben, diese befindet sich bei ca.  $930^\circ\text{C}$ . Bei  $924^\circ\text{C}$  hat  $\text{SrCO}_3$  eine Strukturumwandlung von fest (orthorhombisch) nach fest (hexagonal) [236]. Die blauen ▲ (ohne gestrichelte Linie) zeigen keine typische, binäre Strukturumwandlung, was an Unterkühlungseffekten liegen könnte. Deswegen werden diese im Weiteren nicht betrachtet. Womöglich gibt es noch zwei weitere Linien unterhalb der Eutektikalen, nämlich bei ca.  $500^\circ\text{C}$  und bei ca.  $400^\circ\text{C}$ .

Die gestrichelte Linie bei ca.  $500^\circ\text{C}$  könnte durch eine Phasenumwandlung von  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  kommen.  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  hat bei  $510^\circ\text{C}$  [238] eine Phasenumwandlung von fest nach flüssig. Somit könnte erst bei genug mol-Anteilen von  $\text{SrCO}_3$  in den DTA-Messungen diese Umwandlung sichtbar geworden sein.

Die Linie bei  $400^\circ\text{C}$  könnte die gleiche Ursache haben wie bei  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{CaCO}_3$  im Pt-Tiegel (siehe ab Seite 95). Es ist kein erkennbarer Größenunterschied von z.B. groß nach klein bei mehr  $\text{SrCO}_3$  in den Mischungen zwischen den Flächenmaxima zu erkennen. Deswegen kommt es nicht von  $\text{SrCO}_3$ . Es ist wahrscheinlicher, dass diese Linie aufgrund der möglichen Eutektikale von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{LiOH}$  zustande kommt (siehe Diskussion ab Seite 95).

Die Maximaform der DTA-Kurven von  $70 \text{ mol\% Li}_2\text{CO}_3/30 \text{ mol\% SrCO}_3$  bis  $55 \text{ mol\% Li}_2\text{CO}_3/45 \text{ mol\% SrCO}_3$  (siehe Abbildung 7.27 (a)) zeigen einen thermischen Effekt in einem schmalen Temperaturbereich, der einem typischen Eutektikum entspricht. Somit wird mit der Betrachtung der Abbildung 7.29 vermutet, dass das Eutektikum ungefähr zwischen  $30 \text{ mol\%}$  und  $40 \text{ mol\% SrCO}_3$  liegt. Da einige DTA-Messungen nicht ganz eindeutig sind, wird hier nur eine grobe Einschätzung gegeben.

Im Weiteren wurde ein Weg gesucht, um die Liquiduslinie auf der  $\text{SrCO}_3$ -reicheren Seite besser zu bestimmen. Bei der Betrachtung der Tabelle 7.8 (Seite 86) könnte davon ausgegangen werden, dass bei Messungen mit einer Aufheiztemperatur bis  $800^\circ\text{C}$  eher  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  geschmolzen und bei Messungen mit einer Aufheiztemperatur bis zu  $1000^\circ\text{C}$  sich zusätzlich  $\text{SrCO}_3$  zersetzt. Vermutlich hat sich die Mischung kaum bis gar nicht beim Auslagern von  $800^\circ\text{C}$  gemischt. Deshalb ist der nächste Schritt, alle Proben bei  $1100^\circ\text{C}$  und 24 h auszulagern, damit auch wirklich eine Mischung zwischen beiden Materialien stattfindet. Dabei sind die Probenröhrchen kaputt gegangen. Das entsprechende Bild ist in Abbildung 7.30 zu sehen. Die Pt-Röhrchen sind an unterschiedlichen Stellen beschädigt und korrodiert. Es ist nur die Probe  $57 \text{ mol\% SrCO}_3/43 \text{ mol\% Li}_2\text{CO}_3$  unbeschadet geblieben. Bei dieser Probe ist kein Massenverlust nach der Auslagerung zu erkennen. Eine mögliche Idee für die Zukunft ist, die Proben nach dem Verschweißen zu schütteln, um ein Vermischen auf Pulverebene zu gewährleisten.

Die Beschädigung der Röhrchen könnte bei höheren Temperaturen durch eine Reaktion zwischen der Zersetzung der Carbonate und der Pt-Röhrchen entstanden sein. Ein Materialfehler des Pt-Rohrs wurde ausgeschlossen, da alle Röhrchen aus dem gleichen Pt-Rohr geschnitten und ein Röhrchen beim Aufheizen heil geblieben ist. Die Materialien in der Handschuhbox



Abbildung 7.30: Verschiedene DTA-Proben nach Auslagerung bei 1100 °C: Geschlossene Pt-Röhrchen mit verschiedenen Zusammensetzungen. Alle Proben bis auf 57 mol% SrCO<sub>3</sub>/43 mol% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (ganz rechts) sind durch die Auslagerung beschädigt und/oder korrodiert. Die Reihenfolge der Pt-Röhrchen Proben lautet von links nach rechts: 20 mol% SrCO<sub>3</sub>/80 mol% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 30 mol% SrCO<sub>3</sub>/70 mol% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 10 mol% SrCO<sub>3</sub>/90 mol% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 53 mol% SrCO<sub>3</sub>/47 mol% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 40 mol% SrCO<sub>3</sub>/60 mol% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 45 mol% SrCO<sub>3</sub>/55 mol% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 65 mol% SrCO<sub>3</sub>/35 mol% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 57 mol% SrCO<sub>3</sub>/43 mol% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

könnten schon vorher mit Luft oder Wasser reagiert haben. Das Material innerhalb des mechanisch verschlossenen Pt-Röhrchen kann zwischen dem Ausschleusen aus der Handschuhkammer und dem Schweißen Luft gezogen haben. Offensichtlich ist Pt nicht das geeignete Material für die verwendete Zusammensetzung. Eine Verunreinigung des Ausgangsmaterials wurde durch XRD-Messungen (siehe Kapitel 7.2) ausgeschlossen. Vermutlich ist der Druck in den Röhrchen so hoch geworden, dass sie geplatzt sind.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die vorgestellten Messungen des binäre System einige diskutierte Herausforderungen aufweisen. Diese werden versucht, durch Veränderungen von Tiegel und Atmosphäre im Folgenden zu beheben.

Im vorherigen Kapitel 7.2.5.1 sind schon bei Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/CaCO<sub>3</sub> verschiedene, nicht erklärable Phänomene aufgetreten. Deswegen wurde hier das System Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/SrCO<sub>3</sub> (Präparation siehe Kapitel 6.1.1 auf Seite 44) auch im offenen Keramiktiegel analysiert.

Die maximal eingestellte Aufheiztemperatur des DTA-Gerätes bei den jeweiligen Messungen ist in Tabelle 7.15 zusammengefasst. Dort sind auch die Massenänderungen ( $\Delta m$ ) und Verdampfungsraten ( $\Delta m/\Delta t$ ) der zweiten Aufheizkurven zu finden. Die zugehörigen DTA-Messungen sind in den Abbildungen 7.31, 7.32 und 7.33 zu sehen.

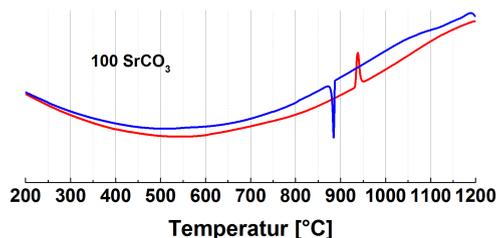


Abbildung 7.31: DTA-Messung (449F3) für reines SrCO<sub>3</sub> im offenen Keramiktiegel

Wie zuvor lag der Schwerpunkt der Auswertung der DTA-Kurven auf der jeweiligen Aufheizkurve. Für reines Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wurde hier der gleiche Messwert wie beim offenen Tiegel bei Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/CaCO<sub>3</sub>, Seite 98, verwendet. Bei den DTA-Messungen der Zusammensetzung 75 mol%

$\text{Li}_2\text{CO}_3/25 \text{ mol\% SrCO}_3$  bis  $1200^\circ\text{C}$  und bis  $1100^\circ\text{C}$  ist beim ersten Aufheizen in den TG-Signalen Verdampfung aufgetreten, sodass diese Messungen nicht für das Phasendiagramm betrachtet wurden.

Tabelle 7.15: Aufheiztemperaturen, Massenänderungen ( $\Delta m$ ) und Verdampfungsraten ( $\Delta m/\Delta t$ ) jeweils der zweiten Aufheizkurven von verschiedenen  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{SrCO}_3$ -Zusammensetzung im offenen Keramiktiegel.

$\text{Li}_2\text{CO}_3$ [mol%]	$\text{SrCO}_3$ [mol%]	Aufheiztemperatur [ $^\circ\text{C}$ ]	$\Delta m$ [%]	$\Delta m/\Delta t$ [%/h]
90	10	800	0,46	0,0039
80	20	800	0,74	0,0062
80	20	1000	0,76	0,0069 <sup>20</sup>
80	20	1000	-2,35	-0,0470 <sup>21</sup>
75	25	1200	1,17	0,0062 <sup>22</sup>
75	25	1200	-5,00	-0,1724 <sup>23</sup>
75	25	1100	0,68	0,0057 <sup>24</sup>
75	25	1100	-8,36	-0,1417 <sup>25</sup>
75	25	1000	0,67	0,0067 <sup>26</sup>
75	25	1000	-2,57	-0,0428 <sup>27</sup>
71	29	800	0,69	0,0058
70	30	1000	0,70	0,0058 <sup>24</sup>
70	30	1000	-1,94	-0,0497 <sup>25</sup>
70	30	900	-0,09	-0,0006
68	32	800	0,26	0,0022
65	35	1000	0,82	0,0068 <sup>24</sup>
65	35	1000	-1,75	-0,0449 <sup>25</sup>
65	35	900	0,15	0,0011
60	40	800	0,66	0,0055
60	40	1000	0,75	0,0068 <sup>20</sup>
60	40	1000	-2,35	-0,0479 <sup>21</sup>
55	45	800	0,73	0,0061
50	50	1000	0,76	0,0063 <sup>24</sup>
50	50	1000	-1,61	-0,0412 <sup>25</sup>
50	50	900	0,26	0,0019
0	100	1200	0,81	0,0041

In Abbildung 7.34 ist das Thermogravimetrie-Signal von 70 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3/30 \text{ mol\% SrCO}_3$  im offenen Keramiktiegel unter  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre abgebildet. Ab ca.  $900^\circ\text{C}$  verliert die Probe beim

<sup>20</sup>Bis  $750^\circ\text{C}$

<sup>21</sup>Ab  $750^\circ\text{C}$

<sup>22</sup>Bis  $1050^\circ\text{C}$

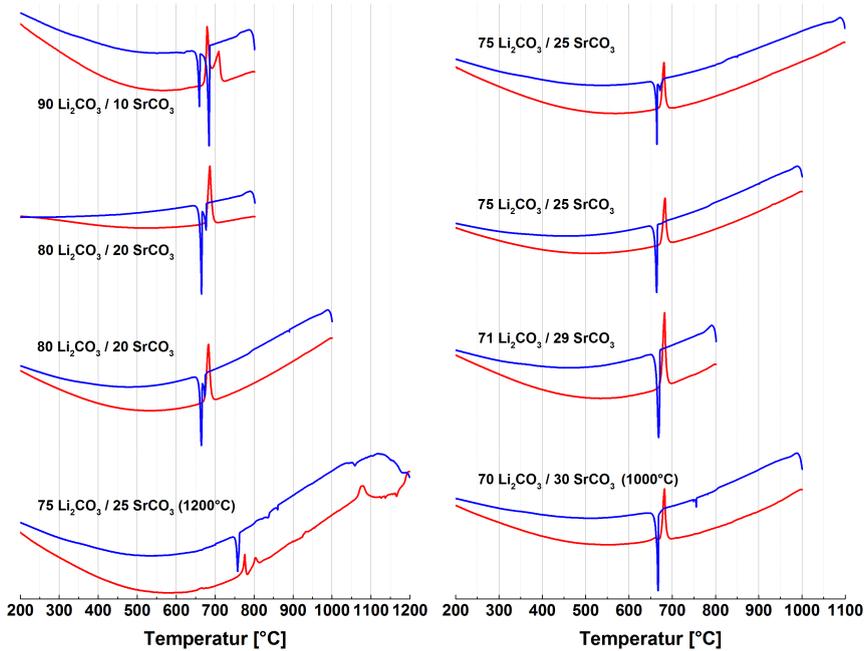
<sup>23</sup>Ab  $1050^\circ\text{C}$

<sup>24</sup>Bis  $800^\circ\text{C}$

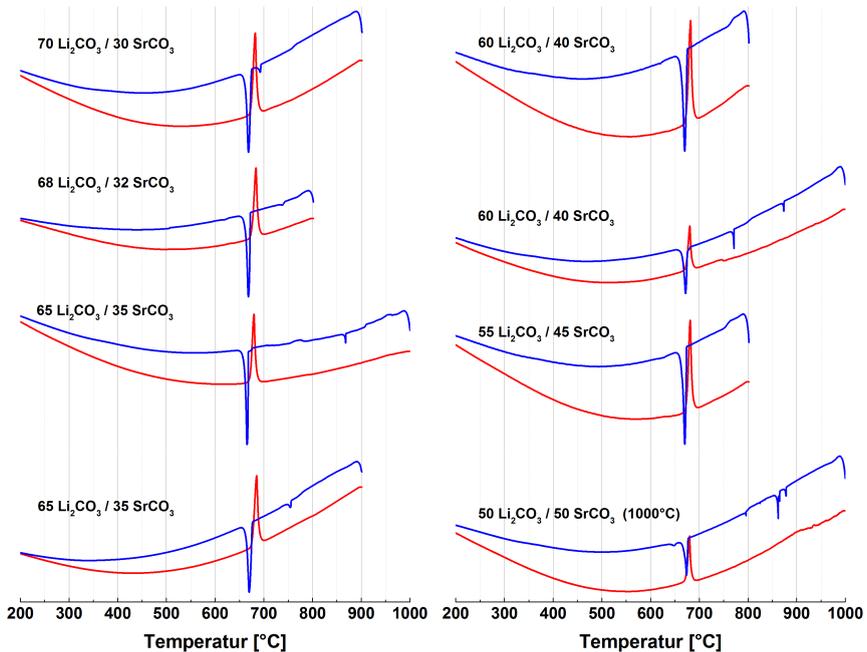
<sup>25</sup>Ab  $800^\circ\text{C}$

<sup>26</sup>Bis  $700^\circ\text{C}$

<sup>27</sup>Ab  $700^\circ\text{C}$



(a) 1. Teil der DTA-Messkurven im offener Keramiktiegel im Temperaturbereich von 200 °C bis 1100 °C bzw. 1200 °C.



(b) 2. Teil der DTA-Messkurven im offener Keramiktiegel im Temperaturbereich von 200 °C bis 1000 °C.

Abbildung 7.32: DTA-Messkurven mit offenem Keramiktiegel unter  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre für verschiedene  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{SrCO}_3$ -Zusammensetzungen: Die Heizkurven sind rot und die Abkühlkurven sind blau dargestellt. Es ist immer der zweite Zyklus der DTA-Messung verwendet, da der erste Zyklus zum Aufschmelzen der Mischung verwendet wurde.

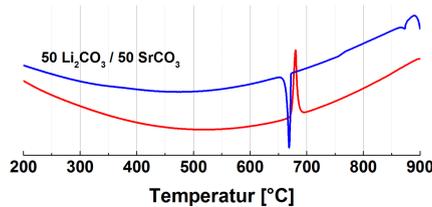


Abbildung 7.33: 3. Teil der DTA-Messkurven im offenem Keramiktiegel unter  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre der Zusammensetzung 50 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ /50 mol%  $\text{SrCO}_3$  mit der zweiten Aufheizkurve.

Aufheizen etwas Gewicht. Beim Abkühlen wird hingegen keine Gewichtszunahme beobachtet. Offensichtlich sind  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{SrCO}_3$  bei diesen Temperaturen in reinem  $\text{CO}_2$  chemisch stabil und können sich nicht zersetzen, aber  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  fängt an zu verdampfen. Auch die Massenänderung pro Zeit ( $\Delta m/\Delta t$ ) in Tabelle 7.15 zeigt ab  $800^\circ\text{C}$  eine Zunahme. Bei einer Überlagerung von DTA- und TG-Signal ist bei beiden Kurven bei der selben Temperatur keine Korrelation wahrzunehmen. Deswegen ist hier von einer kongruenten Verdampfung von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  auszugehen.

Das gleiche Verhalten ist auch bei der gleichen Zusammensetzung bis  $900^\circ\text{C}$  zu beobachten. Die Zusammensetzung ist bis ca.  $800^\circ\text{C}$  stabil. Beide Messungen zeigen trotz Verdampfung klar ausgebildete Maxima, sodass diese ins Phasendiagramm übertragen wurden.

Bei der Zusammensetzung 50 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ /50 mol%  $\text{SrCO}_3$  bis  $1000^\circ\text{C}$  (siehe Abbildung 7.32 (b)) ist in der Abkühlkurve bei  $653,6^\circ\text{C}$  ein kleines Minimum zu erkennen. Da dieses in der selben Zusammensetzung bis  $900^\circ\text{C}$  nicht mehr auftaucht, wurde er hier nicht weiter betrachtet.

Allgemein kann gesagt werden, dass fast alle Zusammensetzungen im offenen Keramiktiegel Verdampfungen aufweisen und bis ca.  $800^\circ\text{C}$  stabil sind. Danach sind die Massen im offenen Tiegel nicht mehr konstant, sondern sie zeigen ein ähnliches Verhalten wie in Abbildung 7.34.

Die verwendeten Datenpunkte, die in Tabelle 7.16 aufgelistet sind, sind in Abbildung 7.35 aufgetragen. Die durchgezogene schwarze Linie ist die Eutektikale bei ca.  $674^\circ\text{C}$ . Die Liquiduslinie auf der  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -reicheren Seite wurde mit zwei Messpunkten eher grob festgelegt. Wie beim geschlossenen Pt-Tiegel auch gibt es hier eine Umwandlung bei  $930^\circ\text{C}$ . Dies kommt durch die Umwandlung von  $\text{SrCO}_3$  bei  $924^\circ\text{C}$  von fest (orthorhombisch) nach fest (hexagonal) [236] zustande. Die Liquiduslinie verläuft von dem Eutektikum hin zum Schmelzpunkt von reinem  $\text{SrCO}_3$  (fest nach flüssig) bei  $1497^\circ\text{C}$  [237]. Die Krümmung der Liquiduslinie wird vom Anfang der Phasenumwandlung bei ca.  $930^\circ\text{C}$  und den charakteristischen Punkten aus den Abkühlkurven der Zusammensetzungen 70 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ /30 mol%  $\text{SrCO}_3$  und 65 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ /35 mol%  $\text{SrCO}_3$  festgelegt.

Bei diesem Phasendiagramm kann davon ausgegangen werden, dass das Eutektikum ungefähr bei 30 mol%  $\text{SrCO}_3 \pm 5$  mol% liegt. Der Fehler von  $\pm 5$  mol% auf das Eutektikum kommt durch die Betrachtung der Zusammensetzung 75 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ /25 mol%  $\text{SrCO}_3$  bis  $1100^\circ\text{C}$  bei der Abkühlkurve (siehe Abbildung 7.32 (a)) zustande. Dort ist nach dem größten Minimum bei  $672,9^\circ\text{C}$  noch ein weiteres kleineres Minimum bei  $676,9^\circ\text{C}$  zu erkennen.

Es wurden **mehrere blaue** Punkte der Abkühlkurve zwischen der Eutektikalen und der Phasenumwandlung bei ca.  $930^\circ\text{C}$  eingetragen, siehe Abbildung 7.35. Diese Punkte sind sehr verteilt

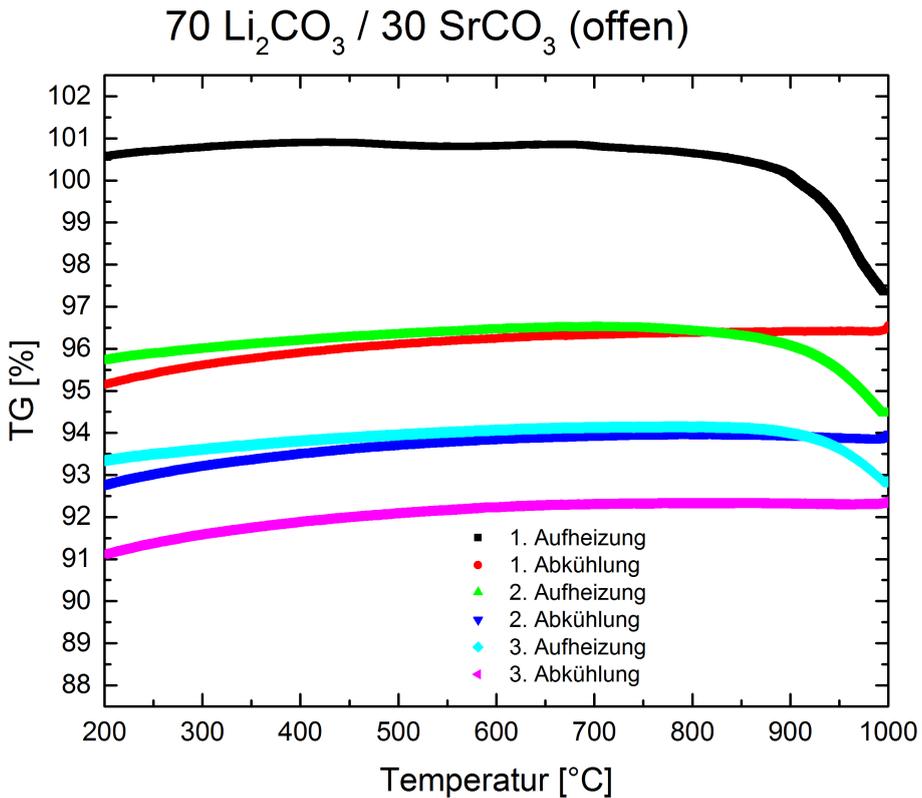


Abbildung 7.34: Thermogravimetrie-Signal (TG-Signal) einer charakteristischen Verdampfung hier von 70 mol% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/30 mol% SrCO<sub>3</sub> unter CO<sub>2</sub>-Atmosphäre: Ab ca. 900 °C fallen die Aufheizkurven immer weiter langsam ab. Die Abkühlkurven kühlen ohne TG-Zu- oder -Abnahme ab. Hier ist die Verdampfung des Materials zu erkennen. Genaueres dazu im Text.

und zeigen keine typische Struktur bzw. keine Phasenumwandlung in einem binären Phasendiagramm an. Vermutlich sind diese Punkte durch die Verdampfung und/oder Unterkühlung verschoben.

Im Vergleich zum geschlossenen Pt-Tiegel sind hier die zwei Phasenumwandlung bei 400 °C und 500 °C nicht aufgetreten. Vermutlich reagieren im offenen Tiegel die mit kleinen Hydroxid-Mengen verunreinigten Ausgangsstoffe durch Aufheizen unter CO<sub>2</sub>-Atmosphäre zurück in die reinen Carbonate. Dabei kann das Wasser aus dem Tiegel verdampfen.

Zusammenfassend kann über die Messung im offenen Keramiktiegel gesagt werden, dass die DTA-Daten eine eindeutige Eutektikale bei ca. 674 °C zeigen. Weiterhin wurde bestätigt, dass es eine weitere Phasenumwandlung bei 925 °C gibt. Das Eutektikum sollte bei ca. 30 mol% SrCO<sub>3</sub> ± 5 mol% liegen.

Tabelle 7.16: Ausgewählte und abgelesene DTA-Messwerte für verschiedene  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{SrCO}_3$ -Zusammensetzungen im offenen Keramiktiegel aus den Abbildungen 7.21 links, 7.31, 7.32 und 7.33. Die Werte wurden in Abbildung 7.35 aufgetragen.

<b>SrCO<sub>3</sub></b> [%]	<b>Aufheizen</b> [°C]	<b>Aufheizen MW</b> [°C]	<b>Artefakt?</b> [°C]	<b>Abkühlen</b> [°C]	<b>Literatur</b> [°C]
0	726,8				730,0 <sup>28</sup>
10	674,0				
10	709,4				
20		676,2			
25	674,9				
29	674,4				
30			661,3	756,2	
30		674,2	694,2		
32	675,4				
35		674,5		868,6	
35				756,4	
40		673,8	748,3	771,9	
40			936,3	874,3	
45	674,3				
50		673,6	934,6	796,1	
50				865,6	
50				878,7	
50				875,0	
100	932,9				924 <sup>29</sup>
100					1497 <sup>30</sup>

Das neu bestimmte Phasendiagramm wird schließlich auf Basis von Messungen im geschlossenen Pt-Tiegel und im offenen Keramiktiegel entwickelt oder konstruiert. Beim geschlossenen Pt-Tiegel sind neben den bekannten Schwierigkeiten (wie beim Phasendiagramm  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{CaCO}_3$ , siehe Seite 103) auch andere Probleme aufgetreten. Zum einen gibt es in der Literatur kein Phasendiagramm von  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{SrCO}_3$  an dem sich bei den DTA-Messungen orientiert werden konnte. Zum anderen könnte die erwähnte Verschiebung der Datenpunkte von  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{CaCO}_3$  im geschlossenen Pt-Tiegel hier auch bei  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{SrCO}_3$  aufgetreten sein. Weiterhin sind im geschlossenen Pt-Tiegel für  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{SrCO}_3$  zwei Phasenumwandlungen unter der Eutektikalen sichtbar.

Beim offenen Keramiktiegel wird davon ausgegangen, dass die oben diskutierte Verschiebung verschwunden ist, da die Messwerte leicht nach oben verschoben sind. Weiterhin sind in den offenen DTA-Messungen keine Phasenumwandlungen bei ca. 400 °C und ca. 500 °C zu erkennen. Aufgrund dessen wird diese Phasenumwandlung im Weiteren nicht betrachtet. Die Eutektikale befindet sich im offenen Tiegel bei 674 °C.

<sup>28</sup>[232], [233], [234]

<sup>29</sup>[236]

<sup>30</sup>[237]

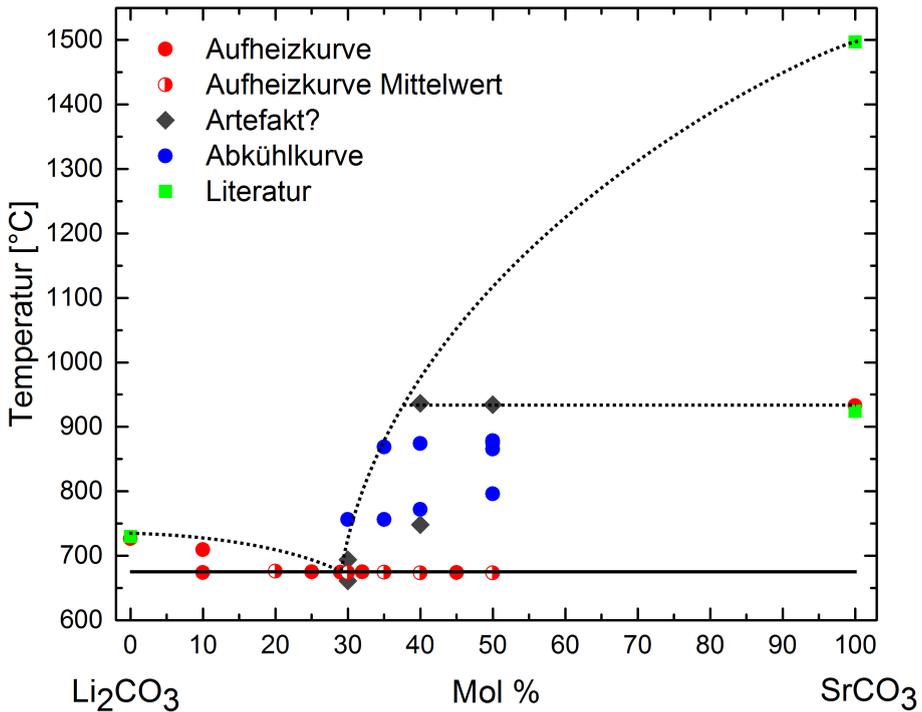


Abbildung 7.35: Konstruiertes Phasendiagramm  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{SrCO}_3$  aus den DTA-Messungen (449F3) (siehe Abbildung 7.21 links, 7.31, 7.32 und 7.33) mit offenem Keramiktiegel unter  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre. Die roten Punkte stammen aus den Aufheizkurven, die blauen Punkte aus den Abkühlkurven und die grünen Rechtecke stammen aus der Literatur. Die Daten für reines  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  stammen von [232], [233], [234] und für  $\text{SrCO}_3$  von [236] und [237]. Die genauen Messpunkte dieses Diagramms sind in Tabelle 7.16 vorzufinden.

Alle relevanten Messergebnisse des geschlossenen Pt-Tiegels und des offenen Keramiktiegels wurden in Abbildung 7.36 zusammengetragen. Das Diagramm stellt die Phasengleichgewichte im System von  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{SrCO}_3$  basierend auf den Ergebnissen der thermischen Untersuchung dar. Das Eutektikum liegt bei  $674^\circ\text{C}$  zwischen 25 mol% und 30 mol%  $\text{SrCO}_3$ . Die Messpunkte von reinem  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{SrCO}_3$  zeigen eine gute Übereinstimmung zu den Literaturdaten.

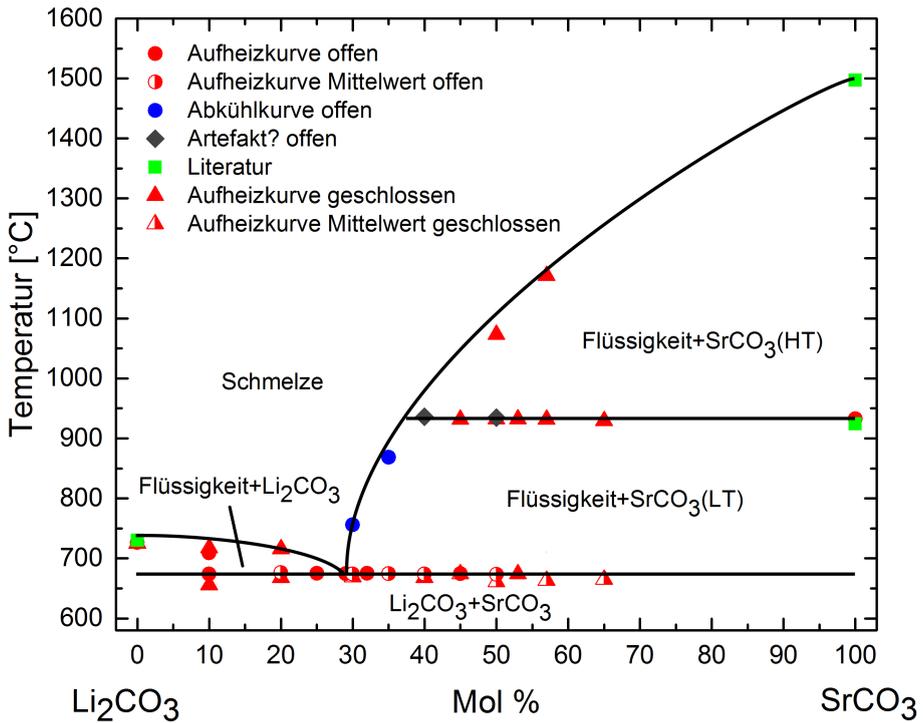


Abbildung 7.36: Zusammengetragenes Phasendiagramm für  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{SrCO}_3$  aus den relevanten DTA-Messungen in geschlossenen (siehe Abbildung 7.29) und offenen (siehe Abbildung 7.35) Tiegeln: Die Linien wurden eigenständig eingetragen. Das mögliche Eutektikum liegt zwischen 25 mol% und 30 mol%  $\text{SrCO}_3$  bei 674 °C.

### 7.3 Sauerstoff-Ionenleiter und Carbonatschmelze

Bis jetzt sind Sauerstoff-Ionenleiter und Carbonatschmelze von einander getrennt betrachtet worden. Nun werden beide Materialien unter anderem im Erhitzungsmikroskop durch das Aufschmelzen der Carbonatmischung, die in den Sauerstoff-Ionenleiter eindringt, zusammengebracht. Nachdem der Poreninhalt analysiert wird, wird die chemische Stabilität der Membran mit und ohne H<sub>2</sub>S-Verunreinigung untersucht. Danach wird ein CO<sub>2</sub>-Permeationstest mit Katalysator durchgeführt.

#### 7.3.1 Eindringverhalten von Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/CaCO<sub>3</sub> (eutek.) in den Sauerstoff-Ionenleiter und Untersuchung des Poreninhaltes

Mit Hilfe des Erhitzungsmikroskops kann das Eindringverhalten der Carbonatschmelze in den Sauerstoff-Ionenleiter untersucht werden. Hier wird neben einer theoretischen Überlegung die eutektische Carbonatschmelze Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/CaCO<sub>3</sub> auf CGO und CSO im Temperaturbereich 1000 °C bis 1600 °C auf das Eindringverhalten untersucht. Weiterhin wird der Poreninhalt analysiert.

Die Funktionsweise des Erhitzungsmikroskops kann in Kapitel 6.3.2 nachgelesen werden. Das Ziel dieser Untersuchung ist herauszufinden, welche Porosität der Keramik am Besten für die CO<sub>2</sub>-Membran geeignet ist. Dabei ist es wichtig, dass die Carbonatschmelze in der porösen Keramik verweilt. Die Carbonatschmelze sollte keineswegs die poröse Keramik durchdringen, ebenso wenig sollten die Carbonatschmelze und die poröse Keramik sich trennen. Die Messungen wurden solange durchgeführt bis kein Eindringen mehr in die Keramik beobachtet werden konnte.

In den gezeigten Eindringverhalten-Bildern ist eine Bilderauswahl von allen durchgeführten Messungen zu sehen. Bei starken Veränderungen der Carbonatschmelze wurde das jeweilige Bild ausgewählt. In einigen Bildern ist im unteren Bildbereich ein leuchtender Kreis zu erkennen. Dies ist das Thermoelement zwischen Probe (Keramik und Carbonatschmelze) und Probenträger. Der Probenträger ist ein von beiden Seiten abgeschnittenes Keramikscheffchen, auf das die Proben gelegt wurden. Dieser ist auch auf den Erhitzungsmikroskop-Bildern zu erkennen. Nach dem Versuch wurde ein Foto (blau) (siehe Abbildung 7.42 und Abbildung 7.55) von den Proben aufgenommen<sup>31</sup>.

##### 7.3.1.1 Theoretische Überlegung

Die Kapillarkräfte, siehe Kapitel 4.2.8, führen in der hier untersuchten Membran dazu, dass sich die Poren des Sauerstoff-Ionenleiters mit Carbonatschmelze füllen. Die folgende, theoretische Überlegung gibt eine Abschätzung, ob sich die Poren des Sauerstoff-Ionenleiters überhaupt mit der Carbonatschmelze (64 mol% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/36 mol%) füllen können. Nun wird hier die Dichte der Zusammensetzung 64 mol% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/36 mol% CaCO<sub>3</sub> berechnet. Die Gesamtdichte  $\rho_{ges}$  wird über die reinen Schmelzen von Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und CaCO<sub>3</sub> folgendermaßen geschätzt:

$$\rho_{ges} = 0,64 \cdot \rho_{Li_2CO_3} + 0,36 \cdot \rho_{CaCO_3} \quad (7.4)$$

mit  $\rho_{Li_2CO_3} = 2,11 \text{ g/cm}^3$  [239] und  $\rho_{CaCO_3} = 2,71 \text{ g/cm}^3$  [239] wird Folgendes erhalten:

$$\rho_{ges} = 0,64 \cdot 2,11 \text{ g/cm}^3 + 0,36 \cdot 2,71 \text{ g/cm}^3 = 2,326 \text{ g/cm}^3 \quad (7.5)$$

<sup>31</sup>Die professionellen Aufnahmen hat Katrin Leipertz (IEK-2) vorgenommen.

Um die Steighöhe zu berechnen, wird nun die Oberflächenspannung von 64 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ /36 mol%  $\text{CaCO}_3$  benötigt. Diese ist in der Literatur nicht zu finden. In Tabelle 7.17 sind Literaturwerte für die Oberflächenspannung zu finden. In der Literatur ist auch nicht die Oberflächenspannung für reines  $\text{CaCO}_3$  sondern nur für 90 mol%  $\text{CaCO}_3$ /10 mol%  $\text{CaO}$  zu finden. Es wird angenommen, dass  $\text{CaO}$  auf die Oberflächenspannung dieser Zusammensetzung keinen gravierenden Einfluss hat. Somit wird für eine grobe Abschätzung die Oberflächenspannung wie bei der Dichte bestimmt.

$$\sigma_{ges} = 0,64 \cdot \sigma_{\text{Li}_2\text{CO}_3} + 0,36 \cdot \sigma_{\text{CaCO}_3} \quad (7.6)$$

Für  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  wird der Mittelwert zwischen den beiden angegebenen Werten in Tabelle 7.17 berechnet (0,2516 N/m).

$$\sigma_{ges} = 0,64 \cdot 0,2516 \text{ N/m} + 0,36 \cdot 0,2900 \text{ N/m} \approx 0,2654 \text{ N/m} \quad (7.7)$$

Tabelle 7.17: Ausgewählte Oberflächenspannungen aus der Literatur

Flüssigkeit	T [°C]	$\sigma$ [N/m]	Quelle
Wasser	22	0,0724	[240]
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	850	0,2392	[241] <sup>32</sup>
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	867	0,2640	[242]
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	850	0,2130	[240]
$\text{K}_2\text{CO}_3$	880	0,1700	[240]
90 mol% $\text{CaCO}_3$ /10 mol% $\text{CaO}$	1280	0,2900	[243]

Eine weitere Annahme ist, dass die Poren alle zylinderförmig sind und nach Betrachtung der REM-Untersuchungen von gesintertem CGO näherungsweise einen Radius von ca.  $0,3 \mu\text{m} = 0,0003 \text{ mm}$  haben. Weiterhin wird der Winkel  $\phi$  von  $45^\circ$  angenommen. Nun kann die Steighöhe  $h$  bestimmt werden, indem alle Werte in Gleichung 4.8 von Seite 20 eingesetzt werden:

$$h = \frac{2 \cdot 0,2654 \text{ N/m} \cdot \cos(45^\circ)}{0,3 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot 2,326 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3 \cdot 9,81 \text{ m/s}^2} = 5,48 \text{ m} \quad (7.8)$$

Somit ist  $h \gg$  als Höhe der Membran (3 - 4 mm). Diese Rechnung sollte kritisch betrachtet werden, da dies eine Abschätzung ist. Hier wurde nicht auf die verschiedenen Parameter wie z.B. Temperatur und das Gas  $\text{CO}_2$  eingegangen. Es wurden verschiedenste Näherungen und Annahmen getroffen, wie z.B. die Dichte und die Oberflächenspannung der Zusammensetzung. Wie gerade gezeigt, ist es möglich mittels Kapillarkraft die komplette Membran mit Carbonatschmelze zu füllen.

### 7.3.1.2 CGO

Die Auswahl der aufgenommenen Erhitzungsmikroskop-Bildsequenz für CGO ist in den Abbildungen 7.37 bis 7.41 abgedruckt. In Abbildungen 7.37 bis 7.39 ist zu erkennen, dass die Carbonatschmelze in die gesinterte Keramik eingedrungen ist. In den Abbildungen 7.39 und 7.40 ist die Carbonatschmelze als eine weitere Schicht auf den Keramiktablettchen zu sehen. Besser

<sup>32</sup>Berechnet aus der angegebenen, temperaturabhängigen Oberflächengleichung.

ist diese in der Abbildung 7.42 (d) und (e) sichtbar. Dort ist eine leicht glänzende Carbonatschmelze zu erkennen. Die anderen Fotos der Proben nach dem Versuch sind in Abbildung 7.42 (a) - (c) zu sehen. Dort ist keine Schmelze auf den Proben wahrzunehmen. Auf der Probe C8 sind Klumpen zu erkennen, die auch auf der Abbildung 7.37 (g) noch zu sehen sind. Die Klumpen sind vermutlich schon vor dem Tablettenpressen in dem Pulvergemisch der Carbonatschmelze gewesen. Sie könnten durch Luftfeuchtigkeit entstanden sein, da  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{CaCO}_3$  hygroskopisch sind. Dadurch konnte sich im Versuch keine homogene Schmelze bilden und nur ein Teil der Mischung ist aufgeschmolzen und in die Tablette eingedrungen. Die zunehmende Sauerstofffehlstellen-Konzentration bei höheren Temperaturen führt bei Sauerstoff-Ionenleitern oft zu Verfärbungen. Das Verhalten der Carbonatschmelze mit den verschiedenen gesinterten CGO-Proben ist in Tabelle 7.18 zusammengefasst. Die Carbonatschmelze dringt ab einer Sintertemperatur von  $1300^\circ\text{C}$  nicht mehr in das CGO ein. Nach den hier vorgestellten

Tabelle 7.18: Zusammenfassung des Eindringverhaltens der Carbonatschmelze in CGO aus den Erhitzungsmikroskop-Bildsequenzen der Abbildungen 7.37 bis Abbildung 7.41.

Sintertemperatur [ $^\circ\text{C}$ ]	Porosität [%]	Probennummer	Verhalten
1000	46,02	C1, C8	Eingedrungen
1100	45,26	C2, C9	Eingedrungen
1200	28,27	C3	Eingedrungen
1300	13,09	C4	Fließen
1600	1,43	C7	Fließen

Ergebnissen zum Eindringverhalten kann zusammengefasst gesagt werden, dass für CGO eine Sintertemperatur von  $1100^\circ\text{C}$  ausgewählt wurde. Das Material weist bei dieser Temperatur eine Porosität von ungefähr 45 % auf.

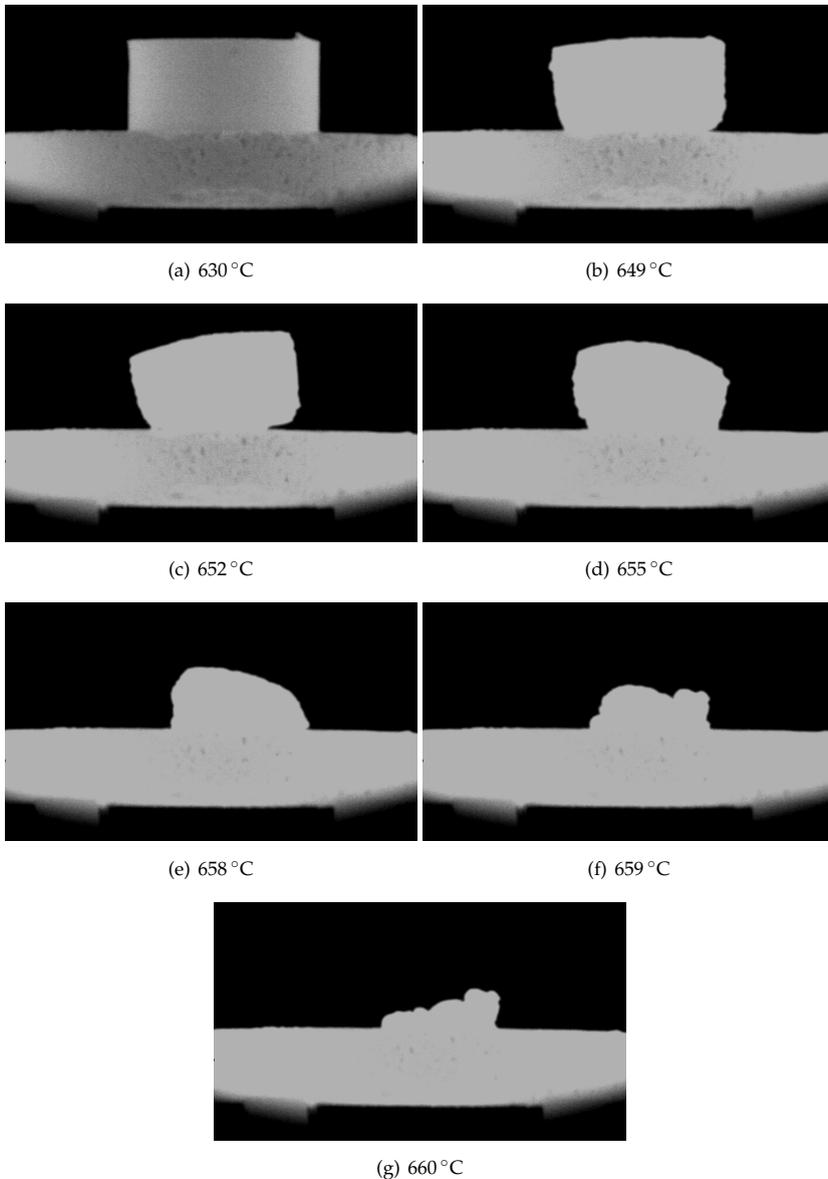


Abbildung 7.37: Eine Auswahl der aufgenommenen Erhitzungsmikroskop-Bildsequenz von Probe C8: Die CGO-Tablette hat eine Porosität von 46,02% (Sintertemperatur: 1000 °C). Die Carbonatschmelze schmilzt und sinkt dann in die poröse Keramik ein. Die verbliebenen Reste könnten sich bei der Präparation durch Bindung der Luftfeuchtigkeit gebildet haben.

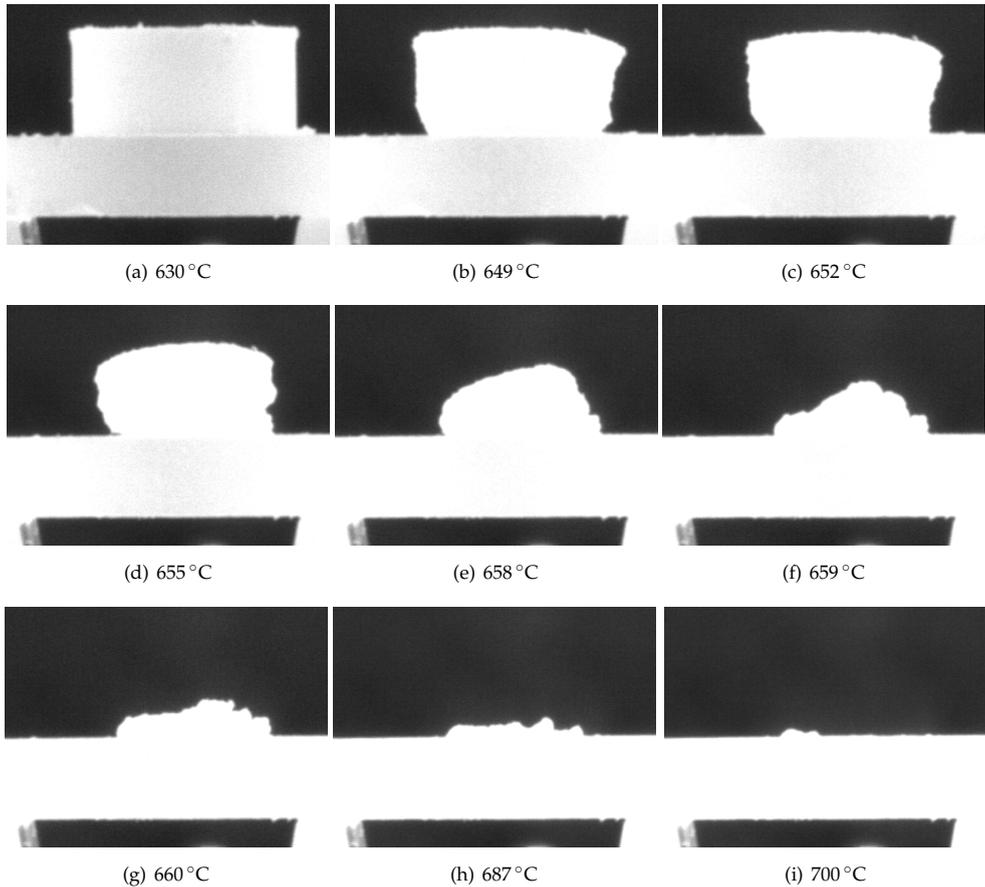


Abbildung 7.38: Eine Auswahl der aufgenommenen Erhitzungsmikroskop-Bildsequenz von Probe C9: Die Probe hat eine Porosität von 45,26% (Sinteremperatur: 1100 °C). Die Carbonatschmelze schmilzt und sinkt dann in die poröse Keramik ein. Die verbliebenen Reste könnten sich bei der Präparation durch Bindung der Luftfeuchtigkeit gebildet haben.

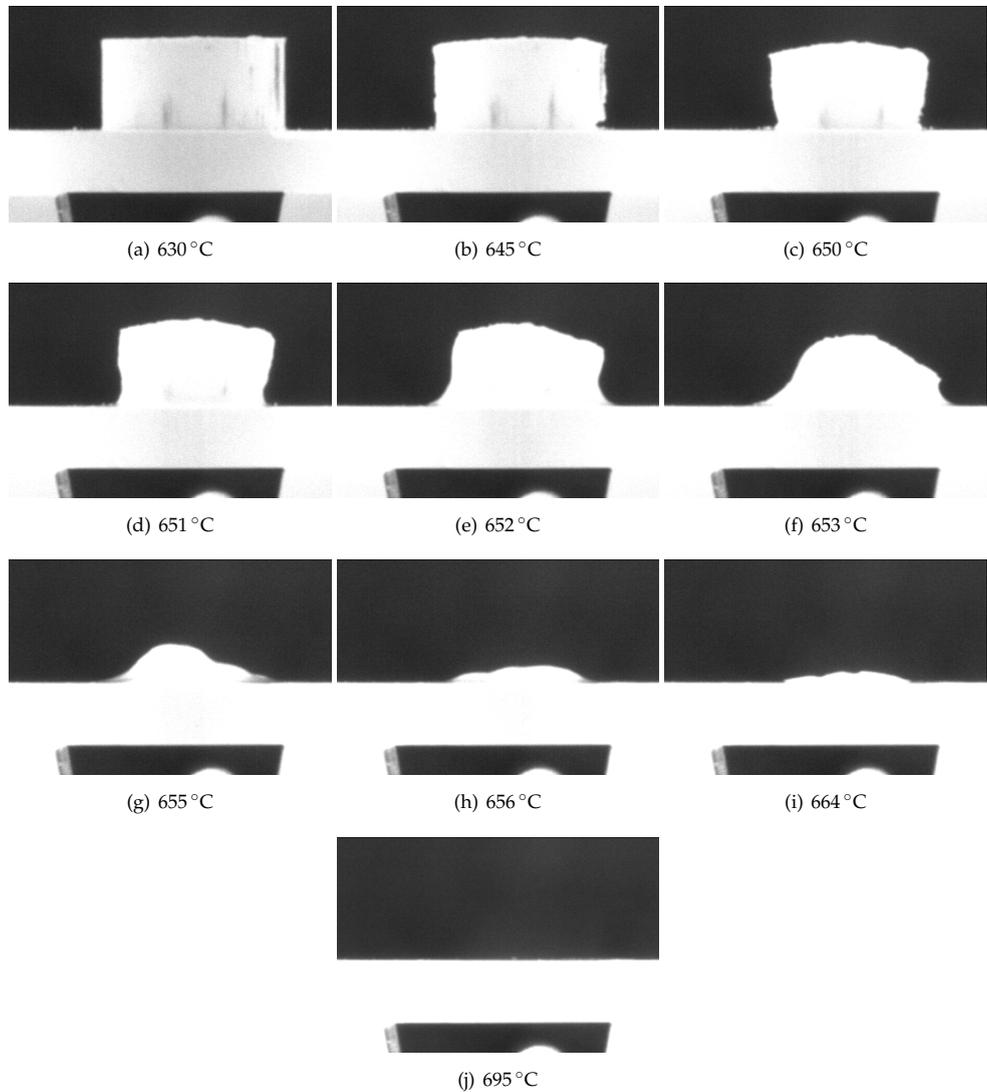


Abbildung 7.39: Eine Auswahl der aufgenommenen Erhitzungsmikroskop-Bildsequenz von Probe C3: Die Probe hat eine Porosität von 28,27% (Sintertemperatur: 1200°C). Die Carbonatschmelze schmilzt und sinkt dann in die poröse Keramik ein. Die verbliebenen Reste könnten sich bei der Präparation durch Bindung der Luftfeuchtigkeit gebildet haben.

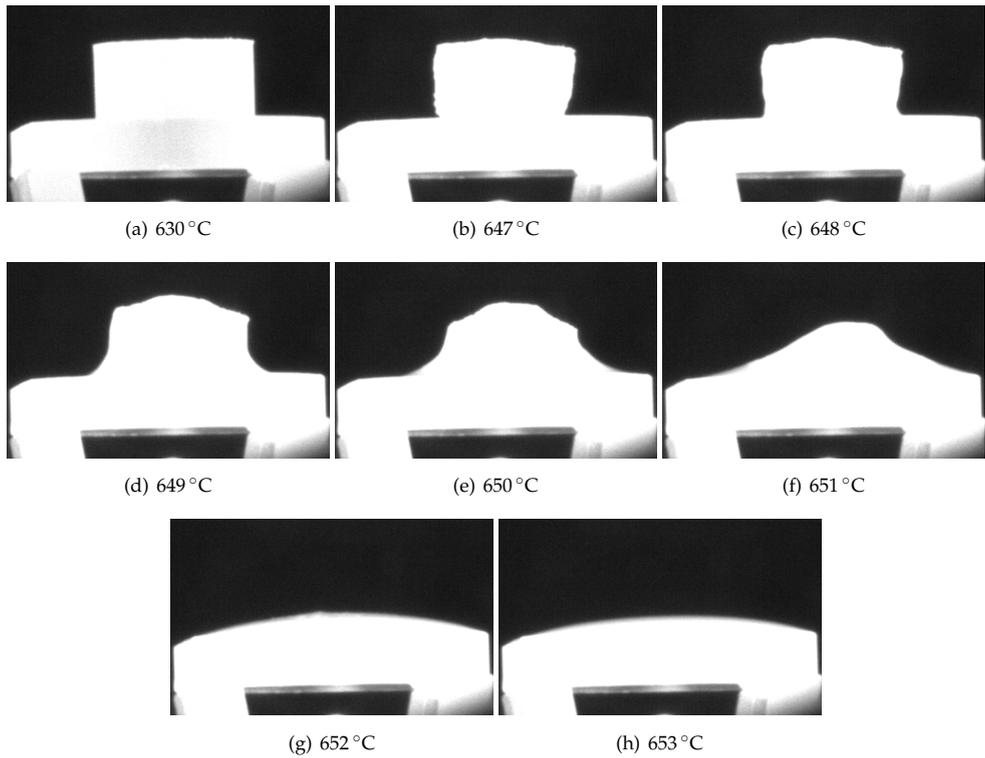


Abbildung 7.40: Eine Auswahl der aufgenommenen Erhitzungsmikroskop-Bildsequenz von Probe C4: Die Probe hat eine Porosität von 13,09% (Sinter Temperatur: 1300 °C). Die Carbonatschmelze schmilzt und erzeugt einen Segmentbogen auf dem CGO.

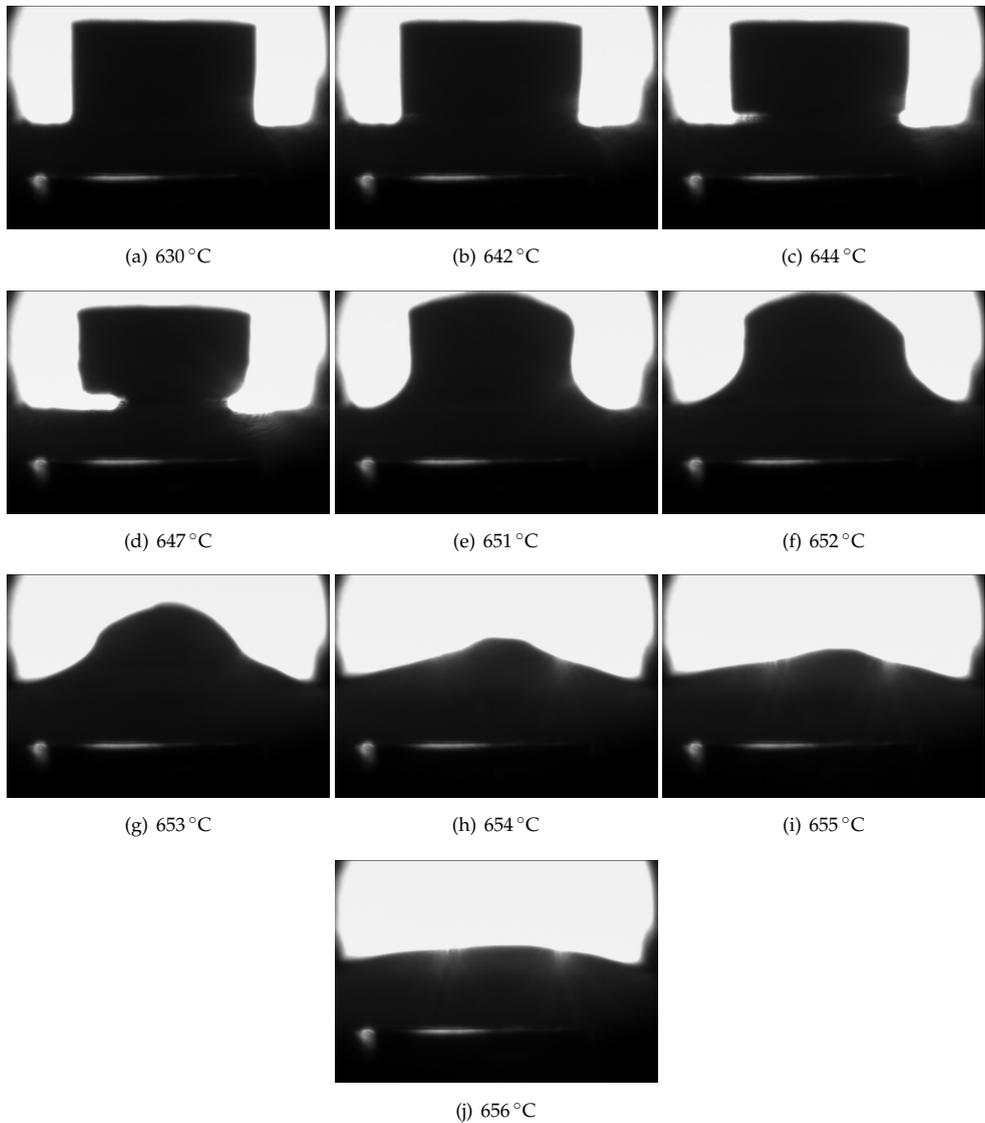
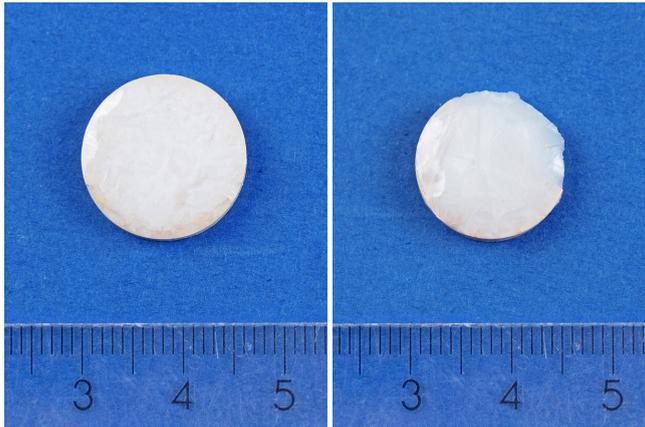


Abbildung 7.41: Eine Auswahl der aufgenommenen Erhitzungsmikroskop-Bildsequenz von Probe C7: Die Probe hat eine Porosität von 1,43 % (Sintertemperatur: 1600 °C). Die Carbonatschmelze schmilzt und erzeugt einen Segmentbogen auf dem CGO. Diese Messung ist mit einer LED-Lampe als Hintergrundleuchte aufgenommen worden, deswegen kommt es hier im Gegensatz zu den anderen Erhitzungsmikroskopbildern zu einem umgekehrten Schwarz-Weiß-Bild.



(a) C8, Porosität: 46,02% (Sintertemperatur: 1000 °C)      (b) C9, Porosität: 45,26% (Sintertemperatur: 1100 °C)      (c) C3, Porosität: 28,27% (Sintertemperatur: 1200 °C)



(d) C4, Porosität: 13,09% (Sintertemperatur: 1300 °C)      (e) C7, Porosität: 1,43% (Sintertemperatur: 1600 °C)

Abbildung 7.42: Fotografien<sup>31</sup> von CGO mit der Carbonatschmelze nach den Messungen im Erhitzungsmikroskop: In (a) sind noch die Überreste, die auch in Abbildung 7.37 zu sehen sind, zu erkennen. Weiterhin ist die zusätzliche, milchig glänzende Schicht in den Abbildungen (d) und (e) sichtbar. Die zunehmende Sauerstofffehlstellen-Konzentration bei höheren Temperaturen führt bei Sauerstoff-Ionenleitern oft zu Verfärbungen.

Bei einigen Proben ist nicht eindeutig, ob die Carbonatschmelze fließt, eingedrungen oder entwichen ist (siehe Abbildung 6.10). Deswegen wurden im nächsten Schritt Rasterelektronenmikroskop (REM)-Bilder (siehe Kapitel 6.1.4) aufgenommen. Weiterhin können mittels EDX örtlich genaue Messungen durchgeführt werden, die sogenannten Elementverteilungsbilder. Die genaue Präparation der Proben ist in Kapitel 6.2.2 und Kapitel 6.2.3 vorzufinden. Bei allen Messungen wurde ein Kippwinkel von  $0^\circ$  und eine Ir-Kathodenzerstäubung zur Beschichtung verwendet.

Nachdem die infiltrierten Proben mit Epoxidharz eingebettet, entsprechend geschliffen und poliert wurden, wurden die Proben mit einem Lasermikroskop *LEXT OLS4000* der Firma OLYMPUS charakterisiert, siehe Abbildung 7.43. Der obere Balken und der untere Balken sind Epoxidharz Bereiche. Dort ist als stark ausgeprägte Linie der Rand der Probe zu sehen. Weiterhin haben sich innerhalb der Probe zwei unterschiedliche Bereiche gebildet. Der eine Bereich ist am Rand der Probe mit dem Riss zu finden und sieht nach einer homogenen Phase aus. Der andere Bereich ist mittig in der Probe vorzufinden und sieht aus, als ob dort eine poröse Struktur vorhanden wäre. Dieses Phänomen wird auch bei einigen anderen Proben beobachtet. Es gibt zwei Ursachen. Zum einen, dass die Proben nicht richtig durch gesintert sind und zum anderen, dass das Epoxidharz auch in die Keramik eingedrungen ist. Es wird hier vermutet, dass das Epoxidharz in die Keramik von oben, unten und durch die Bruchkante (an der rechten Seite) in die poröse Keramik eingedrungen ist. Weiterhin ist zu erkennen, dass die Poren, die nicht mit Epoxidharz vollgesogen sind, Löcher aufweisen. Einige Proben weisen auch Risse auf.

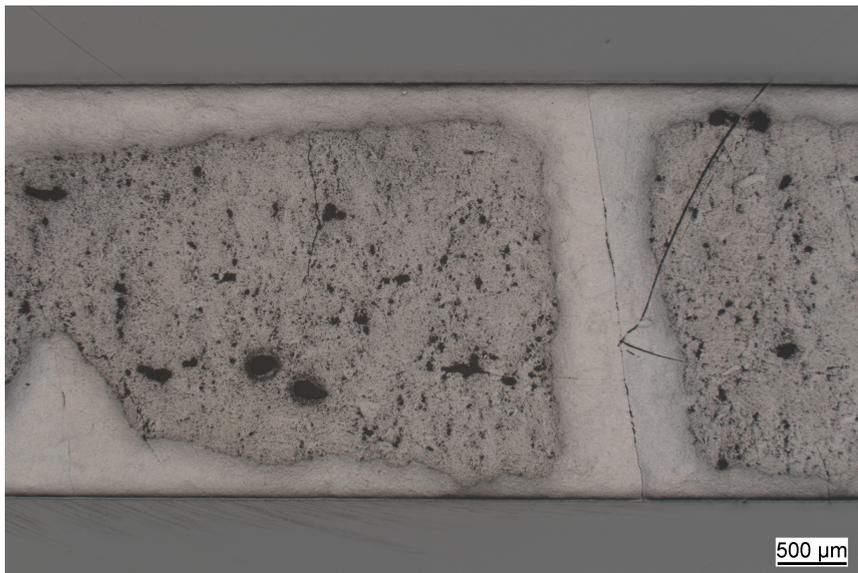


Abbildung 7.43: Lichtmikroskopbild des infiltrierten CGO (C1) mit der Sintertemperatur  $1000^\circ\text{C}$ : Die Probe wurde in Epoxidharz eingebettet. Weiteres dazu im Text.

Bei Betrachtung des REM-Bildes dieser Probe (das einmal gespiegelt ist), siehe Abbildung 10.19 im Anhang auf Seite XXXI, wurde in beiden Bereichen (am Rand (+1) und in der Mitte (+2)) ungefähr gleich viel Ca gefunden. Weiterhin wurde in dem mittigen Bereich mehr C gefunden

als in der homogen aussehenden Fläche. Am Rand wurde hauptsächlich mehr O gefunden als in der Mitte. Die Epoxidharz-Fassung der Probe besteht hauptsächlich aus O, C und H. Letzteres kann aufgrund des sehr leichten Elements nicht im REM detektiert werden. Da in den Datenblättern von Harz [244] und Härter [245] nicht die genauen Zusammensetzungen stehen, wurde eine Abschätzung getroffen, die bei  $H > C \gg O$  liegt. Im äußeren und inneren Bereich der Probe ist mehr O als C vorzufinden, sodass es sich hier wohl um die Carbonatschmelze handelt.

Da das Lichtmikroskop eine geringe Auflösung hat, wurden weitere REM-Aufnahmen durchgeführt und diskutiert, um die Poren genauer zu untersuchen.

Bei der infiltrierten CGO-Probenreihe (siehe Abbildung 7.44) ist zu erkennen, dass das Material mit jeder höheren Sintertemperatur eine Verkleinerung und Abnahme der Poren zeigt. Somit wird CGO bei steigender Sintertemperatur dichter. Vermutlich sind die Proben mit größeren Poren (niedriger Sintertemperatur) nicht so gefüllt wie die Poren in den dichteren Proben, obwohl für alle Messungen gleich viel Carbonatschmelze eingewogen wurde. Der Übergang von (d) (1300 °C) zu (e) (1600 °C) ist im Vergleich zu der Temperaturspanne 1000 °C - 1300 °C nicht so stark. Bei Vergleich mit der Abbildung 7.2 auf Seite 64 ist der Anstieg von CGO zwischen 1000 °C und 1300 °C stärker als der Anstieg zwischen 1300 °C und 1600 °C. Somit sind hier nicht nur durch Messen der Dichten sondern auch optisch die unterschiedlichen Sintertemperaturen zu sehen. In Abbildung 7.44 (d) hat die Probe mit 1300 °C Sintertemperatur ca. 86,9 % relative Dichte (aus der Dichtemessung, Abbildung 7.2) und ist somit viel näher an der relativen Dichte der Probe in (e) (98,6 %, aus Abbildung 7.2) als die restlichen CGO-REM-Proben. Die Probe von (e) sieht aus, als ob sie dicht ist und die Poren, die da gewesen wären, komplett mit Carbonatschmelze gefüllt sind.

In Abbildung 7.45 (Probenbezeichnung: C0) sind die REM-Bilder von 1100 °C gesintertem CGO ohne Carbonatschmelze zu sehen. Gadolinium und Cer sind sehr schwere Elemente. Somit sind in Abbildung 7.45 (a) und (b) die weiß/grauen Flächen das Material CGO und die schwarzen Bereiche offene Poren. Im obigen Bild (a) ist zu erkennen, dass das Material zur Stäbchenbildung neigt, die unterschiedlich lang und dick sind. Weiterhin sind teilweise leicht kreisrunde dunkle Punkte bzw. Poren zu sehen. Bei der Vergrößerung im unteren Bild (b) ist die poröse Struktur des gesinterten CGO besser zu erkennen. Das Ziel war eine poröse Struktur des gepressten und gesinterten CGO herzustellen, die in beiden Bildern für CGO bestätigt werden kann.

In Abbildung 7.46 ist CGO bei 1100 °C gesintert und getränkt mit Carbonatschmelze dargestellt. Der obere Teil in den Bildern ist der Rand der Probe bzw. die Reste vom Infiltrieren. Diese Seite war beim Infiltrieren zuerst in Kontakt mit der Carbonatschmelze (Kapillarkräfte) und wurde vor dem Einbetten nicht abgeschliffen. Der untere, weiß/schwarze, inhomogene Teil ist die Probe. Lithium und Calcium sind im Vergleich zu Gd und Ce sehr leichte Elemente. Da Lithium zu den leichtesten Elementen gehört, ist es aktuell nicht möglich, dieses im REM zu messen. Hier sind die schwarzen Bereiche also keine Poren, sondern es ist wahrscheinlich Ca und Li vorzufinden. Auch hier ist wieder wie in Abbildung 7.45 eine leichte Stäbchenbildung sichtbar. Hier sind mehr kreisrunde Punkte zu erkennen als in Abbildung 7.45 (a). Beide Proben haben die gleiche Sintertemperatur und die vergrößert aufgenommenen Probenbilder ähneln sich auch sehr stark, obwohl Abbildung 7.46 (b) gefüllte Poren haben sollte.

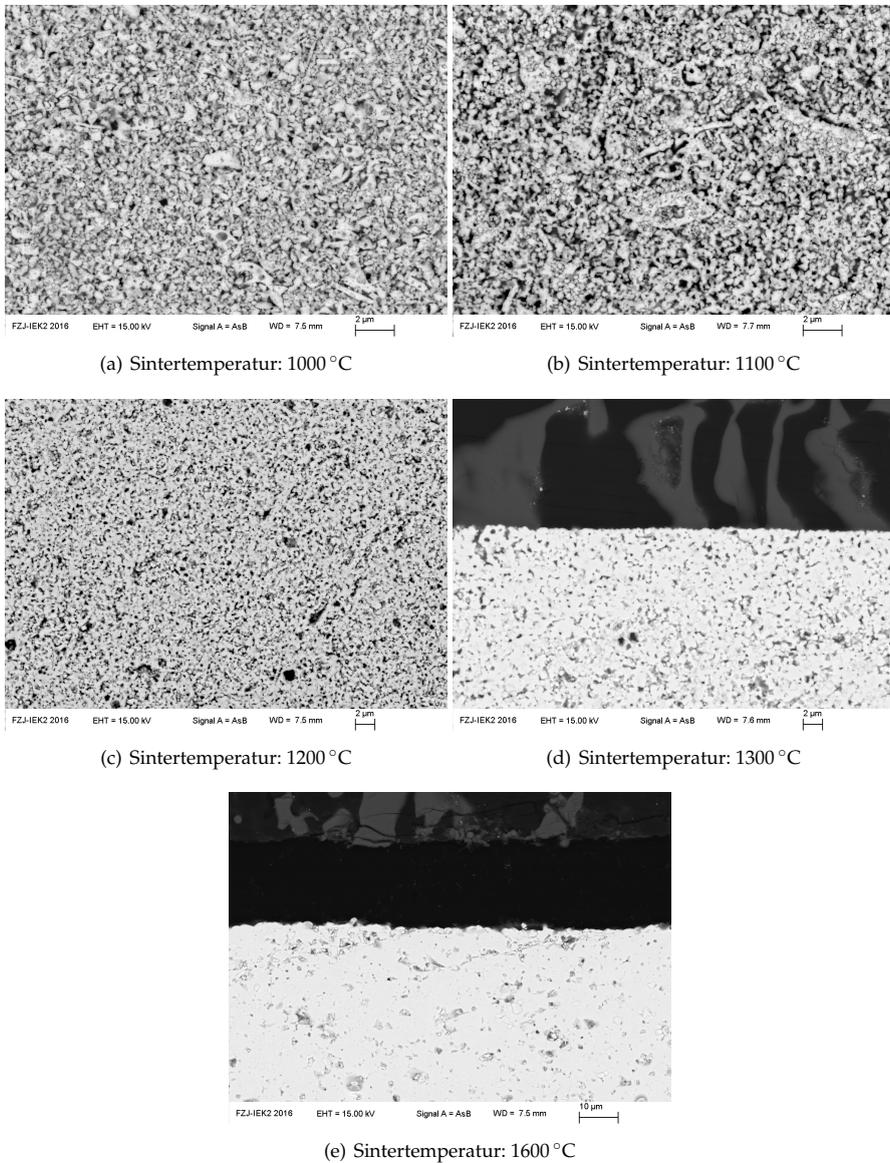
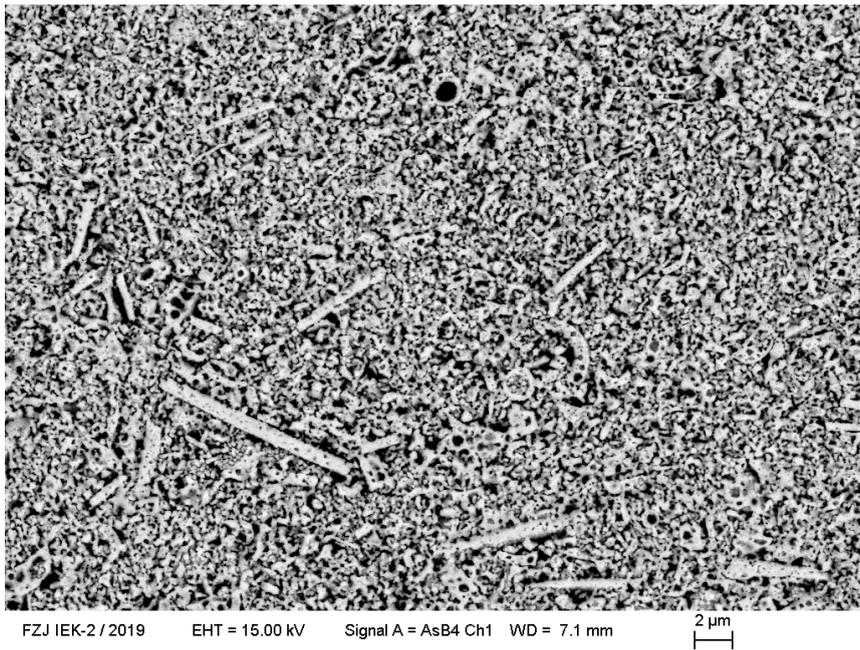
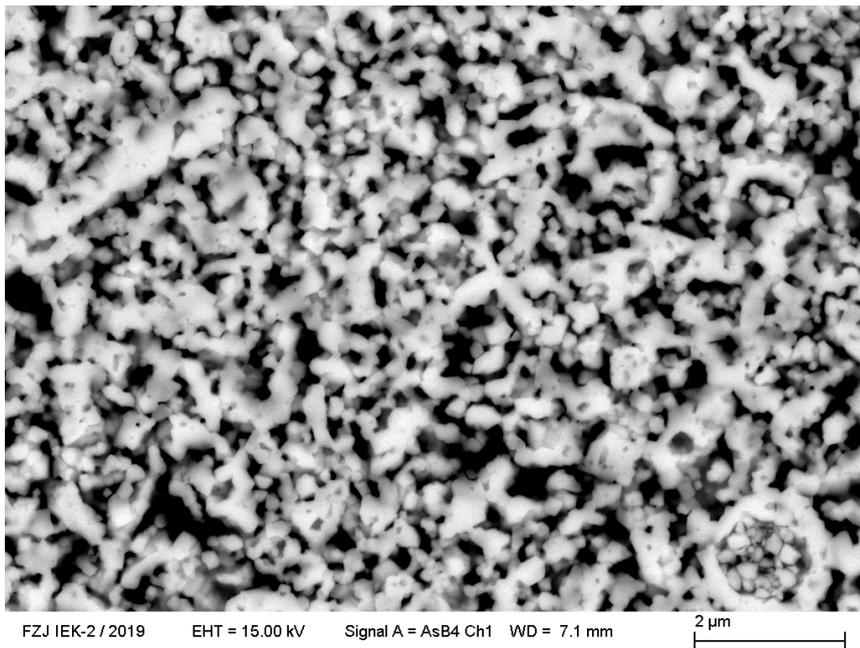


Abbildung 7.44: Temperaturübersicht von CGO getränkt mit 64 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ /36 mol%  $\text{CaCO}_3$ . Die Veränderung der Porosität ist über ein Temperaturgefälle von links nach rechts sichtbar.

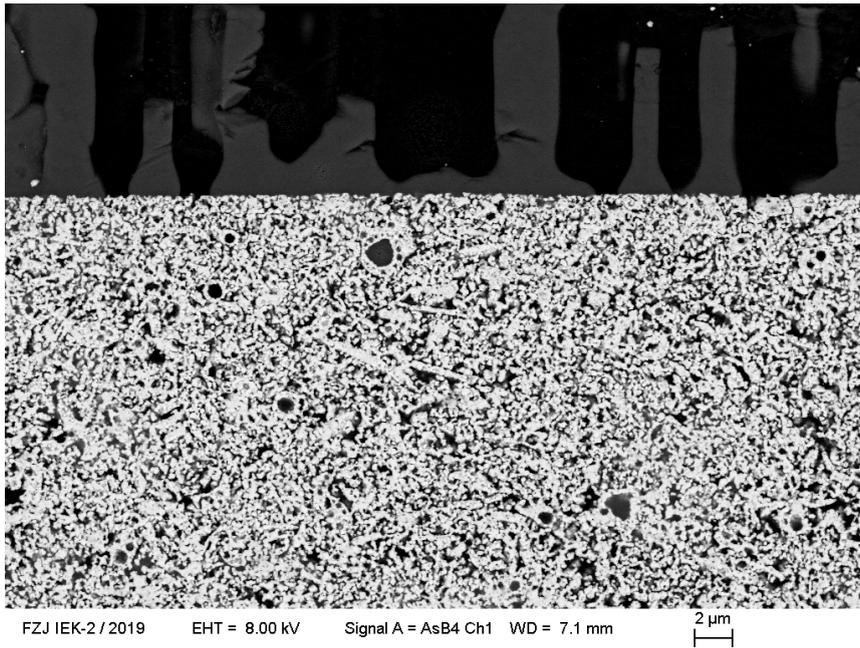


(a)

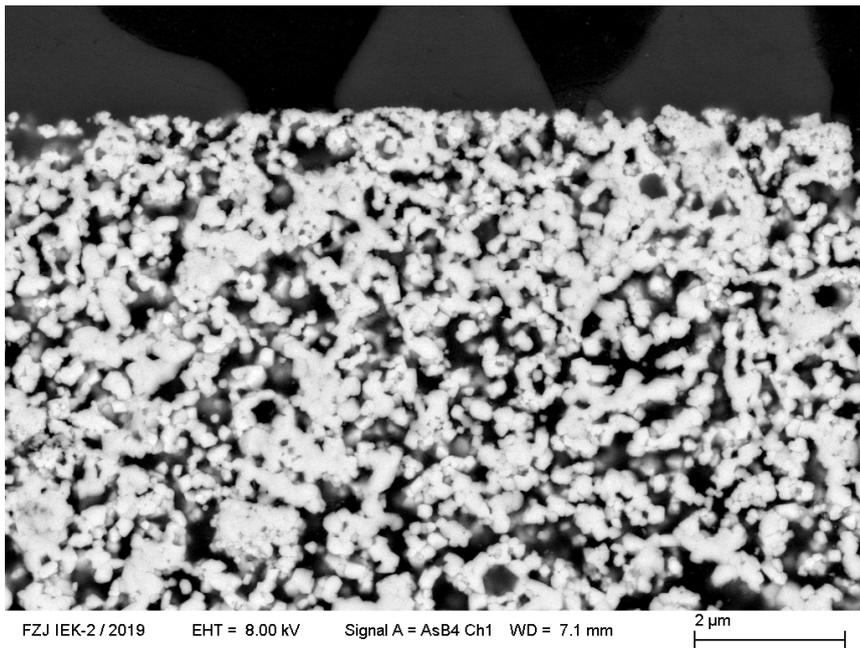


(b)

Abbildung 7.45: REM-Bilder des bei 1100 °C gesinterten CGO ohne Carbonatschmelze.



(a)



(b)

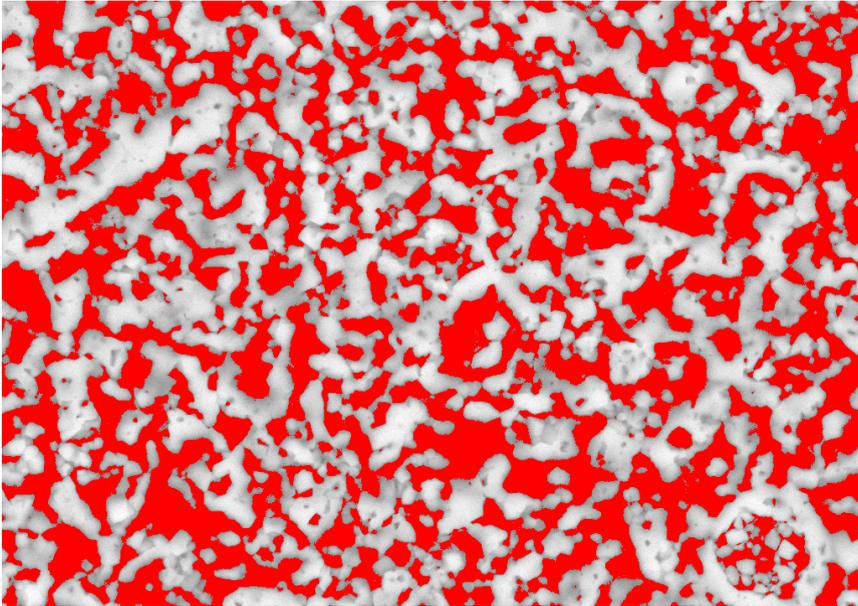
Abbildung 7.46: REM-Bilder des bei 1100 °C gesinterten CGO mit Carbonatschmelze. Der obere sehr schwarze Teil ist außerhalb der Probe. Dort sind Reste vom Infiltrieren der Carbonatschmelze zu sehen.

Im nächsten Schritt wurde durch eine Bildanalyse von Abbildung 7.45 (b) die Porosität des Sauerstoff-Ionenleiters ohne Carbonatschmelze bestimmt. Die Bildanalyse wurde mit Hilfe des frei verfügbaren Programms *ImageJ 1.52a* und der Anleitung von Sally Soria-Dengg [246] durchgeführt. Dabei wurde die mögliche Porenfläche in rot eingefärbt, siehe Abbildung 7.47 (a) und ein Schwellenwert für 1100 °C gesintertes CGO von 39,90 % ermittelt. Bei der Betrachtung von Abbildung 7.2 auf Seite 64 beträgt die Porosität für CGO ca. 45 %. Das heißt die grob bestimmte Porosität hat eine ähnliche Tendenz zu der grob ermittelten relativen Dichte. Die selbe Porosität wurde für infiltriertes CGO, siehe Abbildung 7.47 (b), auch gemessen. Dabei wurde ein Schwellenwert bzw. eine Porosität von 32,61 % ermittelt. Dieser Wert liegt unter dem Wert für ungefülltes CGO (39,90 %). Somit könnte es sein, dass die Poren von CGO nicht komplett gefüllt sind.

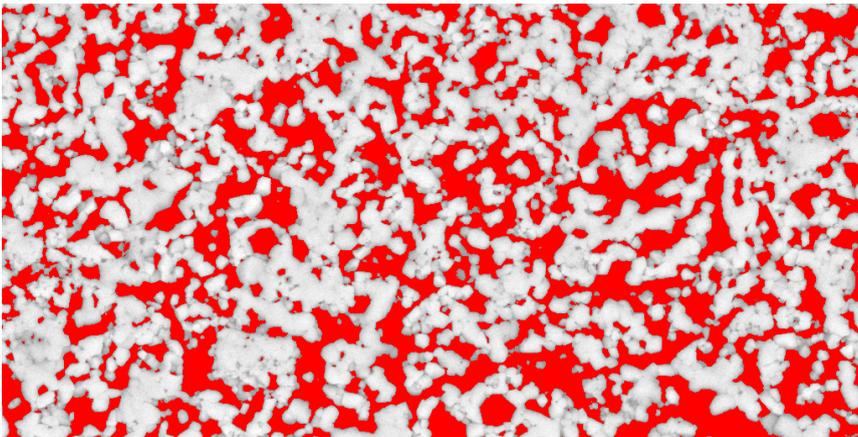
Um herauszufinden, ob diese infiltrierten Proben (siehe Abbildung 7.46) wirklich gefüllt sind, wurden EDX-Elementverteilungsbilder (siehe Abbildung 7.48 und 7.49) aufgenommen. In Abbildung 7.48 ist links der Probenrand und rechts die Probenmitte zu erkennen. Das obere Bild ist das Originalbild. Darunter sind für die Elemente Sauerstoff (O), Calcium (Ca), Cer (Ce) und Gadolinium (Gd) verschiedene K bzw. M „series“ zu sehen. Da Li sehr leicht ist, kann das EDX dieses Element aktuell nicht nachweisen. Diese Bilder geben in den hell dargestellten Bereichen die Verteilung des untersuchten, vorhandenen Elements an. Das O-Elementverteilungsbild sieht sehr ähnlich dem BSE (engl. *backscattered electrons*, in Deutsch Rückstreuetelektronen) aus. Das Bild ist sehr dunkel, deswegen ist das Element O kaum auszumachen. Vermutlich ist das Element gleichmäßig verteilt. Da das Ca-Elementverteilungsbild durchgehend harmonisch verteilt aussieht, kann davon ausgegangen werden, dass die komplette Probe mit Ca infiltriert wurde. Die Ce M series und Gd M series ist auch über die komplette Breite gleichmäßig verteilt. Dadurch ist hier von einer homogenen Phase zu sprechen.

Bei Abbildung 7.49 wurde von der gleichen Probe mit einer 100-fach kleineren Auflösung in der oberen Schicht ein weiteres Elementverteilungsbild erstellt. Alle untersuchten Elemente kommen in der Probe vor. Durch die stark vergrößerte Auflösung sieht die oben beschriebene Elementverteilung nicht mehr so gleichmäßig aus wie in Abbildung 7.48. Noch am gleichförmigsten verteilt sind Gd und Ce. O hat verschiedene Ausläufer, diese sind stärker auf der rechten Seite verteilt. Bei Ca sind schwarze Ansammlungen zu erkennen, dort wurden die Poren nicht mit Ca gefüllt. Um zu ermitteln, wie stark die Poren mit Ca gefüllt sind, wurde eine Bildanalyse mit beiden Ca-Elementverteilungsbildern durchgeführt, siehe Abbildung 7.50. In Abbildung 7.50 (a) ist die Porositätsbestimmung von Abbildung 7.48 der Ca K series zu sehen. Dort wurde ein Schwellenwert für die rötlich eingefärbte Fläche, die der Menge an Ca in den Poren entspricht, von 30,77 % bestimmt. In Abbildung 7.50 (b) wurde ein Schwellenwert von 26,65 % ermittelt. Dieser Wert liegt unter dem Wert von Abbildung 7.50 (a) des infiltrierten CGO der gleichen Probe nur an einer anderen Stelle. Somit wird davon ausgegangen, dass die Poren keineswegs gleichmäßig in den Proben gefüllt sind.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass  $\text{CaCO}_3$  in den Poren zu finden ist. Weiterhin zeigen die ermittelten Porositäten der CGO-EDX-Elementverteilungsbilder, dass Ca nicht optimal verteilt ist. Da Li nicht messbar ist, wird davon ausgegangen, dass  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  auch in den Poren auffindbar ist.



(a) Reines, gesintertes CGO (1100 °C): Die Grundlage für diese Bildanalyse ist die Abbildung 7.45 (b). Der Schwellenwert bzw. die Porosität beträgt hier 39,90 %.



(b) Infiltriertes CGO: Die Grundlage für diese Bildanalyse ist die Abbildung 7.46 (b). Das Bild wurde geschnitten, da für die Porosität nur die infiltrierte Keramik von Interesse war. Der Schwellenwert bzw. die Porosität beträgt dabei 32,61 %.

Abbildung 7.47: Rötlich eingefärbte REM-Bilder von reinem (a) und infiltriertem (b) CGO, um quantitativ die Porosität bzw. Füllung der Poren zu bestimmen. Die rötlich, bedeckte Fläche entspricht dem eingestellten Schwellenwert und somit der entsprechenden Porosität. Die Auswertung wurde mit IMAGE J durchgeführt.

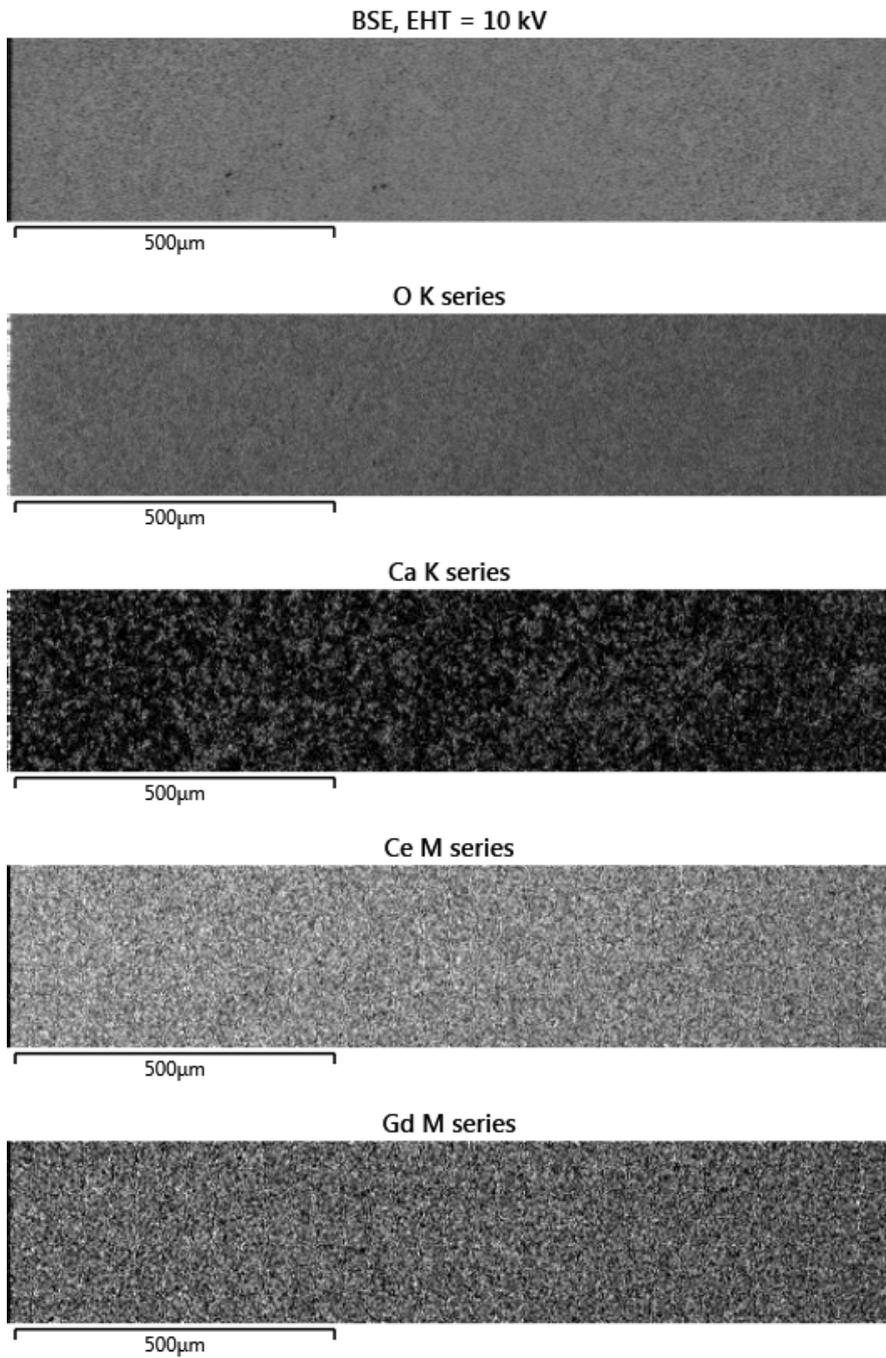


Abbildung 7.48: EDX-Elementverteilungsbilder des infiltrierten CGO (CT3) für die Elemente O, Ca, Ce und Gd. Links ist der Probenrand zu sehen und nach rechts die Probenmitte.

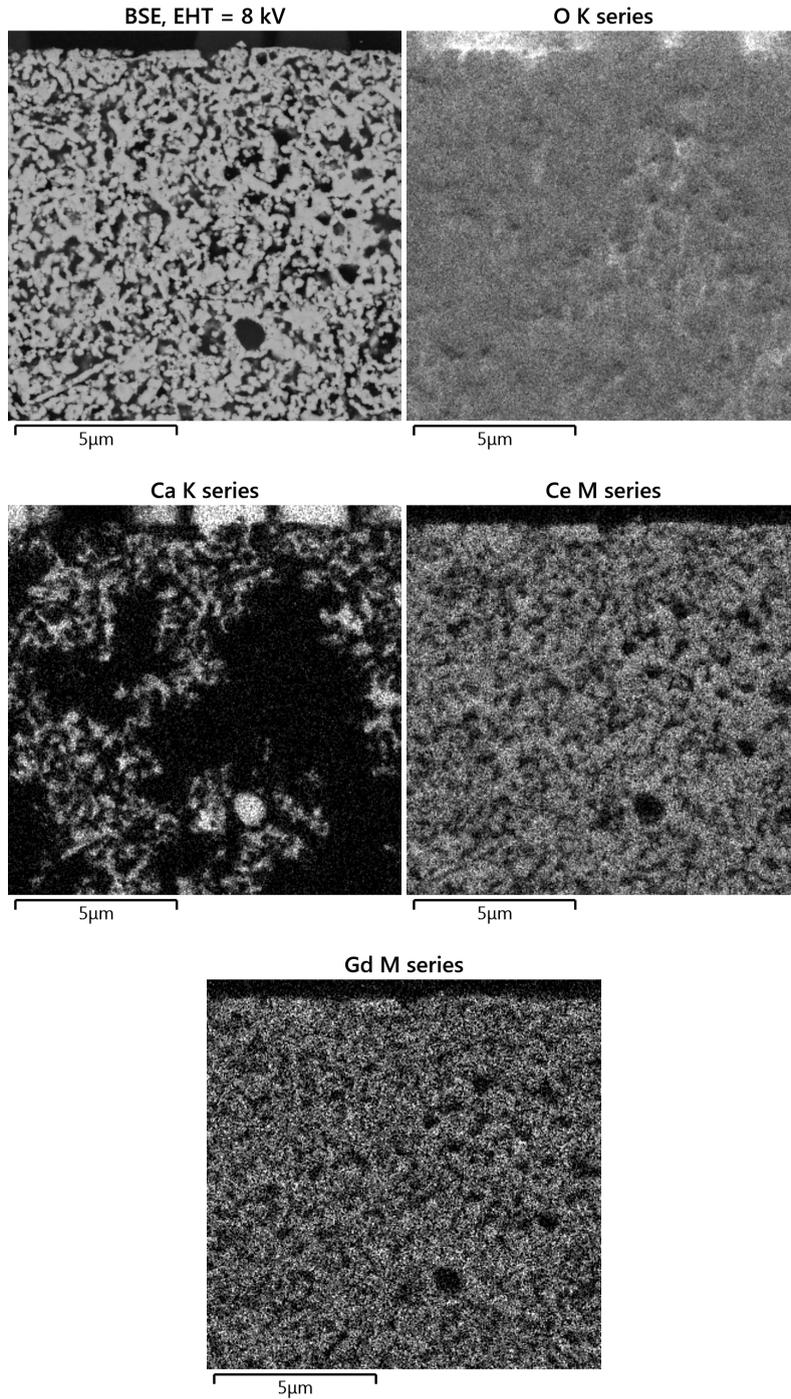
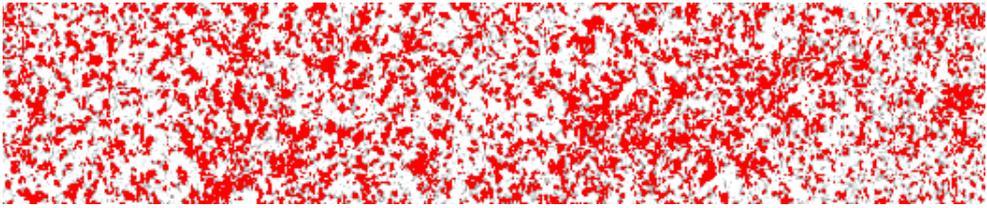
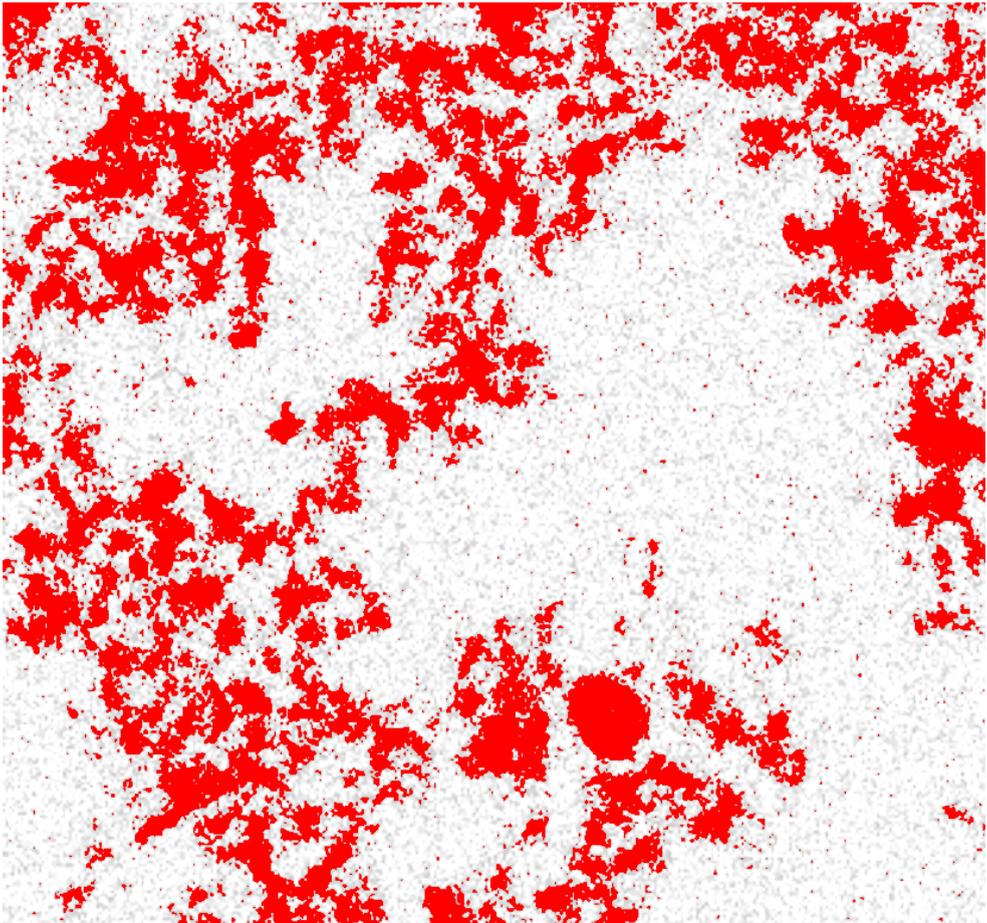


Abbildung 7.49: Vergrößerte EDX-Elementverteilungsbilder vom Rand des infiltrierten CGO (CT3) für die Elemente O, Ca, Ce und Gd.



(a) Probenmitte: Grundlage dieser Bildanalyse ist aus Abbildung 7.48 die Ca K series. Hierbei wurde der linke Rand abgeschnitten, da die Porosität innerhalb der Probe bestimmt werden sollte. Dabei wurde für den Schwellenwert 30,77 % ermittelt.



(b) Rand: Grundlage dieser Bildanalyse ist aus Abbildung 7.49 die Ca K series. Auch hier wurde der obere Rand abgeschnitten. Es wurde ein Schwellenwert von 26,65 % bestimmt.

Abbildung 7.50: Porositätsbestimmung der Ca K series des infiltrierten CGO: Die Sintertemperatur war 1100 °C. Beide Bilder stammen von der gleichen Probe (CT3) ab, aber von unterschiedlichen Stellen.

### 7.3.1.3 CSO

In den Abbildungen 7.51 bis 7.54 sind die aufgenommenen Erhitzungsmikroskop-Bilder von CSO zu sehen. Es ist zu erkennen, dass die Carbonatschmelze in die Proben S1 und S4 mit den Sintertemperaturen 1000 °C bzw. 1300 °C eingedrungen ist, siehe Abbildung 7.51 und 7.52. Bei der Sintertemperatur 1400 °C (Abbildung 7.53) ist zu erkennen, dass die Carbonatschmelze teilweise eingedrungen, durchgeflossen und auch übergequollen ist. Eine genauere Aussage kann erst nach einer Querschliffpräparation und REM-Untersuchung getroffen werden. In Abbildung 7.54 ist die Probe S7 mit einer Sintertemperatur von 1600 °C zu erkennen. Dort hat sich eine Trennung gebildet. Auf der Keramik hat sich die Carbonatschmelze zu einer Halbkugel (Sphäre) geformt. Abbildung 7.55 zeigt die Proben nach dem Versuch. Die zunehmende Sauerstofffehlstellen-Konzentration bei höheren Temperaturen führt bei Sauerstoff-Ionenleitern oft zu Verfärbungen. Bei den Proben S1 und S2 ist die Carbonatschmelze nicht mehr zu erkennen. Bei Probe S5 ist auf der Oberfläche noch einiges von der Carbonatschmelze zu sehen. Bei der Probe S7 ist die Trennung mit der Sphäre sehr gut dargestellt. Das Verhalten der Carbonatschmelze mit dem verschieden gesinterten CSO wurde in Tabelle 7.19 zusammengefasst. Die Carbonatschmelze bleibt ab einer Sintertemperatur von 1300 °C nicht mehr komplett im CSO.

Tabelle 7.19: Zusammenfassung des Eindringverhaltens der Carbonatschmelze in CSO aus den Erhitzungsmikroskop-Bildsequenzen der Abbildungen 7.51 bis Abbildung 7.54

Sintertemperatur [°C]	Porosität [%]	Probennummer	Verhalten
1000	56,66	S1	Eingedrungen
1300	34,22	S4	Eingedrungen
1400	14,53	S5	Eingedrungen/Entwichen
1600	8,08	S7	Sphäre

Nach diesen Ergebnissen wurde sich für eine Sintertemperatur von CSO von 1200 °C entschieden. Das Material weist bei dieser Temperaturen eine Porosität von ungefähr 46 % auf.

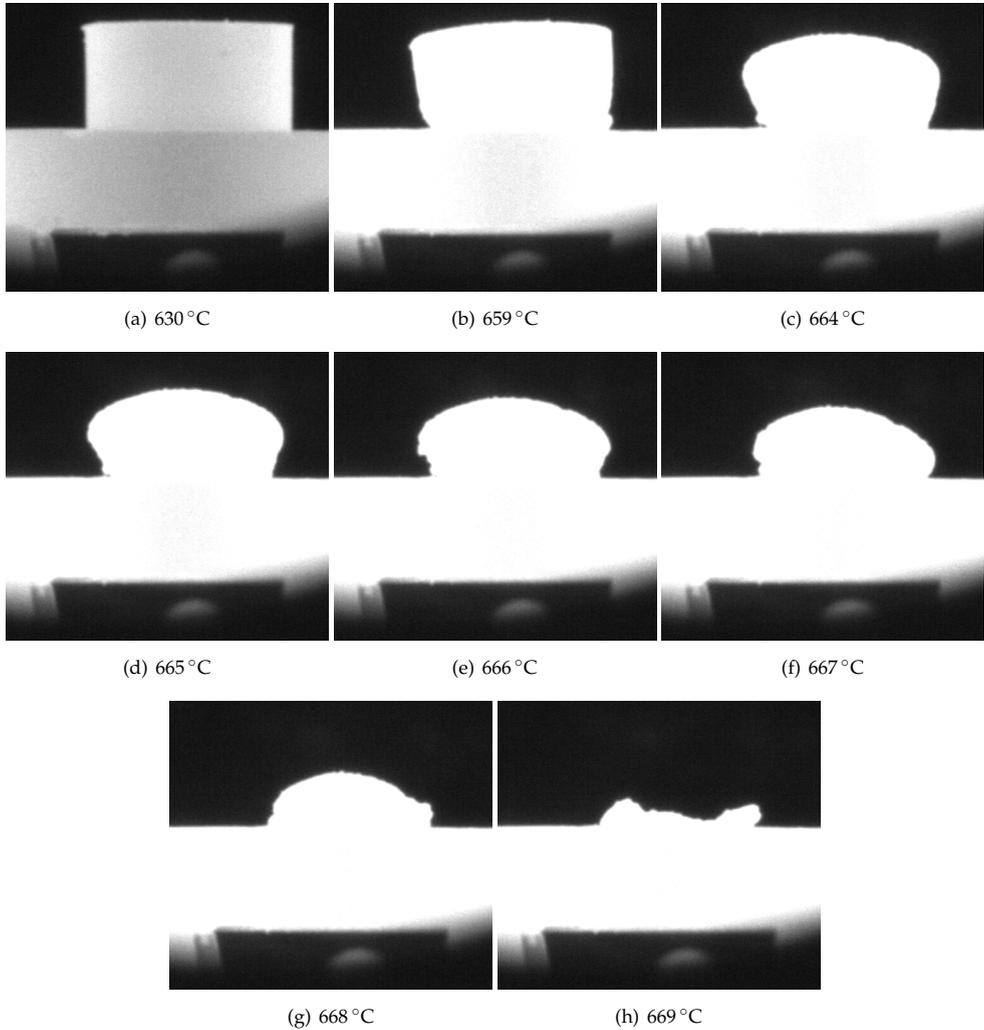


Abbildung 7.51: Eine Auswahl der aufgenommenen Erhitzungsmikroskop-Bildsequenz von Probe S1: Die Probe wurde bei 1000 °C gesintert. Die Carbonatschmelze schmilzt und sinkt dann in die poröse Keramik ein. Die verbliebenen Reste könnten sich bei der Präparation durch die Luftfeuchtigkeit gebildet haben.

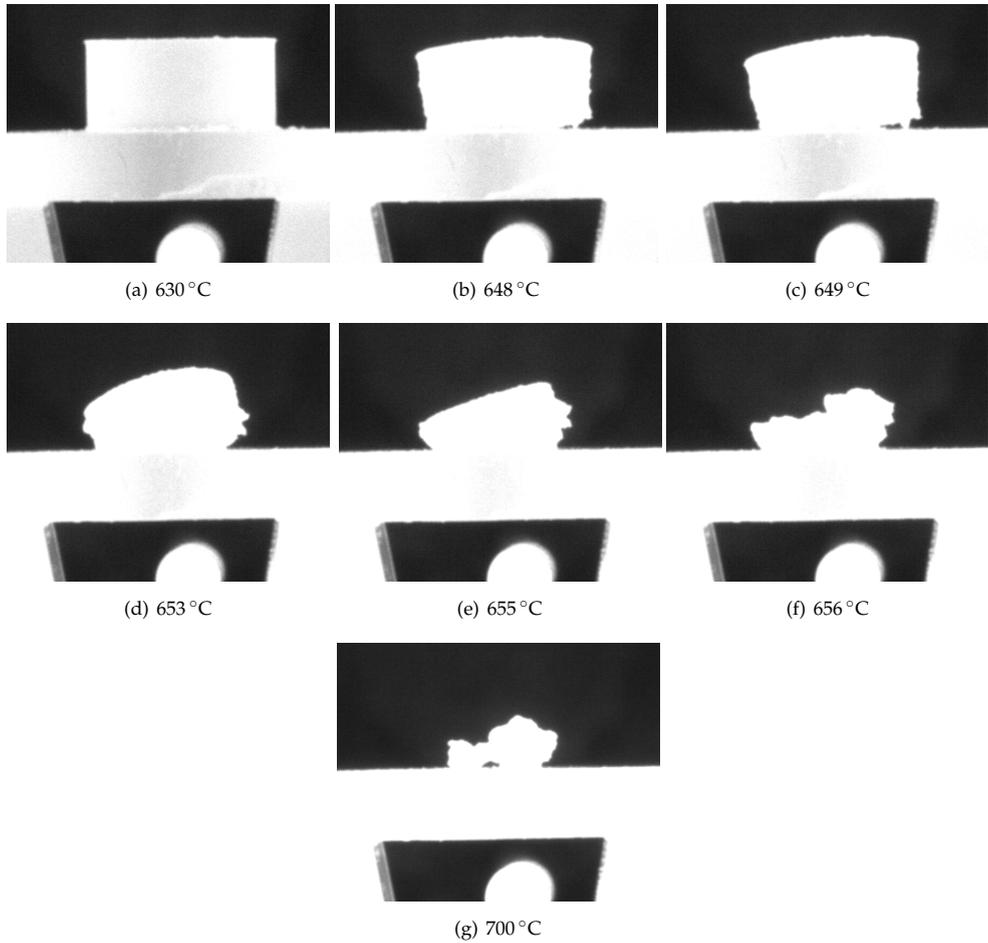


Abbildung 7.52: Eine Auswahl der aufgenommenen Erhitzungsmikroskop-Bildsequenz von Probe S4: Die Probe wurde bei 1300 °C gesintert. Die Carbonatschmelze schmilzt und sinkt dann in die poröse Keramik ein. Die verbliebenen Reste könnten sich bei der Präparation durch die Luftfeuchtigkeit gebildet haben.

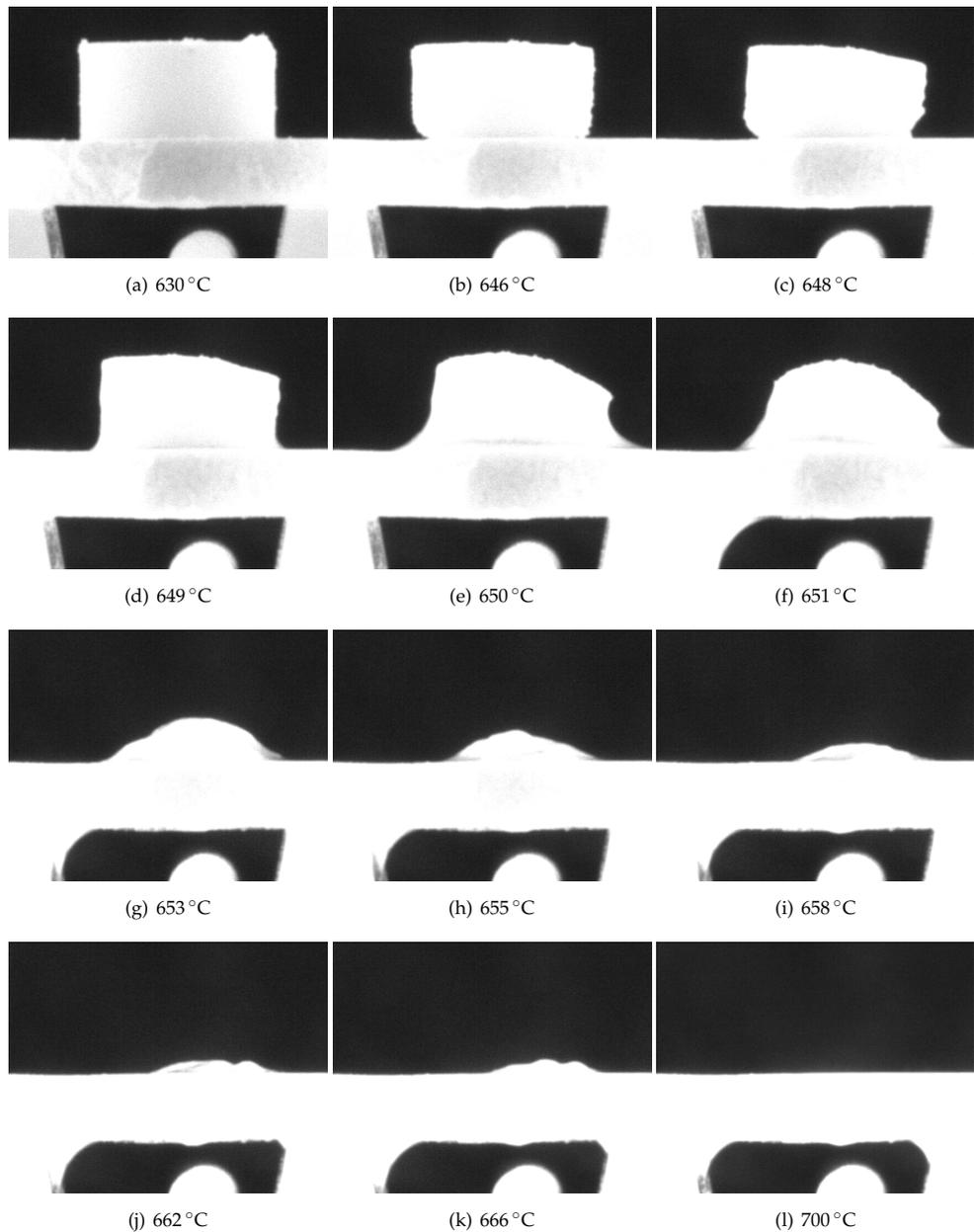


Abbildung 7.53: Eine Auswahl der aufgenommenen Erhitzungsmikroskop-Bildsequenz von Probe S5: Die Probe wurde bei 1400 °C gesintert. Die Carbonatschmelze schmilzt und sinkt dann in die poröse Keramik ein.

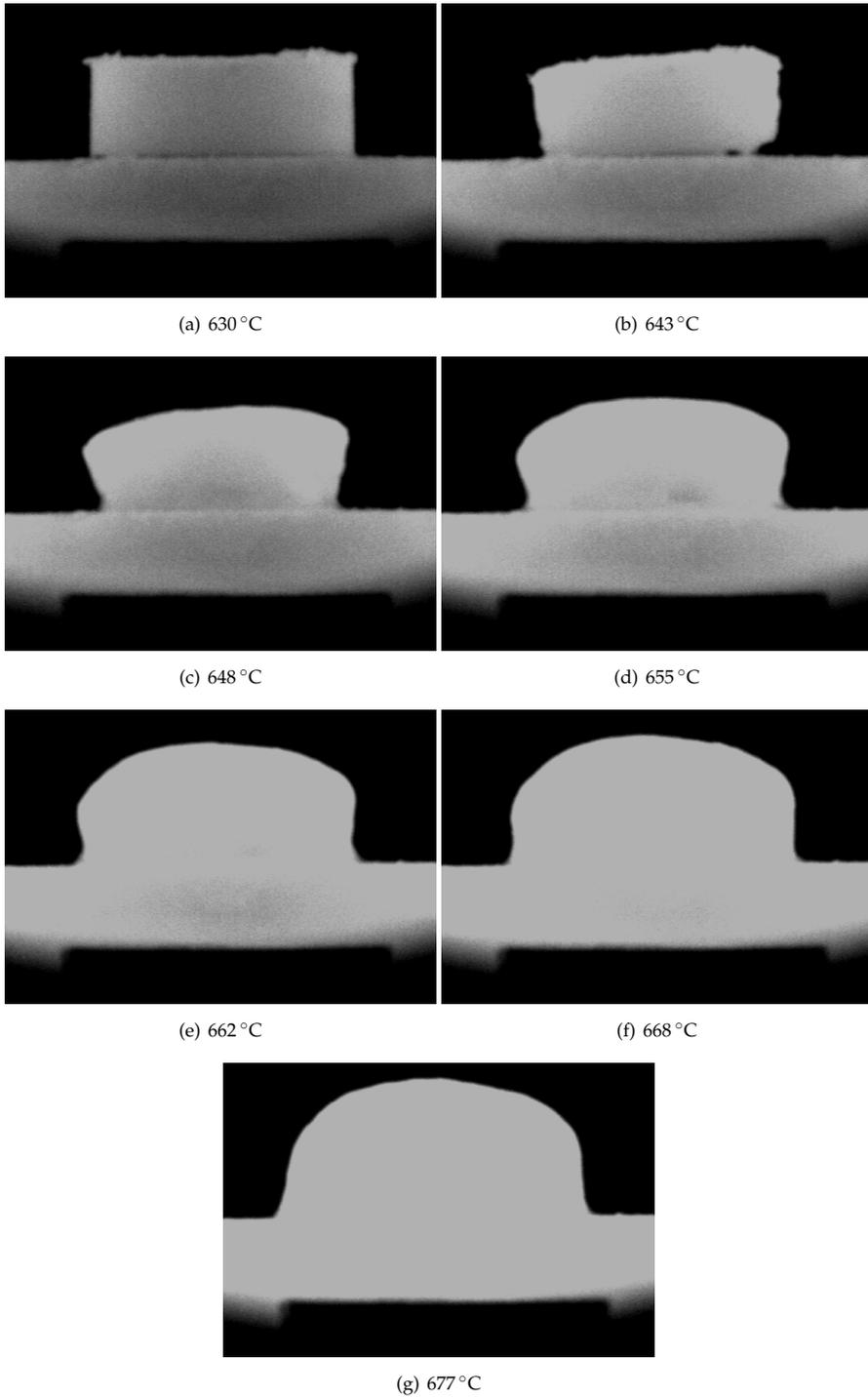


Abbildung 7.54: Eine Auswahl der aufgenommenen Erhitzungsmikroskop-Bildsequenz von Probe S7: Die Probe wurde bei 1600 °C gesintert. Die Carbonatschmelze schmilzt, dabei trennen sich die Materialien und es entsteht eine Sphäre.

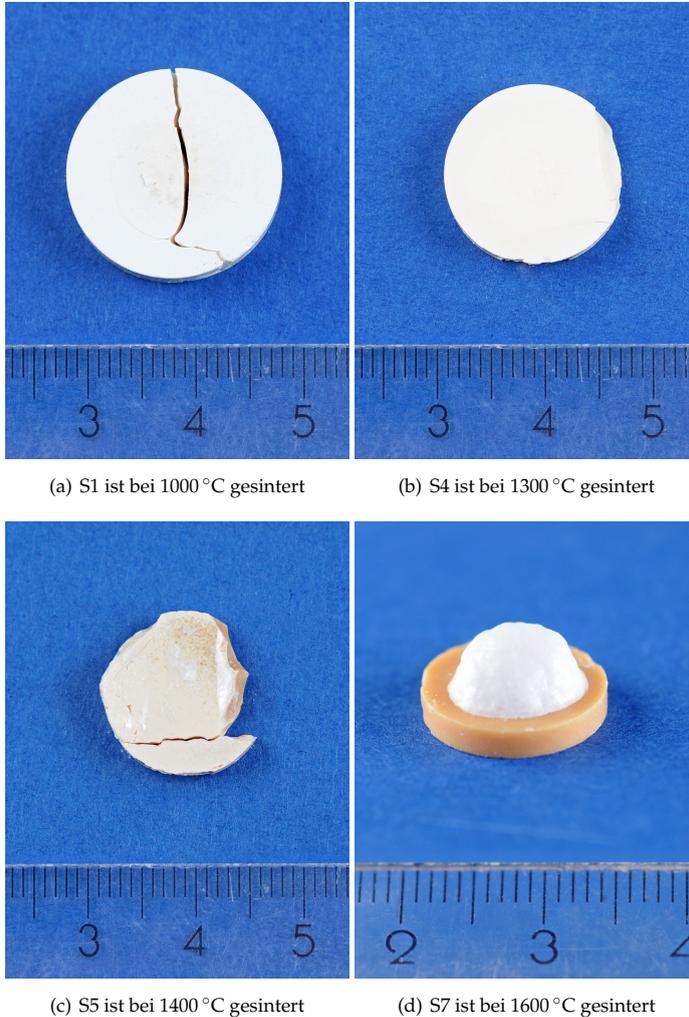


Abbildung 7.55: Fotografien<sup>31</sup> von CSO mit der Carbonatschmelze nach den Messungen im Erhitzungs-  
 mikroskop: In (a) und (b) ist nichts von der Carbonatschmelze mehr zu erkennen. In  
 (c) ist eine leichte Schicht der Carbonatschmelze und in (d) eine Trennung zu erkennen.  
 Bei letzterem hat sich eine Sphäre aus der Carbonatschmelze gebildet. Auch hier ist der  
 Farbgradient bezüglich der Sintertemperatur ein wenig zu erkennen.

Die REM-Bilder für die Untersuchung des Porenhaltes in Abbildung 7.59 (Probenbezeichnung: S0) zeigen bei 1200 °C gesintertes, reines CSO. Auch hier sind die weiß/grauen Bereiche CSO und die schwarzen Flächen Poren. Im obigen Bild (Abbildung 7.59 (a)) ist keine homogene Struktur zu sehen. Diese Anordnung entspricht keiner wiederholenden, gleichmäßigen Struktur. Bei Vergrößerung (Abbildung 7.59 (b)) ist die inhomogene Struktur bzw. die Porosität etwas besser zu erkennen. Auch bei diesem Material war das Ziel, einen porösen Körper anzufertigen, der durch diese REM-Bilder für CSO bestätigt werden kann.

Bei der infiltrierten CSO-Probenreihe (siehe Abbildung 7.56) ändert sich die Probenstruktur über die Temperatur. Von anfänglich weißen, großen zu sichtbaren dunklen Punkten. Die Veränderung zwischen den Sintertemperaturen ist enorm. Es zeigt sich, obwohl der Größenmaßstab der Bilder gleich ist, dass bei einer höheren Sintertemperatur leicht größere und weniger Poren entstehen. Die dichteste Probe (e) sieht aus, als ob die noch verfügbaren Poren mit Carbonatschmelze gefüllt sind. Um dies herauszufinden, wurden EDX-Punktanalysen aufgenommen.

Hier wird nun exemplarisch eine Punktanalyse von der infiltrierten Probe (S7) mit einer Sintertemperatur von 1600 °C diskutiert, siehe Abbildung 7.57 und Abbildung 7.58. Aufgrund der Sintertemperatur sollte diese Probe sehr dicht sein, siehe Kapitel 7.1.2 ab Seite 63. Genau das zeigt auch die Abbildung 7.57. Es sind einige vereinzelte homogen aussehende Flecken zu erkennen, wie bei der Markierung +1 zu sehen. Bei Betrachtung des zugehörigen Spektrums (Spektrum 1), siehe Abbildung 7.58 (a) ist zu erkennen, dass die Signale für Ca im Spektrum vorhanden sind. Deswegen kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei diesem großen Fleck um eine gefüllte Pore handelt. Die Markierung +2 wurde auf einer sehr großen Fläche gesetzt. Bei Betrachtung des Spektrums (Abbildung 7.58 (b)) ist zu erkennen, dass sich Ce und Sm im Spektrum befinden. Es ist kein Ca-Maximum vorzufinden. Deswegen kann dieser Bereich als dichtes CSO gesehen werden. Im Erhitzungsmikroskop hatte sich bei dieser Probe die Carbonatschmelze zu einer Halbkugel ausgebildet, siehe Abbildung 7.54 auf Seite 143. Es sah so aus, als ob sich die Materialien getrennt hatten. Durch dieses REM-Bild mit Punktanalyse ist zu erkennen, dass die Carbonatschmelze trotz sehr dichter Keramik in die wenigen Poren eingedrungen ist. Zu beachten ist, dass dieses Bild aus der Probemitte aufgenommen wurde. Aber in beiden Rand-REM-Bildern dieser Probe sind die Poren auch gefüllt, siehe Anhang ab Seite XXXV. Somit kann davon ausgegangen werden, dass bei allen hier erzeugten Proben die Carbonatschmelze in die gesinterte Keramik eingedrungen ist.

Bei genauer Betrachtung der Abbildung 7.57 ist eine weitere Auffälligkeit in den leichten Streifen über der Probe zu sehen. Dies können z.B. Korngrenzen des Materials oder Schleifriefen sein, die durch das Präparieren der Probe zustande gekommen sind. Durch Betrachtung weiterer REM-Bilder wurde festgestellt, dass es sich bei diesen Streifen um Schleifriefen handelt.

In Abbildung 7.60 ist CSO bei 1200 °C gesintert und gefüllt mit Carbonat dargestellt. Der obere Teil in (a) sind die Überreste der Infiltration, die beim Infiltrieren unten (Kapillarkräfte) lag und vor dem Einbetten nicht abgeschliffen wurde. Der untere, weiß/schwarze, inhomogene Teil ist die Probe. Die Proben (gleiche Sintertemperatur) in Abbildung 7.59 (a) und Abbildung 7.60 (a) sehen sich sehr ähnlich. Bei Abbildung 7.59 (b) und Abbildung 7.60 (b) sieht dies aber anders aus. Die ungefüllte Probe, Abbildung 7.59 (b) sieht im Vergleich zur gefüllten Probe 7.60 (b) aus, als ob diese mehr Poren hat als die reine CSO-Probe.

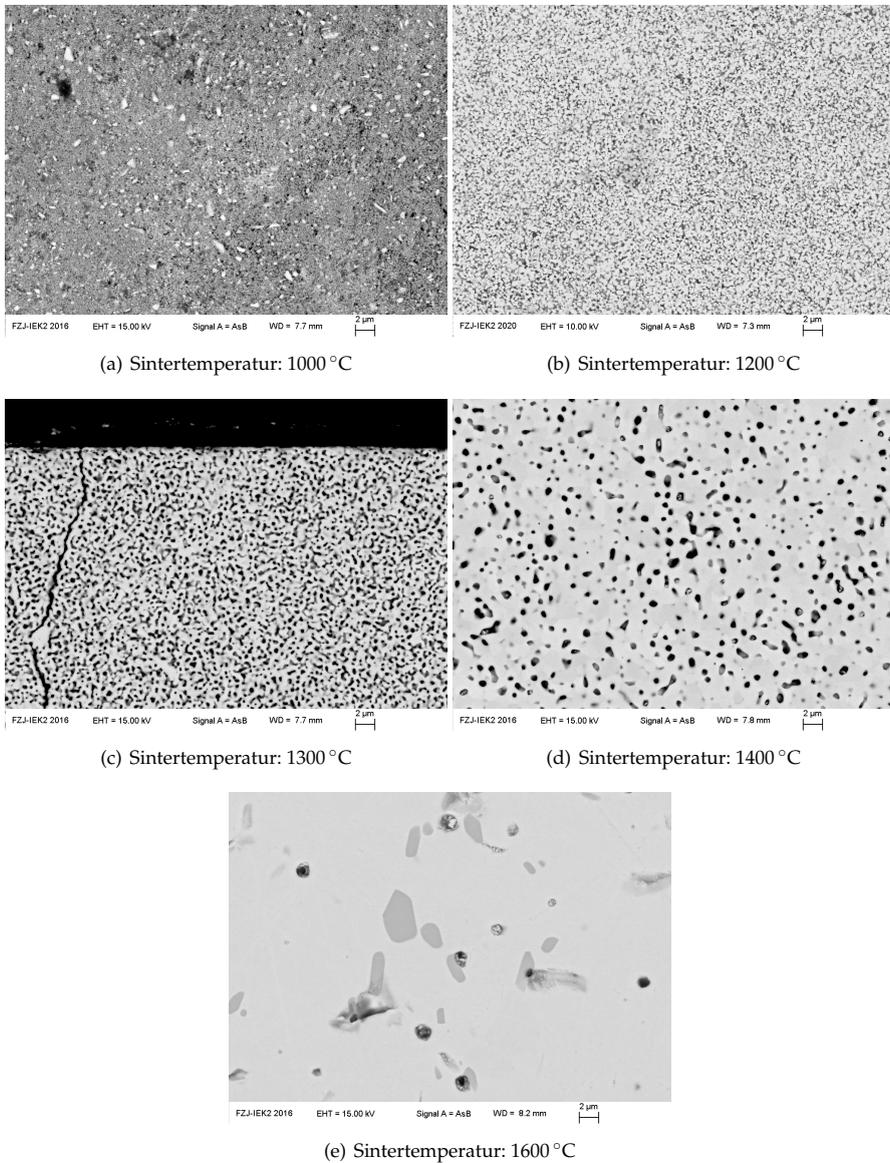


Abbildung 7.56: Temperaturübersicht von CSO getränkt mit 64 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ /36 mol%  $\text{CaCO}_3$ . Die Veränderung der Porosität ist über ein Temperaturgefälle von links nach rechts sichtbar.

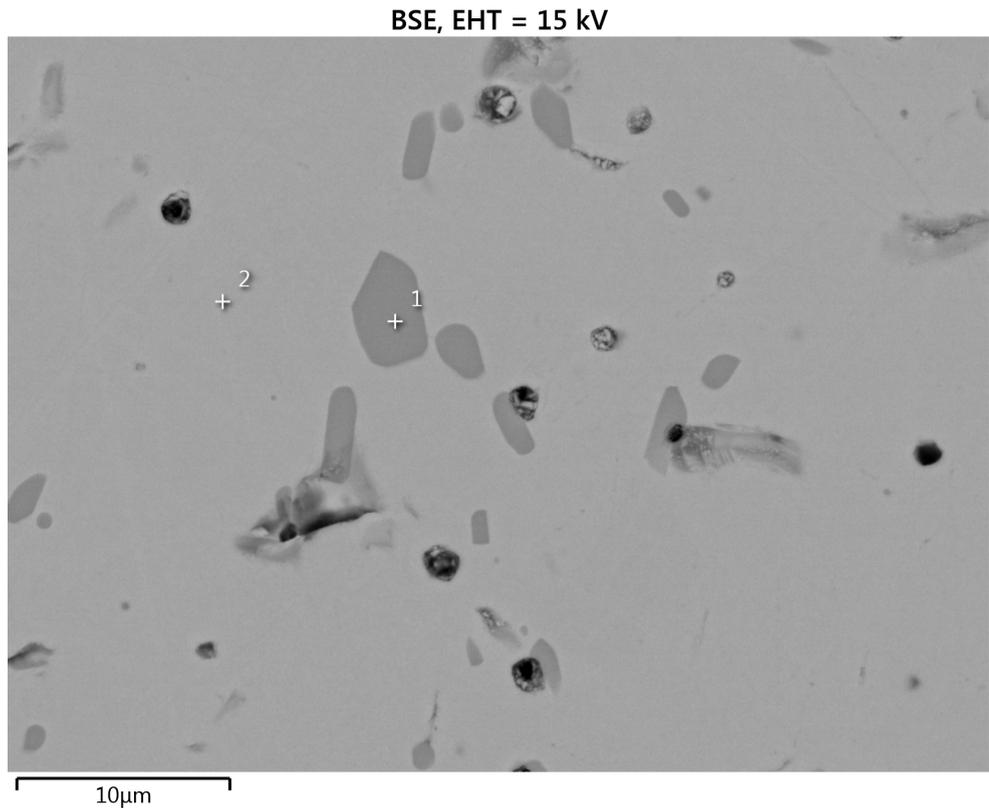


Abbildung 7.57: REM-Bild der Probenmitte einer CSO-Probe (S7 Mitte): Es sind zwei Markierungen (+1 und +2) zu erkennen. An diesen Punkten wurden EDX-Punktanalysen durchgeführt. Die entsprechenden Spektren sind in der nächsten Abbildung 7.58 zu sehen.

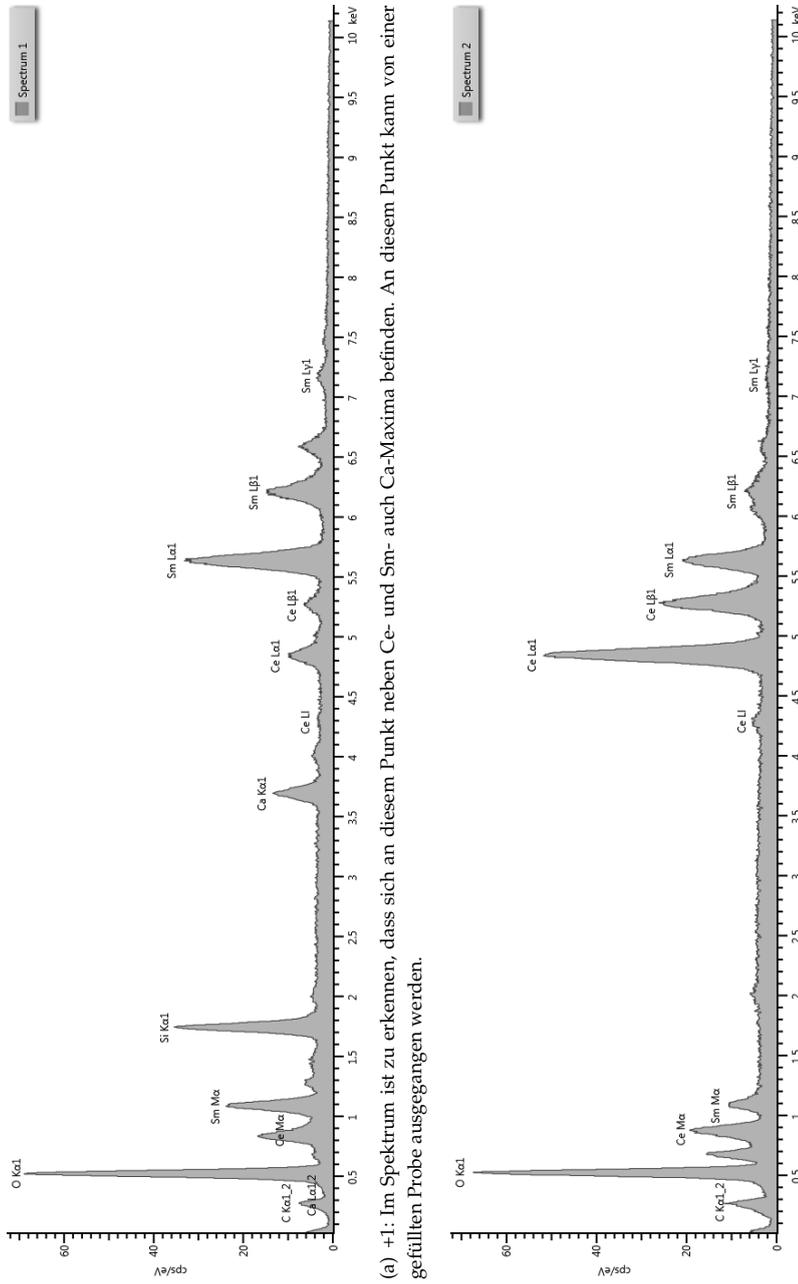
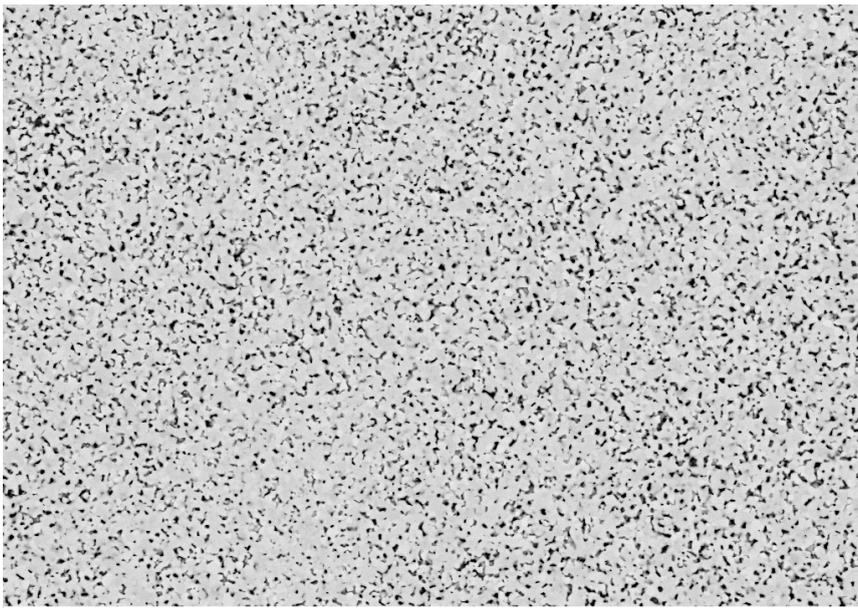
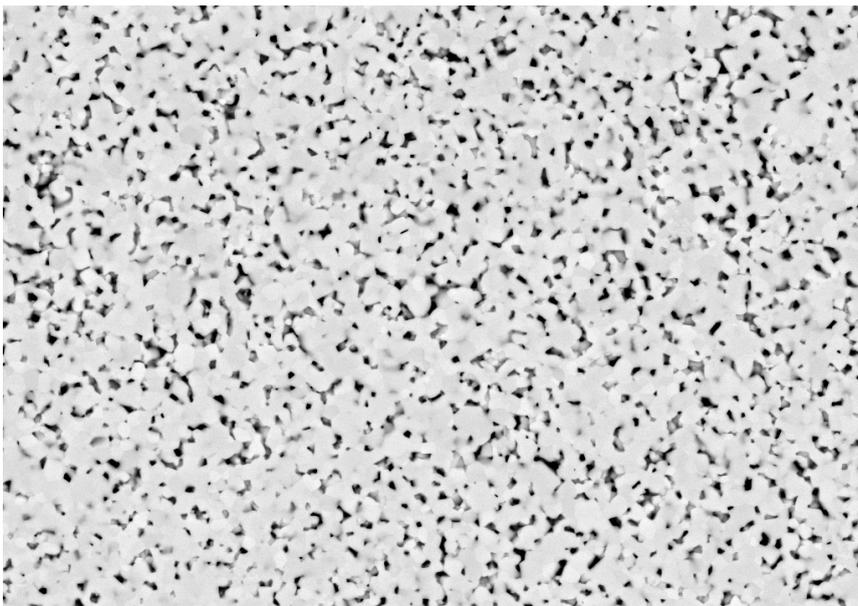


Abbildung 7.58: EDX-Punktanalysen für die Probenmitte S7 (Sinter Temperatur 1600 °C): Das Spektrum 1 (a) gehört zu der +1 Markierung in Abbildung 7.57 und das Spektrum 2 zu der +2 Markierung.

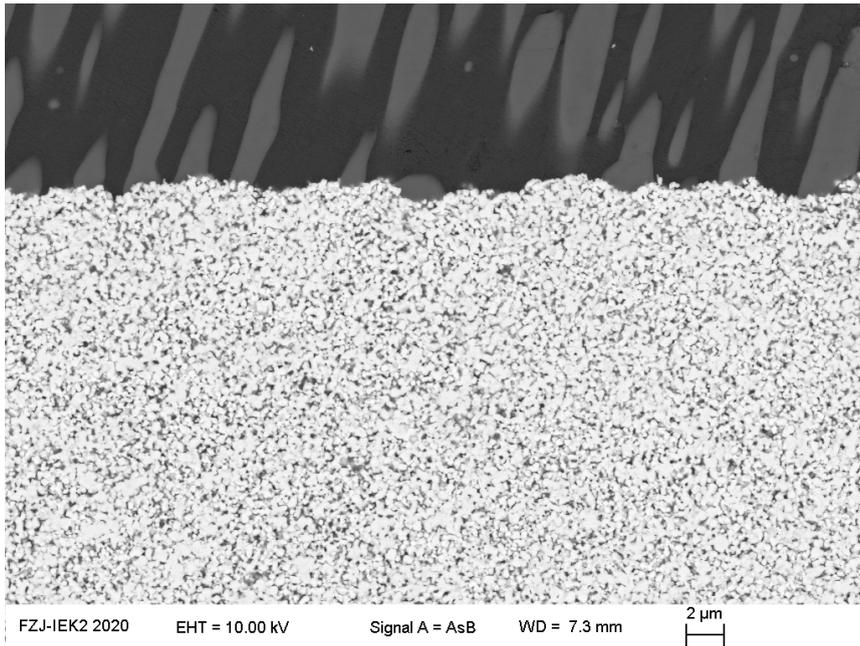


(a)

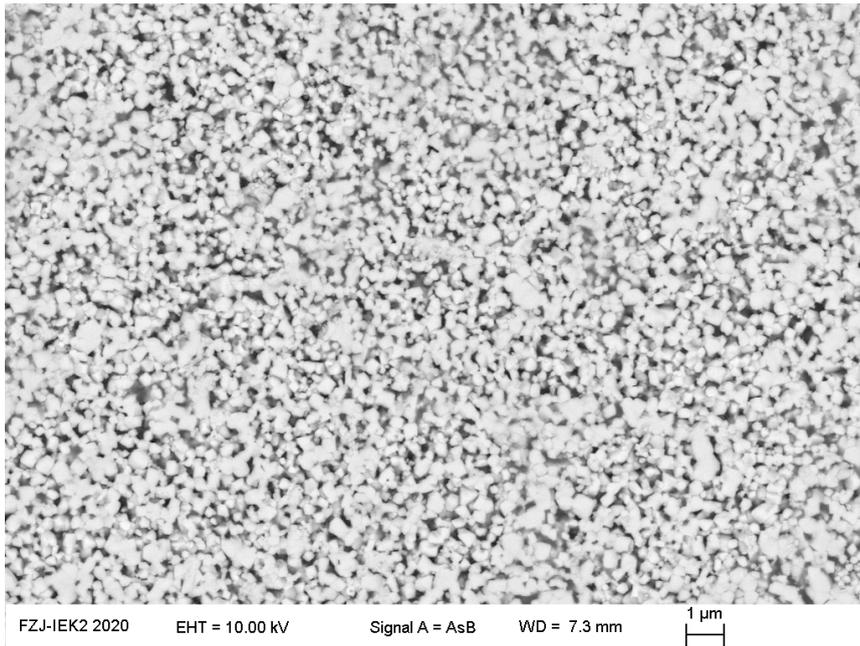


(b)

Abbildung 7.59: REM-Bilder des bei 1200 °C gesinterten CSO ohne Carbonatschmelze.



(a)



(b)

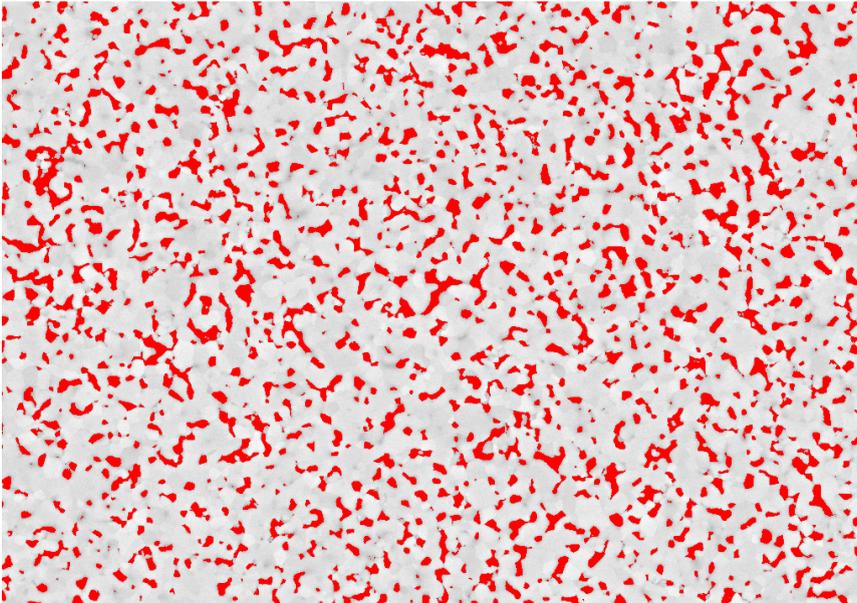
Abbildung 7.60: REM-Bilder des bei 1200 °C gesinterten CSO mit Carbonatschmelze. In (a) ist der obere schwarze Teil außerhalb der Probe. Dort sind Reste vom Infiltrieren der Carbonatschmelze zu sehen.

In Abbildung 7.61 sind die rötlich eingefärbten REM-Bilder der infiltrierten Sauerstoff-Ionenleiter sichtbar, um die Porosität zu bestimmen. Oben (a) ist das reine, gesinterte CSO (von Abbildung 7.59 (b)) eingefärbt und unten das infiltrierte CSO (von Abbildung 7.60) zu sehen. Das untere Bild (b) weist mehr rote Flächen auf als das obere Bild, obwohl beide die gleiche Sintertemperatur haben und das untere zusätzlich gefüllt ist. Dieser Effekt kann auch bei den Schwellenwerten beobachtet werden. Im reinen CSO wurde ein Schwellenwert bzw. eine Porosität von 15,61 % und für das infiltrierte CSO ein Schwellenwert von 26,59 % ermittelt. Eigentlich wird erwartet, dass die gefüllte Probe gleich oder weniger rote Fläche hat als anders herum. Die Porosität für CSO mit einer Sintertemperatur von 1200 °C beträgt ca. 46 % (Abbildung 7.2). Diese grob abgeschätzten Schwellenwerte passen in keinsten Weise mit den oben diskutierten Schwellenwerten überein. Diesbezüglich gibt es einige Erklärungen. Zum einen könnte die Probe mit reinem CSO beim Herstellungsprozess schon eine sehr kleine Veränderung aufweisen, die zu einer großen Auswirkung geführt hat. Zum anderen könnte es auch an einer neuen Materialcharge für das infiltrierte CSO liegen. Dabei wurde bei der Bestellung darauf geachtet, dass es das gleiche Material vom gleichen Hersteller ist.

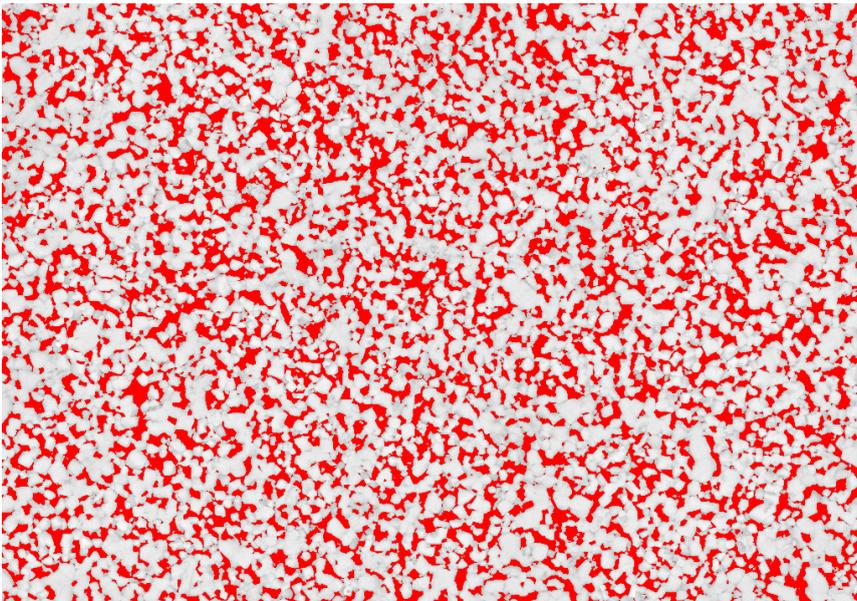
Neben den REM-Bildern wurden auch EDX-Elementverteilungsbilder angefertigt, um die Verteilung der Materialien in den Proben herauszufinden. Die EDX-Elementverteilungsbilder der Ränder der getränkten CSO-Probe (S15) sind in Abbildung 7.62 und Abbildung 7.63 vorzufinden. Die Carbonatschmelze ist durch die Kapillarkräfte von unten in das gesinterte CSO eingedrungen. Das Elementverteilungsbild vom oberen Teil der Probe ist in Abbildung 7.62 und vom unteren Teil der Probe in Abbildung 7.63 abgedruckt. Bei beiden Elementverteilungsbildern ist außerhalb des CSO Ca zu erkennen. Dies liegt daran, dass die CSO-Proben beim Infiltrieren teilweise von der Carbonatschmelze überflutet wurden. In beiden Elementverteilungsbildern ist das Gleiche zu erkennen, nämlich O ist hauptsächlich außerhalb des porösen CSO vorzufinden. Ce und Sm sind gleichmäßig innerhalb des CSO verteilt und bilden somit eine homogene Phase. C ist stark außerhalb und teilweise leicht innerhalb zu sehen. Beim Ca Elementverteilungsbild ist Ca deutlich außerhalb aber auch vereinzelt innerhalb zu sehen. Weiterhin ist gut zu erkennen, dass sich außerhalb der abgekühlten Schmelze zwei Phasen vermutlich  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{CaCO}_3$  gebildet haben.

Zur Beantwortung der Frage: „Wie stark haben sich die Poren mit Ca gefüllt?“, wurde eine Bildanalyse mit den vorher erwähnten Ca  $K\alpha 1$  EDX-Elementverteilungsbildern von der Abbildung 7.62 und der Abbildung 7.63 durchgeführt. Für die Porosität ist nur der Teil innerhalb des gesinterten CSO interessant. Somit wurden die Ränder der Bilder abgeschnitten, siehe Abbildung 7.64 (a) und Abbildung 7.65 (a). Für den oberen Teil der Probe wurde ein Schwellenwert von 17,62 % und für den unteren Teil von 26,50 % ermittelt. Diese beiden Werte liegen nicht sehr nah bei einander, obwohl es die gleiche Probe nur an verschiedenen Stellen ist. Vermutlich sind die Kapillarkräfte an manchen Stellen stärker als an anderen, sodass die Carbonatschmelze unterschiedlich stark und schnell in die Membran eingezogen wurde.

Die Ergebnisse zum Porenhalt zeigen in den CSO- sowie CGO-EDX-Elementverteilungsbildern wie auch in den Punktanalysen das Ca nicht gleichmäßig verteilt ist, dies weisen auch die letzten ermittelten Porositäten auf. Um eine homogene Verteilung zu erreichen, sollte zukünftig die Herstellung optimiert werden.  $\text{CaCO}_3$  ist auch in dichten Proben in den Poren vorzufinden. Da Li nicht messbar ist, wird davon ausgegangen, dass  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  auch in den Poren auffindbar ist.



(a) Reines, gesintertes CSO (1200 °C): Die Grundlage für diese Bildanalyse ist die Abbildung 7.59 (b)). Der Schwellenwert bzw. die Porosität beträgt hier 15,61 %.



(b) Infiltriertes CSO: Die Grundlage für diese Bildanalyse ist die Abbildung 7.60 (b). Das Bild wurde geschnitten, da für die Porosität nur die infiltrierte Keramik von Interesse war. Der Schwellenwert bzw. die Porosität beträgt dabei 26,59 %.

Abbildung 7.61: Rötlich eingefärbte REM-Bilder von reinem (a) und infiltriertem (b) CSO, um quantitativ die Porosität bzw. Füllung der Poren zu bestimmen. Die rötlich, bedeckte Fläche entspricht dem eingestellten Schwellenwert und somit der entsprechenden Porosität. Die Auswertung wurde mit IMAGE J durchgeführt.

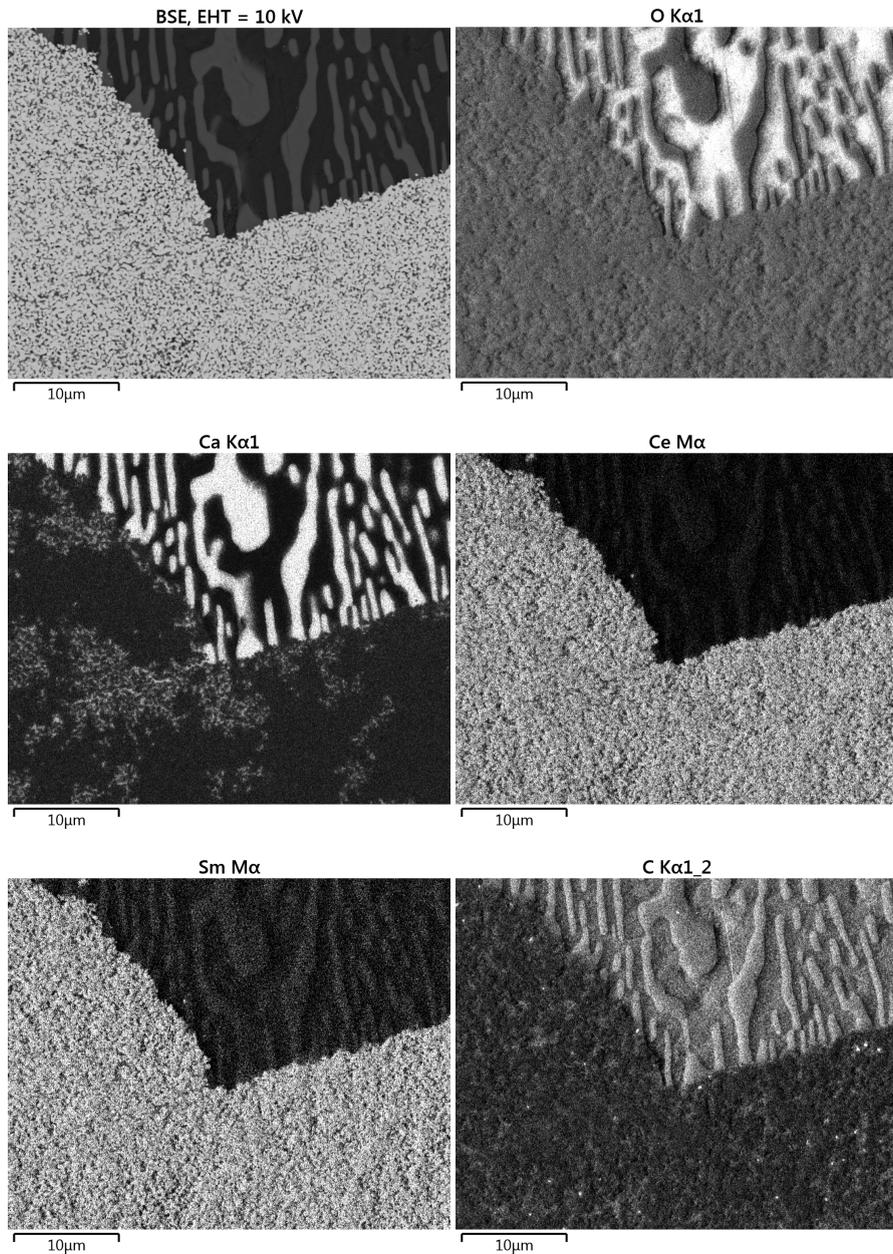


Abbildung 7.62: EDX-Elementverteilungsbilder des infiltrierten CSO (S15) für die Elemente O, Ca, Ce, Sm und C. Hier ist der obere Teil der Probe zu sehen, obwohl die Proben von unten über die Kapillarkräfte infiltriert wurden. Dies liegt daran, dass die CSO-Proben beim Infiltrieren teilweise überflutet wurden.

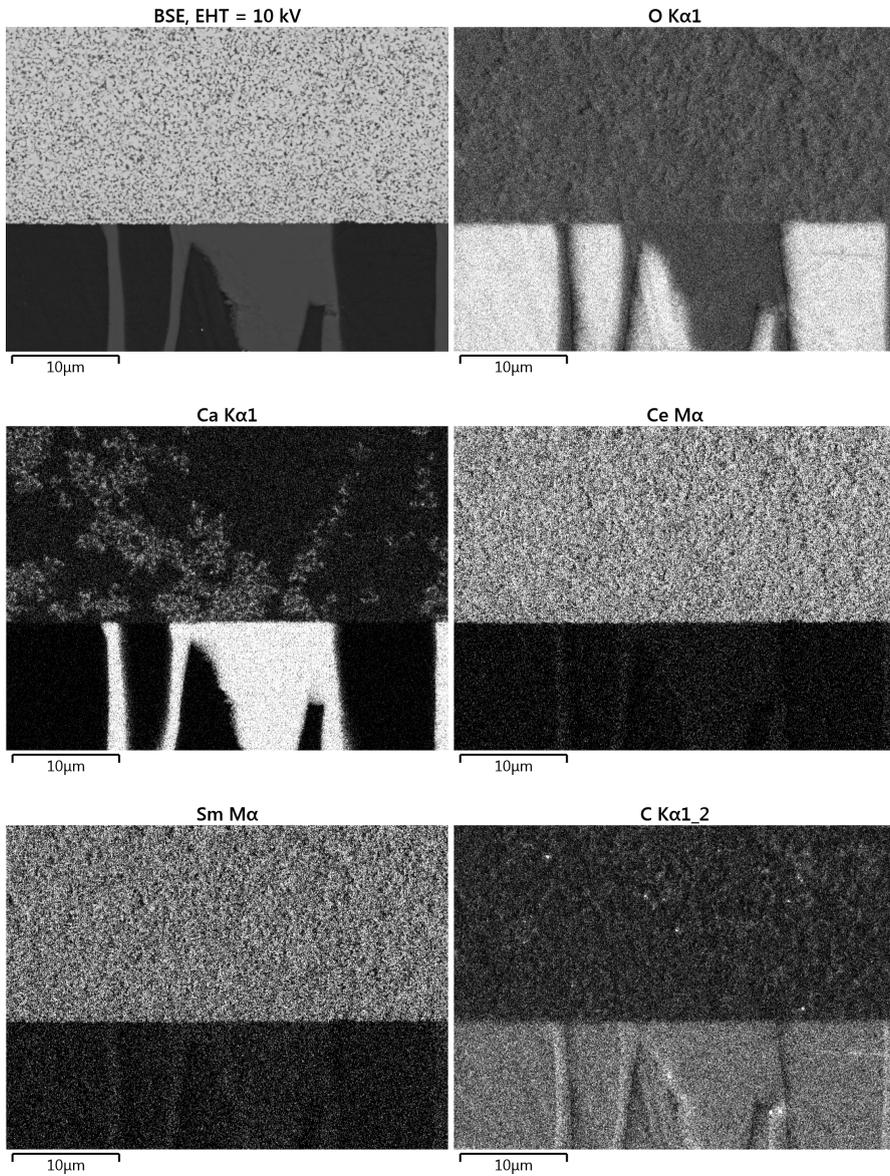
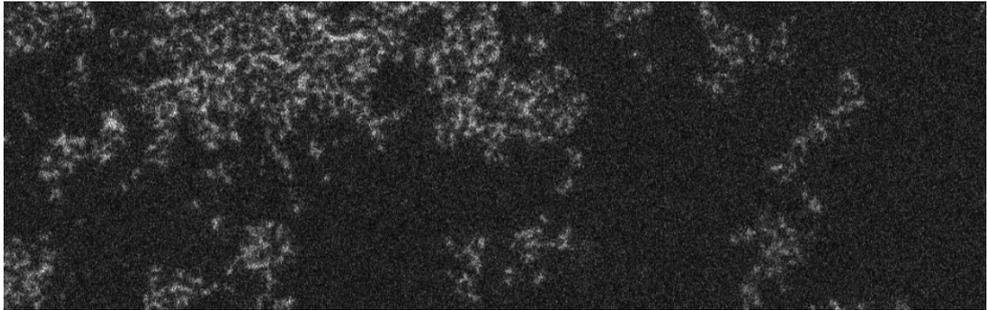
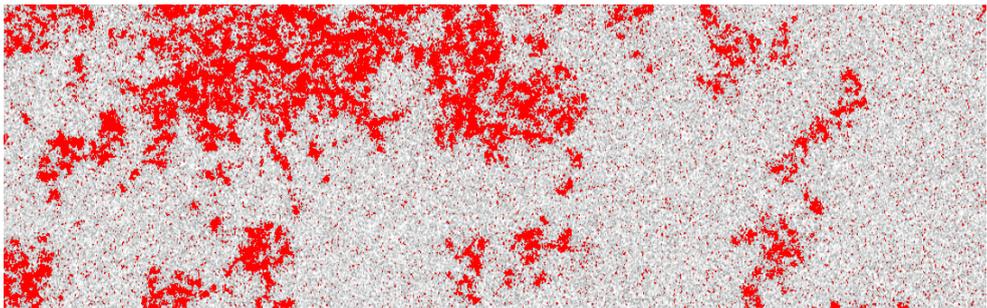


Abbildung 7.63: EDX-Elementverteilungsbilder des infiltrierten CSO (S15) für die Elemente O, Ca, Ce, Sm und C. Hier ist der untere Teil der Probe zu sehen. Unten sind die Reste der Infiltration über die Kapillarkräfte zu sehen.

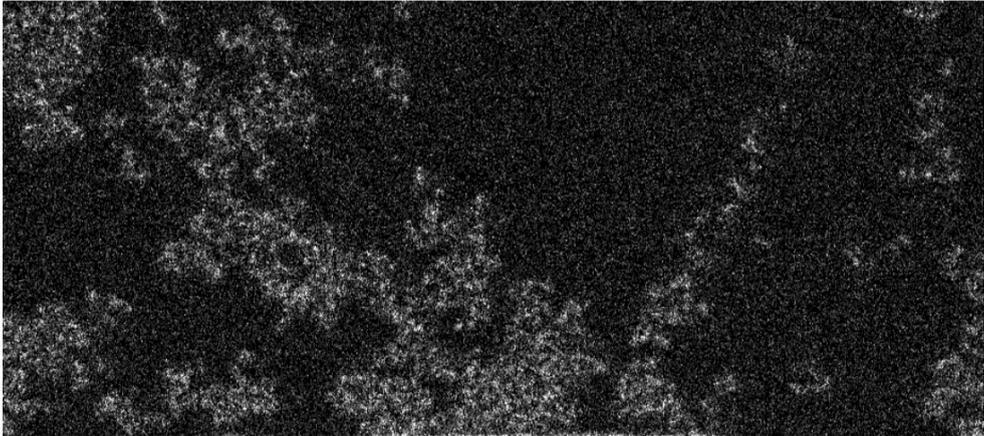


(a) Ausgeschnittenes Originalbild, das als Grundlage für die Porositätsanalyse verwendet wurde. Der obere Teil wurde abgeschnitten, da die Porosität innerhalb der Probe bestimmt werden sollte.

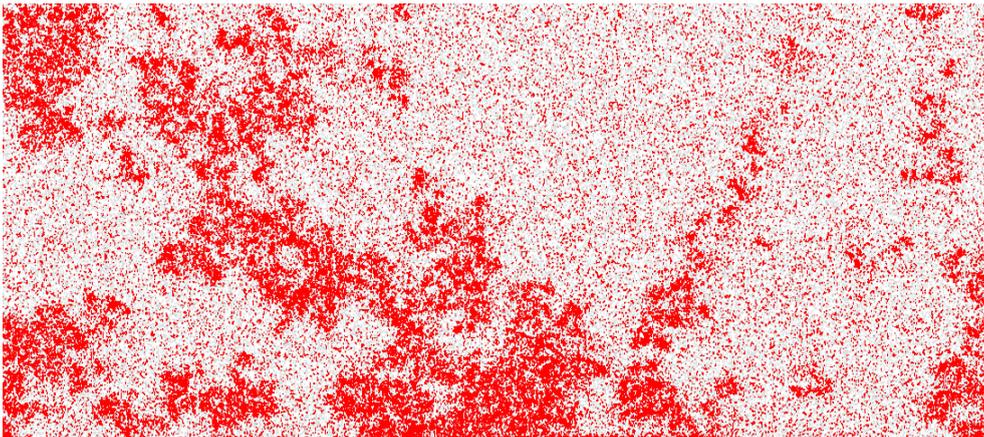


(b) Aus der obigen Abbildung (a) wurde der Schwellenwert von 17,62 % bestimmt.

Abbildung 7.64: Porositätsbestimmung des infiltrierten CSO (oberer Bereich der Probe): Grundlage dieser Bildanalyse ist aus Abbildung 7.62 die Ca K series. Die Sintertemperatur war 1200 °C. Bei diesen Bildern handelt es sich um die Probe S15.



(a) Ausgeschnittenes Originalbild, das als Grundlage für die Porositätsanalyse verwendet wurde.



(b) Aus der obigen Abbildung (a) wurde der Schwellenwert von 26,50 % bestimmt.

Abbildung 7.65: Porositätsbestimmung des infiltrierten CSO (unterer Bereich der Probe): Grundlage dieser Bildanalyse ist aus Abbildung 7.63 die Ca K series. Die Sintertemperatur war 1200 °C hoch. Bei diesen Bildern handelt es sich um die Probe S15.

### 7.3.2 Messung der chemischen Stabilität des infiltrierten Sauerstoff-Ionenleiters mit und ohne H<sub>2</sub>S-Verunreinigung

Es wurden Messungen zur chemischen Stabilität von CGO und CSO mit infiltrierter Carbonatschmelze mit und ohne H<sub>2</sub>S-Verunreinigung für die Gasatmosphären II (72 mol% H<sub>2</sub>, 24 mol% CO, 2 mol% CO<sub>2</sub>, 2 mol% H<sub>2</sub>O) und IV (49 mol% H<sub>2</sub>, 17 mol% H<sub>2</sub>O, 34 mol% CO) durchgeführt. Der Versuchsaufbau ist in Kapitel 6.3.1 vorzufinden. Bei der Probenbezeichnung steht C für CGO und S für CSO. II und IV gibt die verwendete Gasatmosphäre an. Die Zahlen entsprechen der eingestellten Temperatur in °C und das I nach der Temperatur bedeutet, dass die Probe infiltriert war. Die Bezeichnung + H<sub>2</sub>S bedeutet, dass die Gasatmosphäre mit 200 ppm H<sub>2</sub>S verunreinigt wurde.

Nach dem Experiment wurden die Proben gemörsert und mit XRD analysiert. Die XRD-Spektren sind hier als Beispiel mit Verunreinigung in Abbildung 7.66 sowie Abbildung 7.67 und ohne Verunreinigung in Abbildung 7.68 und Abbildung 7.69 sowie im Anhang ab Seite XIX (Abbildung 10.7 bis Abbildung 10.18) abgedruckt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.20 zusammengefasst.

In der Probe C II 700 I ist SiO<sub>2</sub> vorzufinden. Diese unbeabsichtigte Kontaminierung mit SiO<sub>2</sub> oder einem entsprechenden Reaktionsprodukt beim Herstellungs- und/oder Durchführungsprozess wird nicht weiter verfolgt, da nur eine von 32 Proben diese Kontaminierung zeigte. Bei der Probe S II 800 I ist Ca(OH)<sub>2</sub> entstanden. Vermutlich ist das entstandene CaO mit dem Wasserdampf aus dem verwendeten Synthesegas zu Ca(OH)<sub>2</sub> reagiert.

CaCO<sub>3</sub> ist bei allen 600 °C- und 700 °C-Spektren unabhängig der verwendeten Gasatmosphäre oder Verunreinigung vorzufinden. Bei der Probe C IV 800 I wurde auch CaCO<sub>3</sub> gemessen. Alle gemessenen Röntgenspektren enthalten Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit Ausnahme von Probe S II 900 I + H<sub>2</sub>S. Die gemessenen Proben mit CGO bzw. CSO enthielten auch nach dem Versuch bei allen Temperaturen CGO bzw. CSO. Bei allen 600 °C-Spektren ist CaO egal ob mit oder ohne H<sub>2</sub>S-Verunreinigung nicht entstanden. Alle 800 °C und 900 °C Spektren enthielten CaO. Bei manchen 700 °C Spektren ist auch CaO vorzufinden.

In Kapitel 7.2.4 wurde unter anderem mittels FactSage die Dampfdruckkurve von CO<sub>2</sub> für CaCO<sub>3</sub> unter Synthesegas (15 % H<sub>2</sub>, 34 % CO und 51 % H<sub>2</sub>O, Gasatmosphäre V) berechnet, siehe Abbildung 7.14 (b) auf Seite 89. Dort ist herausgekommen, dass unter 780 °C CaCO<sub>3</sub> stabil ist und oberhalb dieser Temperatur sich CaO bildet.

Nach dieser FactSage-Berechnung sollte CaCO<sub>3</sub> bis ca. 780 °C stabil sein, sodass in den gemessenen 800 °C- und 900 °C-Röntgenspektren sich CaO bilden darf. Dabei ist zu beachten, dass trotz anderer Gasatmosphäre in der Simulation ein ähnliches Ergebnis wie im Experiment vorzufinden ist. Somit müssten aber auch alle 700 °C-Spektren stabil sein und sich nicht in CaO zersetzen, dies ist nicht der Fall. Hyatt et al. [247] zeigten, dass sich bei 700 °C in einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre mit einem Druck von 0,86 bar innerhalb von 4 h CaCO<sub>3</sub> vollständig in CO<sub>2</sub> und CaO zersetzt ([247, Abbildung 6]). Durch diese Information gibt es jetzt verschiedene Interpretationsmöglichkeiten für die hier diskutierten Ergebnisse. Zum einen wurden die Proben in Stickstoff abgekühlt, das die CaO Zersetzung fördert. Es wäre besser gewesen, die Proben mit CO<sub>2</sub> zu spülen. Zum anderen könnte CaO bei den Proben S II 700 I + H<sub>2</sub>S, C II 700 I + H<sub>2</sub>S sowie die Proben S IV 700 I und C IV 700 I + H<sub>2</sub>S aufgrund des Zusammenspiels zwischen Material und der verwendeten Gasatmosphäre zu Reaktionen untereinander geführt haben.

Tabelle 7.20: Zusammenfassung der gefundenen Phasen in den Röntgenspektren der Sauerstoff-Ionenleiter mit Carbonatschmelze für die Gasatmosphären II (72 mol% H<sub>2</sub>, 24 mol% CO, 2 mol% CO<sub>2</sub>, 2 mol% H<sub>2</sub>O) und IV (49 mol% H<sub>2</sub>, 17 mol% H<sub>2</sub>O, 34 mol% CO). Bei der Probenbezeichnung steht C für CGO und S für CSO. II und IV gibt die verwendete Gasatmosphäre an. Die Zahlen entsprechen der eingestellten Temperatur und das I nach der Temperatur bedeutet, dass die Probe infiltriert war. + H<sub>2</sub>S steht für die Verunreinigung mit H<sub>2</sub>S. Die gelb markierten Zellen zeigen Unterschiede zu den FactSage-Berechnungen in Kapitel 7.2.4 an. Weitere Erläuterung im Text.

Probenbezeichnung	CSO	CGO	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CaO	CaCO <sub>3</sub>	Bemerkungen
S II 600 I	x		x		x	
S II 700 I	x		x		x	
S II 800 I	x		x	x		Ca(OH) <sub>2</sub>
S II 900 I	x		x	x		
S II 600 I + H <sub>2</sub> S	x		x		x	
S II 700 I + H <sub>2</sub> S	x		x	x	x	
S II 800 I + H <sub>2</sub> S	x		x	x		
S II 900 I + H <sub>2</sub> S	x			x		
C II 600 I		x	x		x	
C II 700 I		x	x		x	SiO <sub>2</sub>
C II 800 I		x	x	x		
C II 900 I		x	x	x		
C II 600 I + H <sub>2</sub> S		x	x		x	
C II 700 I + H <sub>2</sub> S		x	x	x	x	
C II 800 I + H <sub>2</sub> S		x	x	x		
C II 900 I + H <sub>2</sub> S		x	x	x		
S IV 600 I	x		x		x	
S IV 700 I	x		x	x	x	
S IV 800 I	x		x	x		
S IV 900 I	x		x	x		
S IV 600 I + H <sub>2</sub> S	x		x		x	
S IV 700 I + H <sub>2</sub> S	x		x		x	
S IV 800 I + H <sub>2</sub> S	x		x	x		
S IV 900 I + H <sub>2</sub> S	x		x	x		
C IV 600 I		x	x		x	
C IV 700 I		x	x		x	
C IV 800 I		x	x	x	x	
C IV 900 I		x	x	x		
C IV 600 I + H <sub>2</sub> S		x	x		x	
C IV 700 I + H <sub>2</sub> S		x	x	x	x	
C IV 800 I + H <sub>2</sub> S		x	x	x		
C IV 900 I + H <sub>2</sub> S		x	x	x		

In den Röntgenspektren ist auffällig, dass die CGO- und CSO-Reflexe sehr deutlich, klar und groß im Vergleich zu den anderen gemessenen Reflexen vorhanden sind. Bei fast allen 600 °C-Spektren bis auf C IV mit und ohne Verunreinigung sowie die C II mit H<sub>2</sub>S sind im Vergleich zu den anderen Temperaturmessungen deutlich große Spektrenmaxima von Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und CaCO<sub>3</sub> zu erkennen. In den Folgenden Absätzen werden verschiedene Ideen diskutiert.

Eine Ursache ist, dass die Carbonatmischung in den 600 °C-Proben nicht aufschmilzt. Das heißt die Temperatur wird unter dem Schmelzpunkt gehalten, sodass Kristalle wachsen können. Diese Kristalle könnten dann dazu führen, dass im Röntgenspektrum größere Reflexe für Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und CaCO<sub>3</sub> bei den 600 °C-Spektren zu erkennen sind.

Weil in dem Schiffchen nach dem Versuch keine Verunreinigung vorzufinden ist, kann das Entweichen bzw. Auslaufen der Carbonatschmelze aus der porösen Keramik ausgeschlossen werden. Die FactSage-Berechnungen in Kapitel 7.2.4 haben gezeigt, dass auch eine Verdampfung von Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und CaCO<sub>3</sub> aus den Poren unwahrscheinlich ist. Weiterhin würde auch das Reaktionsprodukt, wie z.B. Calciumsulfid, nicht flüchtig sein.

Eine andere Möglichkeit wäre, dass bei niedrigen Temperaturen (< 700 °C) in der Carbonatschmelze Kristalle wachsen und sich bei hohen Temperaturen die Kristalle röntgenamorph verhalten. Nach dem Aufschmelzen der Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und CaCO<sub>3</sub> Mischung in der DTA sahen die Proben immer weiß, hart und undurchsichtig aus, also nicht glasartig sondern eher kristallin. Damit ein Material kristallin aussieht, reichen schon Kristallgrößen im Submikrometerbereich aus. Da Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und CaCO<sub>3</sub> die Eigenschaft haben sollten, dass sie sich beim Abkühlen wieder trennen, müssten also zwei verschiedene Kristalle erkennbar sein. In den REM-Bildern aus dem vorherigen Kapitel sind keine wirklichen Kristalle erkennbar gewesen, siehe besonders die Abbildung 7.57. Dort sind in den gefüllten Poren keine Kristalle sichtbar, sondern die Poren sehen eher nach einer homogenen Phase aus. Aber durch die Materialeigenschaften der verwendeten Carbonatschmelze ist ein Einkristall sehr abwegig. Somit könnten ganz viele kleine Kristalle nebeneinander gewachsen sein, die im Röntgendiffraktometer nicht mehr messbar sind (röntgenamorph).

Die internen Erfahrungsberichte für messbare Kristallgrößen eines Röntgendiffraktometers liegen im Domänenbereich bzw. von ca. 10 nm bis 200 nm. Mit der Literatur ist die Frage, ob diese Größenordnung ausreicht, um eine kristalline Probe entstehen zu lassen, keineswegs eindeutig zu beantworten. Bei der Betrachtung von Sphärolithes, das einer radialsymmetrischen Überstruktur aus kleinen Kriställchen entspricht, entstehen bei der Abkühlung der Schmelze ca. 15 – 100 nm dicke Faltungsblöcke zu größeren polyedrischen Einheiten [248]. Das heißt um eine Probe kristallin aussehen zu lassen, könnte es sein, dass die wirkliche Kristallgröße kleiner ist als die im Institut messbare Kristallgröße. Somit könnte von einer Röntgenamorphität gesprochen werden.

Eine weitere Möglichkeit ist, dass sich die Carbonatmischung wie eine unterkühlte Schmelze verhält. Dabei geht die heiße, flüssige Schmelze beim Abkühlen durch einen Phasenübergang (z.B. flüssig zu fest), ohne dass eine Erstarrung eintritt. Dabei fällt die Temperatur unter die Glasübergangstemperatur.

In Tabelle 7.20 wurden in allen Röntgenspektren des Materials CGO bei 900 °C mit und ohne Verunreinigungen nicht zuordenbare Reflexe beobachtet, die in Tabelle 7.21 aufgelistet wurden. Es handelt sich nur um die 900 °C-CGO-Spektren. Weiterhin ist bei allen aufgelisteten Spektren

der Reflex  $20^\circ 2\theta$  vorzufinden. Bei der Gasatmosphäre IV haben die Spektren mit und ohne Verunreinigung die gleichen uneindeutigen Reflexe. Hierbei ist davon auszugehen, dass durch die Gasatmosphäre IV diese Reflexe entstanden sein könnten. Bei der Gasatmosphäre II zeigt sich zwischen keiner und mit Verunreinigung in den uneindeutigen Reflexen ein kompletter Unterschied. Bis auf zwei sind die Reflexe total unterschiedlich. Da diese unzuordenbare Reflexe sehr klein im Vergleich zu den anderen Reflexen sind, ist hier von einer Art Grundrauschen auszugehen.

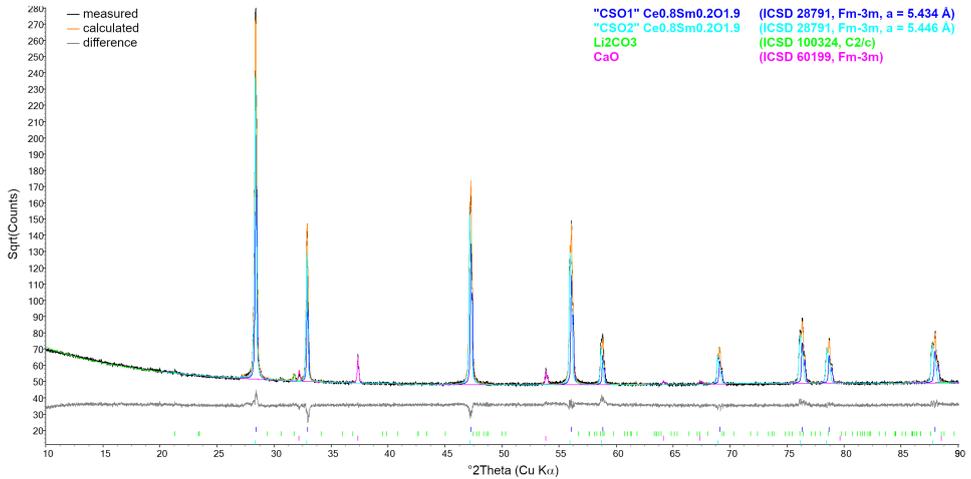
Tabelle 7.21: Unbekannte Röntgenreflexe in den hier diskutierten Spektren.

Probenname	Uneindeutige Reflexe [ $^\circ 2\theta$ (Cu, $K\alpha$ )]
C IV 900 I + H <sub>2</sub> S	20, 26
C IV 900 I	20, 26
C II 900 I + H <sub>2</sub> S	20, 24, 26, 34
C II 900 I	20, 25, 26, 33, 41, 49

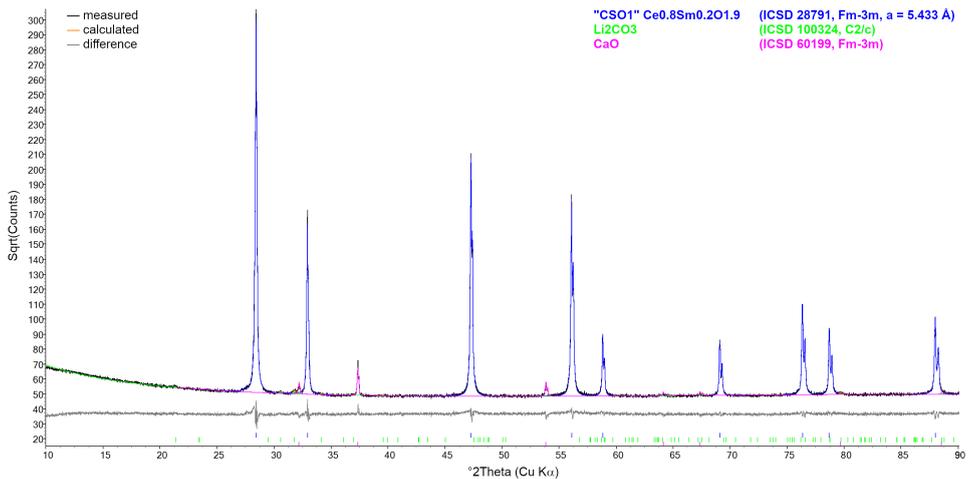
Auffällig ist, dass in den Spektren keine Reflexe potentieller Produkte einer Reaktion zwischen Carbonat und Sauerstoff-Ionenleiter entstanden sind, wie z.B. Calcium- und Lithiumcerat gelegt. Es wurden auch keine unerwarteten Reflexe von anderen Phasen gefunden.

In den Röntgenspektren ist bei den verunreinigten Proben kein Reflex von Schwefel oder einer Verbindung von Schwefel sichtbar. Besonders sind keine Reflexe bezüglich Calcium- oder Lithiumsulfid noch Cer-/Gadolinium- oder Samariumsulfid zu erkennen. Somit gibt es keinen Hinweis auf eine Verbindung mit Schwefel, d.h. die verwendete Carbonatschmelze ist beständig gegenüber 200 ppm H<sub>2</sub>S. Deswegen kann Schwefel als Störfaktor ausgeschlossen werden. Obwohl in der Literatur z.B. bei Chen et al. [249] berichtet wurde, dass Sulfid mit der Carbonatschmelze reagieren kann, reicht der Partialdruck bei den Bedingungen in dieser Arbeit nicht aus, um den Schwefel in der Carbonatschmelze zu detektieren.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die infiltrierten Sauerstoff-Ionenleiter beständig gegenüber Schwefel sind. Ab maximal 800 °C wird das CaCO<sub>3</sub>, wie aus der FactSage-Berechnung erwartet wurde, instabil. Die Carbonatschmelze kann aus den Poren der Keramik nicht austreten. Bei höheren Temperaturen fehlen die Reflexe für die Carbonate, die vermutlich auf Basis der REM- und EDX-Messungen röntgenamorph sind. Da viele der möglichen Reflexe nicht gemessen wurden, ist davon auszugehen, dass die Materialien sich zueinander chemisch stabil verhalten.

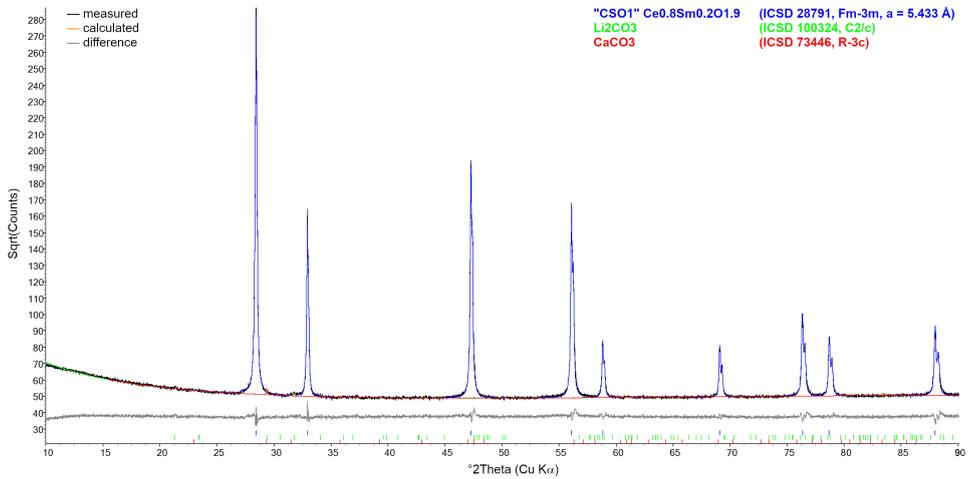
Infiltriertes CSO in der Gasatmosphäre IV mit H<sub>2</sub>S-Verunreinigung

(a) 900 °C

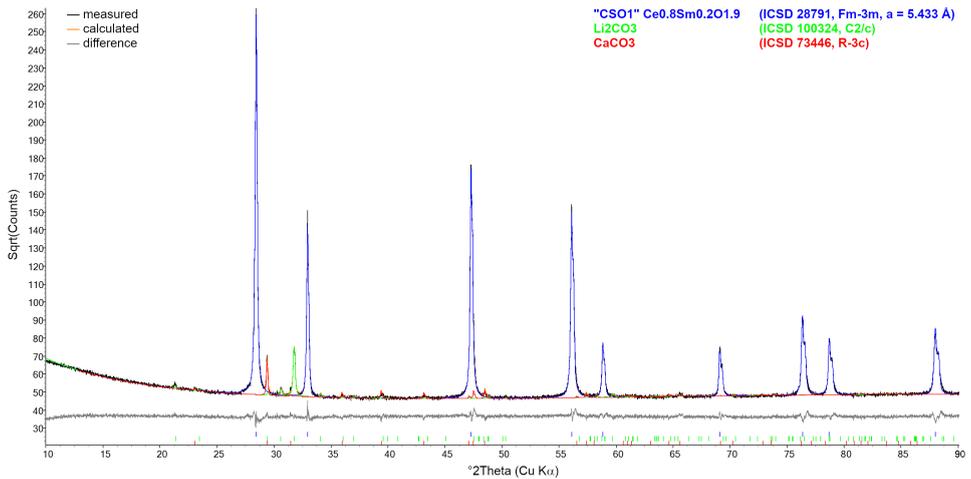


(b) 800 °C

Abbildung 7.66: Infiltriertes CSO mit 64 mol% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/36 mol% CaCO<sub>3</sub> und 200 ppm H<sub>2</sub>S-Verunreinigung: Bei Raumtemperatur gemessene Röntgenspektren für 900 °C und 800 °C der Gasatmosphäre IV (49 mol% H<sub>2</sub>, 17 mol% H<sub>2</sub>O, 34 mol% CO). Gerät: Diffraktometer EMPYREAN; Einstellungen: Zeit pro Schritt = 0,4s; Schrittweite = 0,013 °.



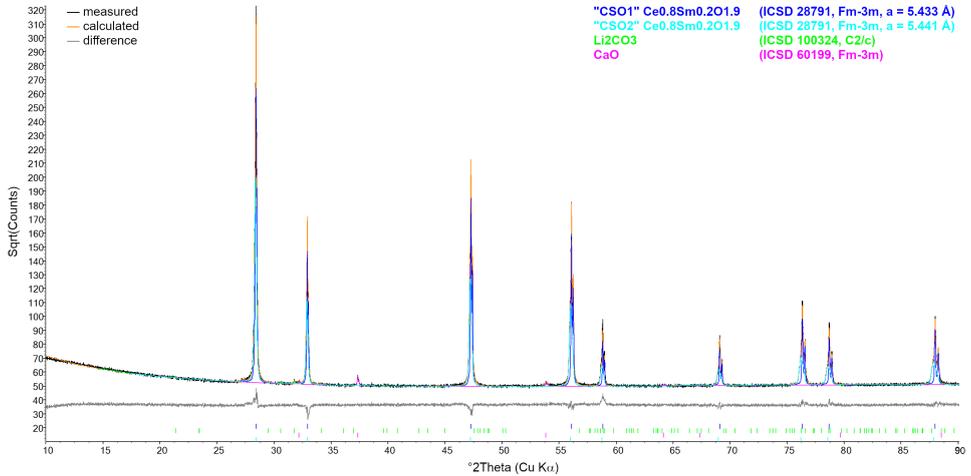
(a) 700 °C



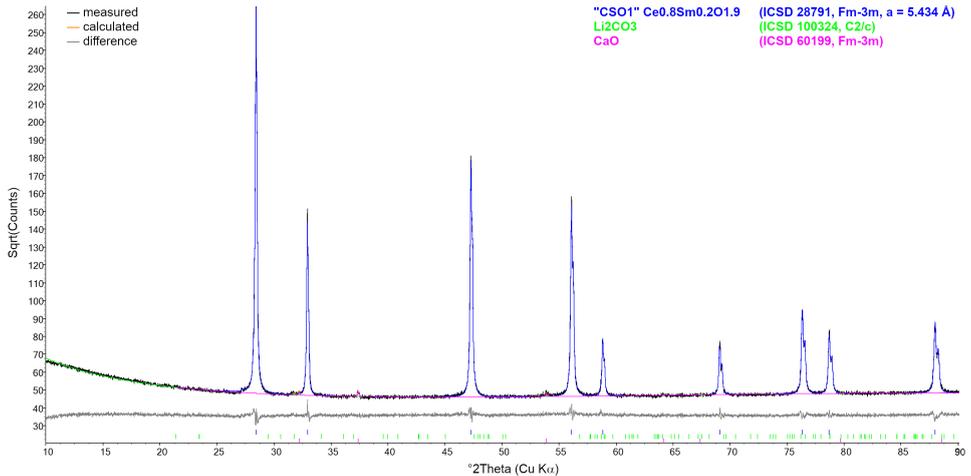
(b) 600 °C

Abbildung 7.67: Infiltriertes CSO mit 64 mol% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/36 mol% CaCO<sub>3</sub> und 200 ppm H<sub>2</sub>S-Verunreinigung: Bei Raumtemperatur gemessene Röntgenspektren für 700 °C und 600 °C der Gasatmosphäre IV (49 mol% H<sub>2</sub>, 17 mol% H<sub>2</sub>O, 34 mol% CO). Gerät: Diffraktometer EMPYREAN; Einstellungen: Zeit pro Schritt = 0,4 s; Schrittweite = 0,013 °.

## Infiltriertes CSO in der Gasatmosphäre IV ohne Verunreinigung

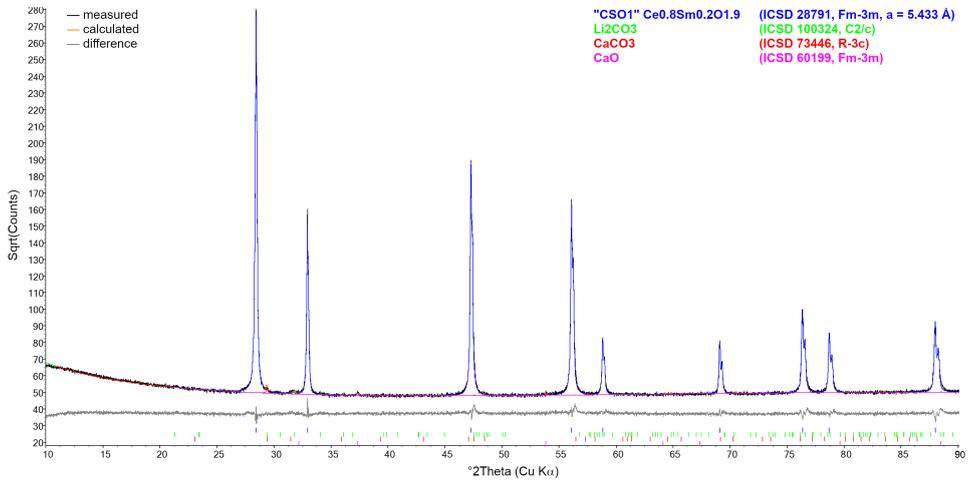


(a) 900 °C

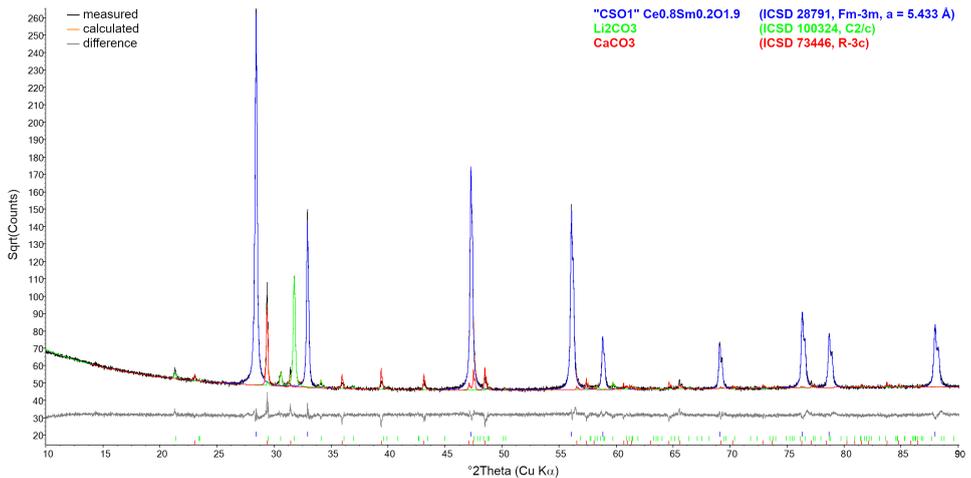


(b) 800 °C

Abbildung 7.68: Infiltriertes CSO mit 64 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ /36 mol%  $\text{CaCO}_3$  ohne Verunreinigung; Bei Raumtemperatur gemessene Röntgenspektren für 900 °C und 800 °C der Gasatmosphäre IV (49 mol%  $\text{H}_2$ , 17 mol%  $\text{H}_2\text{O}$ , 34 mol%  $\text{CO}$ ). Gerät: Diffraktometer *EMPYREAN*; Einstellungen: Zeit pro Schritt = 0,4 s; Schrittweite = 0,013 °.



(a) 700 °C



(b) 600 °C

Abbildung 7.69: Infiltriertes CSO mit 64 mol% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/36 mol% CaCO<sub>3</sub> ohne Verunreinigung; Bei Raumtemperatur gemessene Röntgenspektren für 700 °C und 600 °C der Gasatmosphäre IV (49 mol% H<sub>2</sub>, 17 mol% H<sub>2</sub>O, 34 mol% CO). Gerät: Diffraktometer EMPYREAN; Einstellungen: Zeit pro Schritt = 0,4 s; Schrittweite = 0,013 °.

### 7.3.3 86 Gew.-% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/14 Gew.-% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator

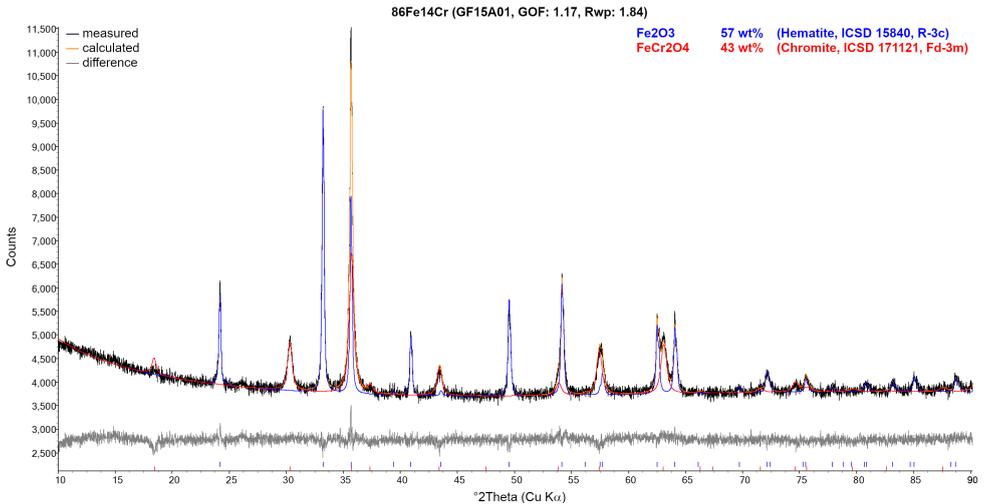
Der von Alexandra Heymann mittels Pechini-Synthese hergestellte Katalysator 86 Gew.-% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/14 Gew.-% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird hier überprüft. Der Hintergrund des Katalysators wurde in Kapitel 4.6.3 beleuchtet. Die Überprüfung hat mittels Röntgenpulverdiffraktometrie<sup>33</sup> stattgefunden, siehe Abbildung 7.70 (a). Das hergestellte Material ist zweiphasig, weil vermutlich bei der Herstellung ein zu hoher Sauerstoffpartialdruck vorhanden gewesen war. Die wirkliche Stöchiometrie des Fe-Cr-Spinells lässt sich nicht mittels Röntgenpulverdiffraktometrie bestimmen. Das Pulver enthält weiterhin noch ca. 0,02 % Silizium, das vermutlich nicht so viel Einfluss auf die Eigenschaften des Ausgangsmaterial haben wird. In dem einergiedispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometer (EDXRF) der Firma PANALYTICAL wurde das Verhältnis 85 Gew.-% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/15 Gew.-% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ermittelt, das prinzipiell sehr nah am Ausgangsmaterial liegt. Hier ist aber zu beachten, dass bei diesem Gerät normalerweise Pulveranalysen einen sehr hohen Fehler aufweisen. Mit der Rietveld-Analyse wurden die Gitterparameter (a bzw. c bei hexagonalen Einheitszellen) bestimmt.

Tabelle 7.22: Messergebnisse der Rietveld-Analyse mittels theoretischen Werten in der ICSD Datenbank verglichen: Der gemessene Gitterparameter a für Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> liegt bis zur zweiten Nachkommastelle gut mit dem Theoretisch angegebenen Wert überein. Der gemessene Gitterparameter c und der gemessene Gitterparameter a für FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> liegen bis zur ersten Nachkommastelle mit den theoretischen Werten nahe beieinander.

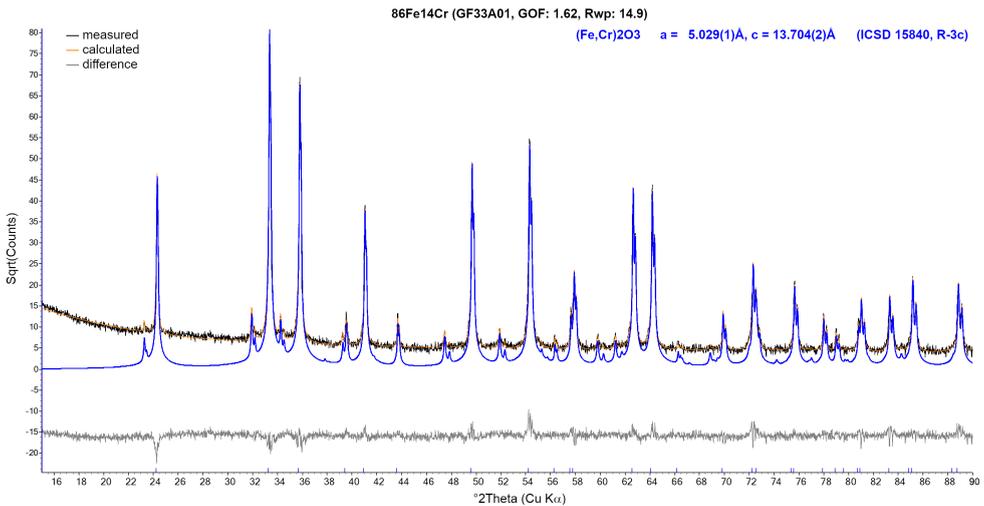
Phase	Gew.-%	a <sub>gem</sub> [Å]	a <sub>Theo</sub> [Å]	c <sub>gem</sub> [Å]	c <sub>Theo</sub> [Å]	Raumgruppe	Quelle
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	57	5,031	5,038	13,718	13,772	R-3c	[250]
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	43	8,333	8,3765	-	-	Fd-3m	[251]

Ein zweiphasiges Material hat andere Eigenschaften als ein einphasiges Material. Hier wird aber ein einphasiges Material benötigt. Deswegen wurde das zweiphasige Pulvermaterial gemörsert und bei 800 °C für 12 h an Luft ab Ofenstart ausgelagert. Danach wurde eine weitere Röntgenpulverdiffraktometrie durchgeführt, siehe 7.70 (b). Das Material ist nun einphasig ((Fe, Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Die deutlich sichtbaren W-L $\alpha$ -Maxima auf der Niedrig-Winkel-Seite sind nicht durch die gemessenen Materialien sondern durch das Diffraktometer (Bruker D8 Diffraktometer) bedingt. Diese Messartefakte werden somit nicht weiter ausgewertet.

<sup>33</sup>Die Röntgenpulverdiffraktometrie-, EDXRF- und Rietveld-Messungen wurden von Mirko Ziegner, IEK-2, durchgeführt. Viele Informationen zu den Messungen wurden durch interne Berichte und das persönliche Gespräch mit Herrn Ziegner mitgeteilt.



(a) Nach Pechini-Synthese, Gerät: Diffraktometer *EMPYREAN*; Einstellungen: Zeit pro Schritt = 0,4 s; Schrittweite = 0,013 $^{\circ}$ .



(b) Nach Auslagerung (12 h bei 800 $^{\circ}$ C an Luft), Gerät: Diffraktometer *D8 ADVANCE*. Die deutlich sichtbaren  $W$ - $L\alpha$ -Maxima auf der Niedrig-Winkel-Seite sind nicht durch die gemessenen Materialien sondern durch das Diffraktometer bedingt.

Abbildung 7.70: Bei Raumtemperatur gemessene Röntgenspektren vom hergestellten 86 Gew.-% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/14 Gew.-% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysator: In (a) sind zwei Phasen wahrzunehmen, sodass eine Auslagerung von 12 h bei 800 $^{\circ}$ C an Luft durchgeführt wurde. Das einphasige Ergebnis ist in (b) zusehen.

### 7.3.4 Messung der chemischen Stabilität unter Dualgasatmosphäre

Nachdem es bis jetzt um die Eigenschaften, Herstellung und die chemische Stabilität der Materialien bzw. der Membran in einer Atmosphäre (Feed- oder Permeatseite) ging, geht es hier um die thermochemische Stabilität der CGO-Membran in unterschiedlichen Atmosphären auf beiden Seiten der Membran und deren Kompatibilität mit dem Katalysator. Dabei soll überprüft werden, ob das Katalysatormaterial mit der CGO-Membran bei den angelegten Bedingungen chemisch stabil bleibt. Wie der Aufbau dieser Dualgas-Stabilitätsmessung aussieht und welche Gase angelegt wurden, ist in Kapitel 6.3.3 vorzufinden. Genaueres zur Probenpräparation befindet sich in Kapitel 6.2 ab Seite 49.

Vorab ist hier zu beachten, dass die Dicke der Membran bei ca. 3 – 4 mm liegt und somit für einen Permeationstest ungeeignet ist, da bei dieser Dicke keine große Permeation zu erwarten ist. Ein Permeationstest ist erst bei einer Dicke von unter 1 mm sinnvoll. Deswegen wird sich hier im Weiteren auf die Interaktion zwischen Katalysator und infiltrierter Membran nach Dualgas-Stabilitätsmessung fokussiert, da der Katalysator zur Einstellung der Wassergas-Shift-Reaktion eingesetzt wird.

Das ausgelagerte Katalysator- und Membranmaterial wurde einzeln in der Metallographie von Herrn Bartsch eingefasst und von Herrn Wessel im REM analysiert. Diese EDX-Elementverteilungsanalysen sind in Abbildung 7.71 bis Abbildung 7.74 abgedruckt.

Der gesamte Membranreaktor befand sich in einem Ofen (Modell: GHT-130-40-400-5H) der Firma AGNI WÄRME- & WERKSTOFFTECHNIK GMBH, um damit die Carbonatzusammensetzung in der Membran zu verflüssigen und die Gase zu temperieren. Hierzu wurden zunächst 700 °C eingestellt, dabei wurden folgenden Temperaturen und Dauern vorgesehen: 700 °C für 3 h:46 min, 750 °C für 55 min, 800 °C für 33 min und 750 °C für fast zwei Tage (1 d 23 h 40 min).

In Abbildung 7.71 ist die EDX-Elementverteilungsanalyse der infiltrierten CGO-Membran mit der zum Katalysator hingewandten Seite zu sehen. Im oberen Teil ist die Oberfläche der CGO-Membran und im unteren Teil ist die infiltrierte CGO-Membran zu erkennen. In der C  $K\alpha 1$  Abbildung kommt die Verteilung des Kohlenstoffes vermutlich hauptsächlich vom Gießharz. Die Verteilung von Sauerstoff (O  $K\alpha 1$ ) sieht gleichmäßig verteilt aus. Bei der Calcium Verteilung (Ca  $K\alpha 1$ ) sind die Poren nicht gleichmäßig gefüllt. In diesem Bereich ist für weitere Arbeiten noch Optimierungsbedarf. Ce und Gd sind gleichmäßig in der Membran verteilt. Fe und Cr sind nur im Katalysator in dem oberen Bereich zu erkennen. Aufgrund der physikalischen Grenzen des REMs kann kein Lithium gemessen werden. In dem oberen großen Bereich ist kein Calcium zu erkennen. Dies zeigt, dass kein Calcium in den Katalysator während des Versuchs hineingelangt ist. Da weder Fe noch Cr in der Membran vorzufinden sind, haben Katalysator und Membran nicht miteinander reagiert. Der wie „Streuselkuchen“ aussehende Bereich innerhalb der Membran bei der Cr K series ist Grundrauschen des REMs. Die am REM angelegte Spannung war wohl zu hoch eingestellt. Die zwei, drei weiteren Partikel bei der Fe  $K\alpha 1$  und Cr K series kommen vermutlich durch Reste des Katalysators zustande.

In den EDX-Elementverteilungsbildern der infiltrierten Membranmitte, Abbildung 7.72, sind C, O, Ce und Gd gleichmäßig ausgebreitet. Die Verteilung von Ca ist nicht ideal in den Poren vorzufinden. Bei dem Katalysatorpulver, Abbildung 7.73, sind die Elemente C, O und Cr gleichmäßig verteilt. Das Fe ist in groben Körnern angereichert und diese sind einige Mikrometer groß. Dagegen sieht der Cr Bereich (Cr  $K\alpha 1$ ) schmierig und aufgeschlemmt aus. In dem

schmierigen Bereich ist eine homogene Verteilung mit einzelnen eisenreichen großen Körnern zu sehen.

Bei der Herstellung des Katalysators wurde das mit Pechini-Synthese hergestellte Pulver agglomeriert. Dadurch pappte das Pulver in Brocken zusammen. Hier ist zu beachten, dass der verwendete Katalysator kein ideales Material ist und anscheinend noch Optimierungsbedarf hat.

Beim Ausbau der Membran aus dem Membranreaktor ist ein Teil des Alumosilikat basierenden Klebers an dem Rand der Membran zurückgeblieben, siehe Abbildung 7.74. Der linke Streifen entspricht der infiltrierten Membran und die restliche Struktur dem Kleber nach der CO<sub>2</sub>-Permeation. Dieser hat nicht nur mit Ca (siehe Ca K $\alpha$ 1) sondern auch mit Ce (Ce L $\alpha$ 1) reagiert. Bei dem Vergleich zwischen Na K $\alpha$ 1\_2 und Ca K $\alpha$ 1 verdrängt das Ca das Na aus dem Alumosilikat, da das Na erst nach der Reaktionsfront des Ca zu erkennen ist. Weiterhin ist am Rand der infiltrierten Probe kaum noch Ca vorhanden. Bei Ce L $\alpha$ 1 ist ein klein wenig Cer im Kleber vorzufinden. Dort wo Cer vorzufinden ist, ist der Grenzbereich zwischen Si und Ca. Das heißt da wo Ca hineingeht, kommt auch kein Ce hinein. Somit ist der eingesetzte Alumosilikatkleber ungeeignet. Es wäre besser z.B. einen Ca-Aluminatkleber in Zukunft zu verwenden. Frau Schaafhausen bewies in ihrer Doktorarbeit [252], dass dieser Kleber nach der Auslagerung von Holzchip-Aschen weder die Bruchfestigkeit noch die Dichte verringerte. Dabei sollte eine Rekristallisation des Calciumaluminats vermieden werden, da dies zu einer Verringerung der Festigkeit führen könnte [252]. Eine andere Möglichkeit ist keinen Kleber einzusetzen, sondern eine andere Eindichtung zu verwenden. Da der Kleber bzw. der Einbau der Membran in einem Membranreaktor kein Hauptgegenstand dieser Arbeit ist, wird darauf hier nicht weiter eingegangen.

Abschließend kann gesagt werden, dass im Katalysator kein Ca, Ce und Cr gefunden wurde. In der infiltrierten Membran ist kein Fe und kein Cr aufzufinden, sodass hier von einer thermodynamischen Stabilität zwischen Katalysator und Membran gesprochen werden kann. Zukünftig sollte ein Ca-Aluminatkleber eingesetzt werden.

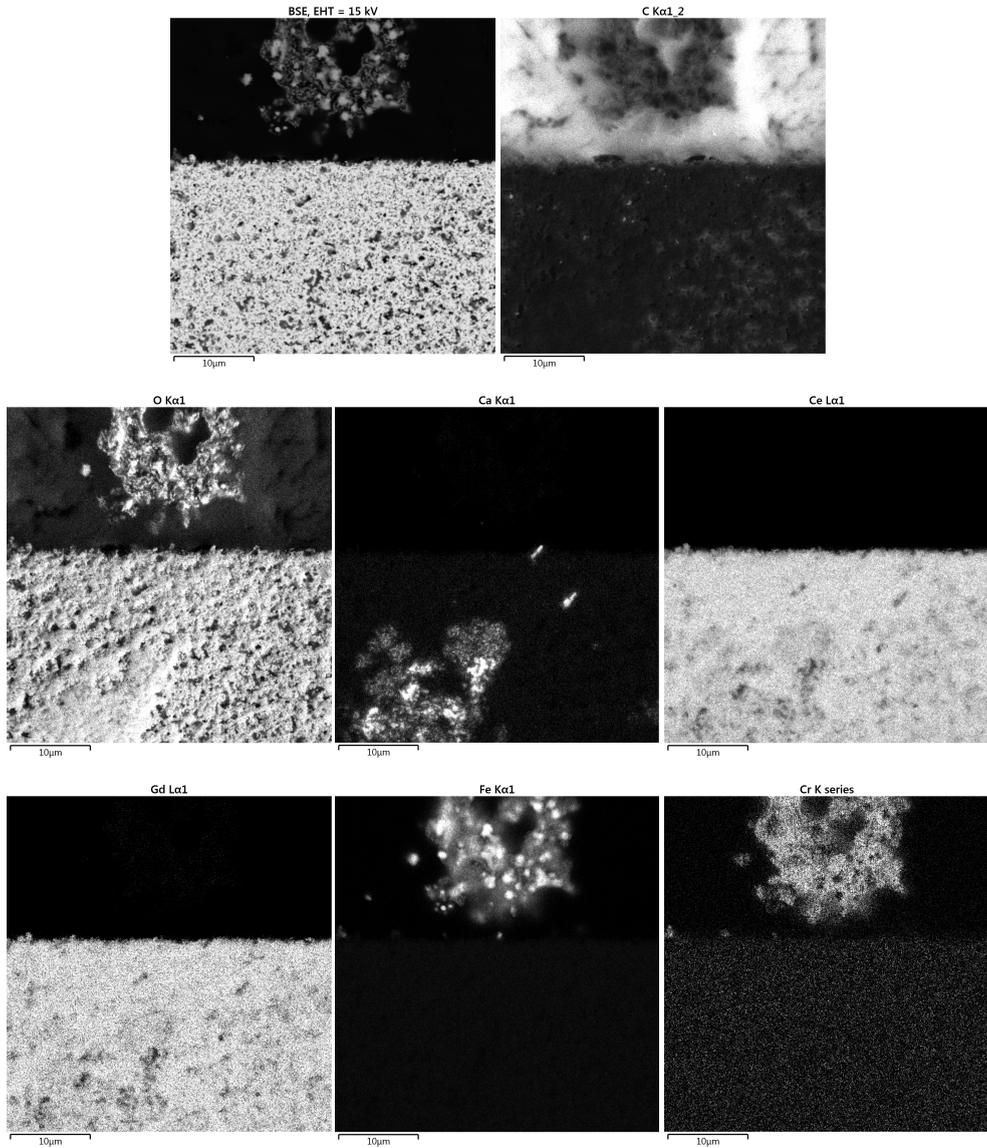


Abbildung 7.71: EDX-Elementverteilungsbilder der dem Katalysator zugewandten Seite für die Elemente C, O, Ca, Ce, Gd, Fe und Cr nach der Dualgas-Auslagerung. Oben ist der Probenrand mit einem Katalysatorkorn und unten die infiltrierte Membran zu erkennen. Im Katalysator wurde kein Ca, Ce und Cr gefunden. In der infiltrierte Membran ist kein Fe und kein Cr aufzufinden, sodass hier von einer thermodynamischen Stabilität zwischen Katalysator und Membran gesprochen werden kann.

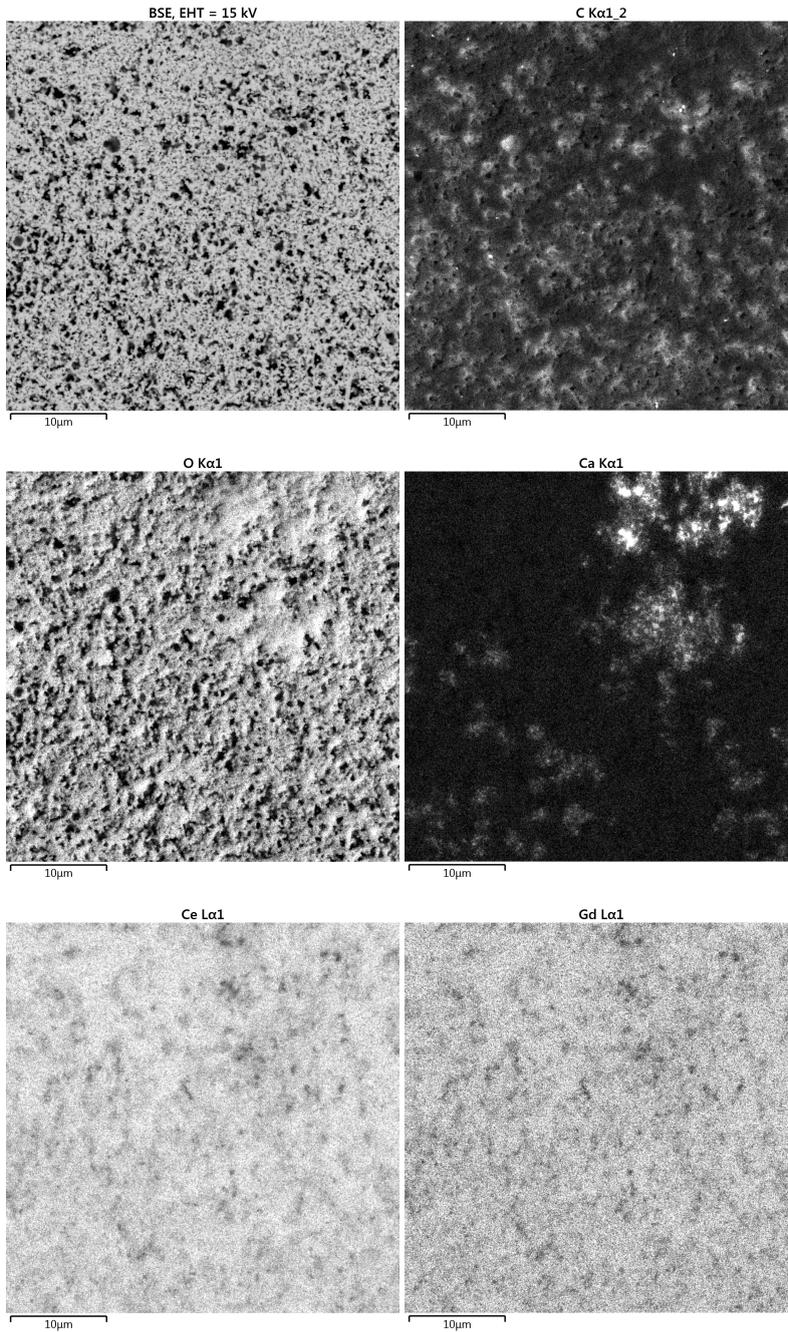


Abbildung 7.72: EDX-Elementverteilungsbilder der infiltriertem Membranmitte für die Elemente C, O, Ca, Ce und Gd nach der Dualgas-Auslagerung.

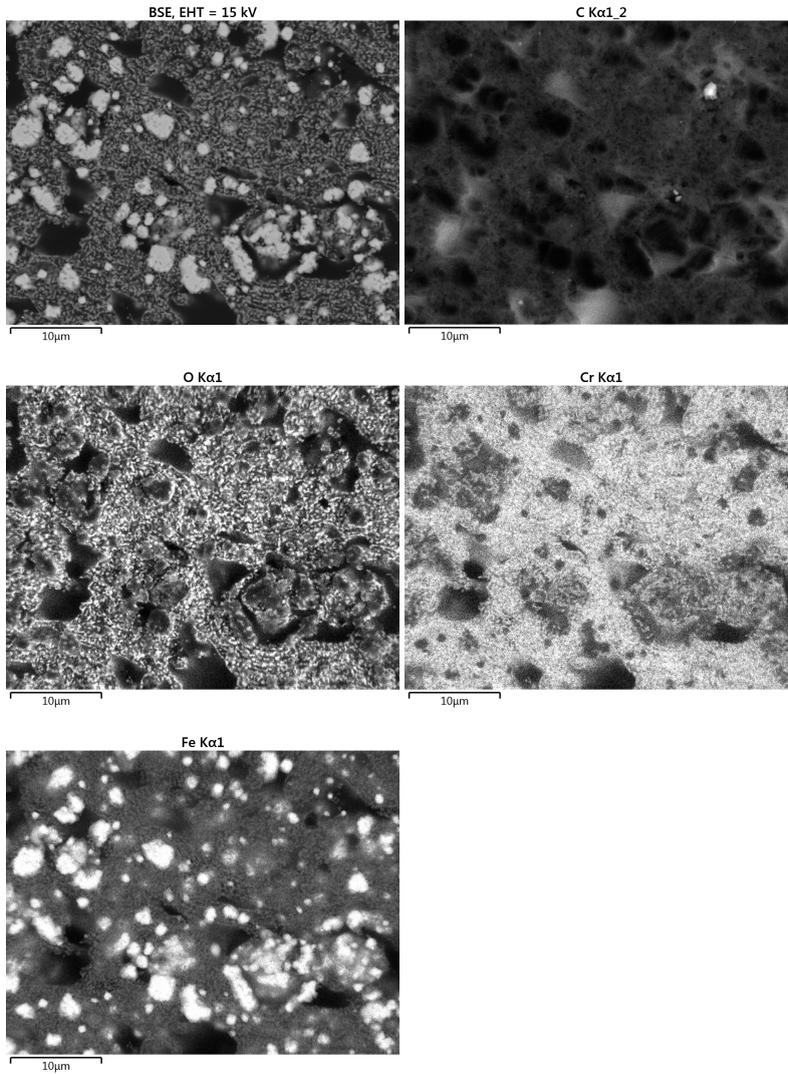


Abbildung 7.73: EDX-Elementverteilungsbilder des Katalysators für die Elemente C, O, Cr und Fe nach der Auslagerung.

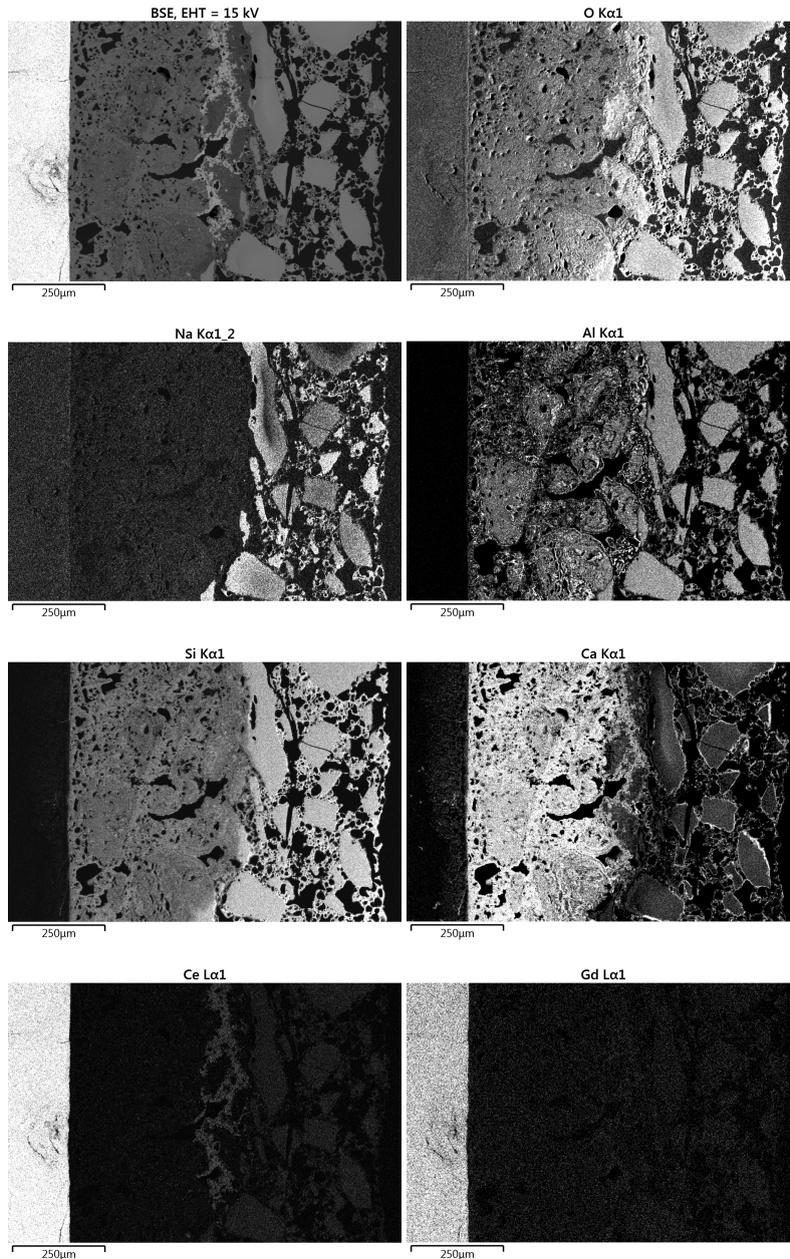


Abbildung 7.74: EDX-Elementverteilungsbilder des Aluminosilikatklebers am Rand der infiltrierten Membran nach der Dualgas-Auslagerung. Die Verteilung wurde für die Elemente O, Na, Al, Si, Ca, Ce und Gd erstellt. Links der Streifen ist die infiltrierte Membran und der Rest des jeweiligen Bildes ist der Kleber.

## 8 Zusammenfassung

In dieser Doktorarbeit wurde die thermochemische Stabilität der Materialien und deren Kompatibilität untereinander untersucht. Die Zweiphasenmembran besteht aus einem porösen Sauerstoff-Ionenleiter und einem flüssigen Carbonatschmelze-Anteil. Beide Materialien müssen verschiedene Anforderungen erfüllen, wie hohe Ionenleitfähigkeit, chemische und thermische Stabilität, sowie Reaktionsträgheit - gegenseitig und gegenüber Verunreinigungen (z.B. Schwefel).

CGO und CSO werden in der Literatur als thermodynamisch und chemisch stabil bezüglich der Randbedingungen im IGCC (z.B. feuchtes und korrosionsförderndes System, Schwefel-Verunreinigungen) beschrieben. Für die Carbonatschmelze lag der Fokus vorerst auf  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  und  $\text{BaCO}_3$ . Vorab wurden Eingangskontrollen von allen untersuchten Pulvern mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) durchgeführt. Alle verwendeten Ausgangsmaterialien von CGO und CSO entsprechen ihrer angegebenen Zusammensetzung und weisen keine Verunreinigung auf. Auch der ermittelte Gitterabstand von CGO und CSO stimmt mit der Literatur gut überein. Die genutzten Ausgangspulver für die Carbonatschmelze weisen keine oder nur sehr geringe Verunreinigungen mit Hydroxiden auf. Die Pulver mit geringer Verunreinigung wurden nur für eine Messung verwendet oder reagierten unter der verwendeten  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre wieder in das Ausgangsmaterial zurück.

Die Porositätsunterschiede bei verschiedenen Sintertemperaturen von CGO und CSO wurden über die Dichte bestimmt. CGO und CSO sind unter den hier untersuchten Vergasungsbedingungen (siehe Tabelle 8.1) chemisch stabil, sowohl in einem IGCC ohne als auch mit  $\text{H}_2\text{S}$ -Verunreinigung (200 ppm).

Tabelle 8.1: Zusammenfassung der verwendeten Gaszusammensetzungen für die Stabilitäts- bzw. Auslagerungsversuche, vergleiche Kapitel 6.1.

Nummer	Gasgemisch	Inhalt [%]	Material
I	Feed, $\text{CH}_4$ (Methanproduktion)	$\text{H}_2$	21
		CO	48
		$\text{H}_2\text{O}$	31
II	Retentat, $\text{CH}_4$ (Methanproduktion)	$\text{H}_2$	72
		CO	24
		$\text{CO}_2$	2
		$\text{H}_2\text{O}$	2
III	Sweep ( $\text{H}_2$ -Erzeugung, $\text{CH}_4$ -Produktion)	$\text{CO}_2$	2
		$\text{H}_2\text{O}$	98
IV	Partielle Oxidation von Methan	$\text{H}_2$	49
		CO	34
		$\text{H}_2\text{O}$	17
V	Feed, $\text{H}_2$ (Wasserstofferzeugung)	$\text{H}_2$	15
		CO	34
		$\text{H}_2\text{O}$	51

Die Zersetzungs- und Verdampfungsraten der ausgewählten Carbonate wurden mit der Differenzthermoanalyse (DTA) bestimmt. Unter synthetischer Luft zersetzt sich  $\text{CaCO}_3$  im Vergleich zu den anderen untersuchten Carbonaten stark, während sich  $\text{SrCO}_3$  relativ stabil zeigt. Nur  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  erwies sich in dem hier durchgeführten Experiment bis mindestens  $650^\circ\text{C}$  als stabil.

Durch FactSage-Berechnungen wurde der Dampfdruck der Carbonatschmelze zwischen  $400^\circ\text{C}$  und  $1000^\circ\text{C}$  mit dem Gasgemisch V (siehe Tabelle 8.1) untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  auch unter den untersuchten Synthesegasbedingungen stabil ist. Die restlichen Alkalicarbonate zeigen unter den angewendeten Bedingungen ein relativ flüchtiges Verhalten.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ist das Flüchtigste der untersuchten Carbonate und sollte somit vermieden werden. Erdalkalicarbonate sind weniger flüchtig und stabiler als die Alkalicarbonate mit Ausnahme von  $\text{CaCO}_3$ , das sich ab ca.  $780^\circ\text{C}$  zersetzt. Die reinen Erdalkalicarbonate schmelzen nicht bei der verwendeten Betriebstemperatur ( $600^\circ\text{C}$  bis  $900^\circ\text{C}$ ), sodass eine eutektische Zusammensetzung aus Erdalkali- und Alkalicarbonat aus thermodynamischer Sicht optimal wäre. Da  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  von den Alkalicarbonaten auch unter den Synthesegasbedingungen stabil ist, ist es für den Alkalicarbonatanteil die erste Wahl. Da  $\text{BaCO}_3$  in Synthesegas einen etwas höheren Dampfdruck der bildenden Hydroxide aufweist, fiel die Entscheidung für die Erdalkalicarbonate auf  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{SrCO}_3$ .

Das Eutektikum von  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{CaCO}_3$  und  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{SrCO}_3$  wurde mittels DTA im geschlossenen Pt-Tiegel sowie im offenen Keramiktiegel unter  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre ermittelt. Das ermittelte Eutektikum von  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{CaCO}_3$  liegt bei 64 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und 36 mol%  $\text{CaCO}_3$  und befindet sich bei  $654^\circ\text{C}$ , was mit den Ergebnissen aus der Literatur [221] gut übereinstimmt. Das Eutektikum von  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{SrCO}_3$  liegt zwischen 25 mol% und 30 mol%  $\text{SrCO}_3$  mit der Schmelztemperatur von  $674^\circ\text{C}$ .

Nach der getrennten Betrachtung der Materialien wurden der Sauerstoff-Ionenleiter und die Carbonatschmelze zusammengebracht und untersucht. Dabei wurde mittels Erhitzungsmikroskopie das Eindringverhalten des  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{CaCO}_3$  (eutek.) unter  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre in CGO und CSO analysiert. Bei den niedrigen Sinteremperaturen und somit größeren Porositäten werden die Sauerstoff-Ionenleiter-Tabletten getränkt. Je höher die Sinter Temperatur ist, desto dichter ist die Keramik und desto weniger dringt die Carbonatschmelze augenscheinlich in die Keramik ein.

Die anschließend durch Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) aufgenommenen Elementverteilungsbilder der infiltrierten CGO- und CSO-Tabletten zeigen, dass in den Tabletten Ca inhomogen verteilt und  $\text{CaCO}_3$  vorhanden ist. Da  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  im EDX nicht messbar ist, wird angenommen, dass sich  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  auch in den Tabletten befindet.

Die chemischen Stabilitäts- und XRD-Messungen zur Untersuchung des infiltrierten CGO und CSO mit den Gasgemischen II und IV (siehe Tabelle 8.1) ohne und mit 200 ppm  $\text{H}_2\text{S}$ -Verunreinigung zeigen eine Materialbeständigkeit untereinander und gegenüber Schwefelwasserstoff. Ab  $800^\circ\text{C}$  ist  $\text{CaCO}_3$  instabil. Das Carbonatmaterial kann nicht aus den Poren verdampfen. Aufgrund des Fehlens von Carbonat-Reflexen in den REM- und EDX-Messungen wird eine Röntgenamorphität für das untersuchte Material angenommen. Da viele mögliche Reflexe, die für Produkte möglicher Reaktionen zwischen den Materialien entstehen könnten, nicht aufgetreten sind, wird davon ausgegangen, dass die verwendeten Materialien sich zueinander chemisch stabil verhalten.

Die chemische Stabilität unter Dualgasatmosphäre wurde mit anschließender EDX-Untersuchung ermittelt. Die Analyse wurde mit einer infiltrierten CGO-Membran und einem Katalysator (86 Gew.-% Fe/14 Gew.-% Cr) in Synthesegas durchgeführt. Es stellte sich eine chemische Stabilität zwischen dem Katalysator und der CGO-Membran heraus. Die Zersetzung von  $\text{CaCO}_3$  über  $800\text{ }^\circ\text{C}$  wurde in den FactSage-Berechnungen sowie in den Messungen der chemischen Stabilität bestätigt.

## 9 Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde eine zweiphasige Membran entwickelt und untersucht. Zukünftige Schritte sind unter anderem die Dualgas-Stabilitätsmessungen mit entsprechender Gasanalytik. Neben einem Funktionstest in Synthesegas sollte auch eine Untersuchung unter realer Vergasungsatmosphäre durchgeführt werden. Weitere Möglichkeiten wären Einsatzbedingungen der Membran zu definieren, Prozessoptimierung bei der Herstellung und der Anlage zu untersuchen und die Membran in einem größeren Maßstab herzustellen. Da in der Literatur nur die eine ternäre Carbonatschmelze verwendet wird, sollte der Fokus weiterhin auf der Suche nach einer stabilen und möglichst wenig flüchtigen Carbonatschmelze liegen.

Weiterhin sollte das Eutektikum von  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{SrCO}_3$  auf das Eindringverhalten im Erhitzungsmikroskop und die Stabilität mit dem Sauerstoff-Ionenleiter untersucht werden. Weitere Aufgabenfelder sind die qualitative Bestimmung der Porosität des Sauerstoff-Ionenleiter auf z.B. Größe und Struktur.

Im Weiteren prognostizierten Forschungsverlauf wird die Membran immer dünner, damit diese im industriellen Maßstab eingesetzt werden kann. Die Dicke wird dabei im Mikrometer-Bereich liegen. Weiterhin muss die Membran auf einem grob porösen Material geträgert werden. Neben der Auswahl des Trägermaterials, sollte auch entschieden werden, auf welche Seite(n) der Träger angebracht werden sollte, um z.B. mögliche Reaktionen mit der Gasatmosphäre zu verhindern.

Weitere Forschungsarbeit kann dazu führen, dass diese Membran bzw. dieser Membranreaktor weiter verbessert wird. Dadurch ist es sicherlich möglich, weitere wissenschaftliche Erkenntnisse in diesem Bereich zu erlangen.

## 10 Anhang

Hier werden verschiedene, ergänzende Informationen zur Vollständigkeit angegeben.

### 10.1 Parameter vor und nach dem Sintern für CGO und CSO

Die gemessenen und berechneten Werte vor und nach dem Sintern für CGO und CSO von Kapitel 7.1.2 ab Seite 63 sind hier zur Vollständigkeit zusammengefasst.

Tabelle 10.1: Parameter vor dem Sintern für CGO.

CGO	Durchmesser [mm]	Gewicht [g]	Höhe [mm]	Volumen [ $mm^3$ ]	Sintertemp. [°C]	Dichte [ $g/cm^3$ ]
1	20,11	3,51	3,16	1003,69	1000	3,50
2	20,05	3,51	3,23	1019,81	1100	3,44
3	20,10	3,57	3,18	1009,04	1200	3,54
4	20,06	3,62	3,30	1042,96	1300	3,47
5	20,06	3,58	3,28	1036,63	1400	3,45
6	20,02	3,05	3,26	1026,21	1500	2,97
7	20,22	3,08	3,22	1033,97	1600	2,98

Tabelle 10.2: Parameter vor dem Sintern für CSO.

CSO	Durchmesser [mm]	Gewicht [g]	Höhe [mm]	Volumen [ $mm^3$ ]	Sintertemp. [°C]	Dichte [ $g/cm^3$ ]
1	20,00	3,56	3,92	1231,50	1000	2,89
2	20,02	3,12	3,46	1089,17	1100	2,86
3	20,03	3,14	3,50	1102,86	1200	2,85
4	20,04	3,20	3,54	1116,02	1300	2,87
5	20,03	3,08	3,50	1102,86	1400	2,79
6	20,02	3,07	3,37	1060,84	1500	2,89
7	20,04	3,11	3,38	1066,11	1600	2,92

Tabelle 10.3: Parameter nach dem Sintern für CGO.

CGO	Durchmesser [mm]	Gewicht [g]	Höhe [mm]	Volumen [ $mm^3$ ]	Dichte [ $g/cm^3$ ]
1	19,13	3,46	3,08	885,26	3,91
2	19,37	3,48	2,98	878,14	3,96
3	17,40	3,47	2,81	668,18	5,19
4	16,32	3,58	2,72	568,98	6,29
5	15,84	3,52	2,65	522,21	6,74
6	15,13	3,09	2,47	444,08	6,96
7	15,02	3,06	2,42	428,79	7,14

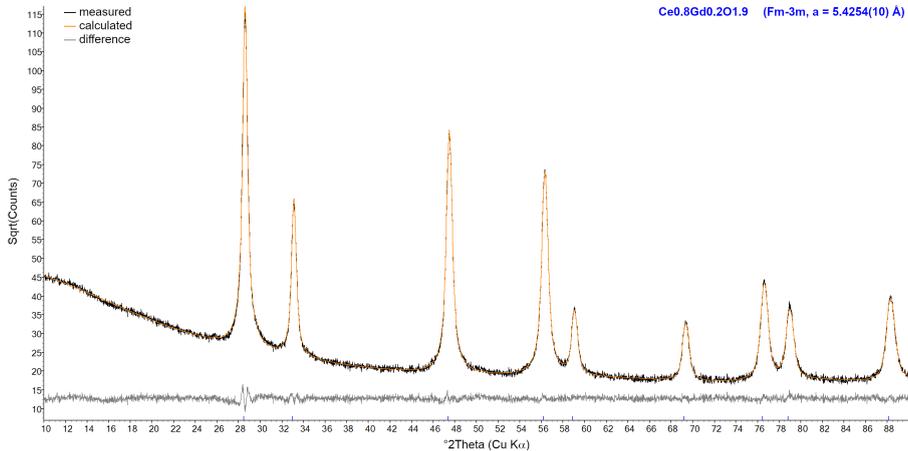
Tabelle 10.4: Parameter nach dem Sintern für CSO.

<b>CSO</b>	<b>Durchmesser [mm]</b>	<b>Gewicht [g]</b>	<b>Höhe [mm]</b>	<b>Volumen [<math>mm^3</math>]</b>	<b>Dichte [<math>g/cm^3</math>]</b>
1	19,48	3,58	3,86	1150,42	3,11
2	18,90	3,06	3,28	920,21	3,33
3	17,92	3,07	3,16	796,99	3,85
4	16,77	3,14	3,01	664,85	4,72
5	15,12	3,03	2,75	493,77	6,14
6	14,98	2,99	2,66	468,81	6,38
7	14,88	3,03	2,64	459,09	6,60

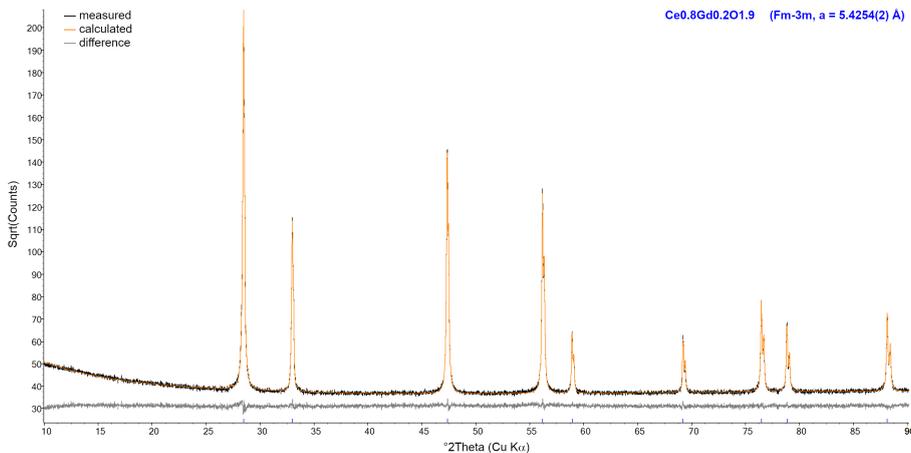
## 10.2 Auslagerung der Sauerstoff-Ionenleiter mit Verunreinigung

Zu den Messungen der chemische Stabilität mit H<sub>2</sub>S-Verunreinigung aus Kapitel 7.1.3.2 ab Seite 78 sind hier die restlichen Messungen zur Vollständigkeit abgedruckt.

### 10.2.1 CGO nach Auslagerung in der Gaszusammensetzung I



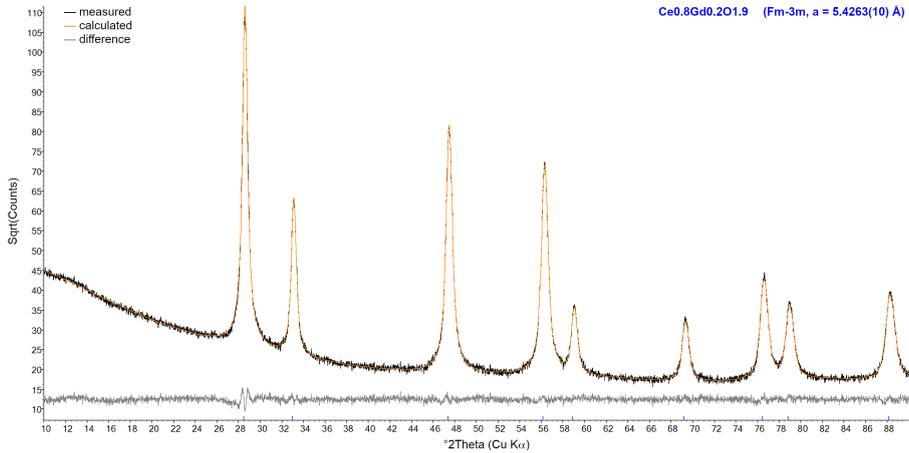
(a) 600 °C, Gerät: Diffraktometer D4 ENDEAVOR.



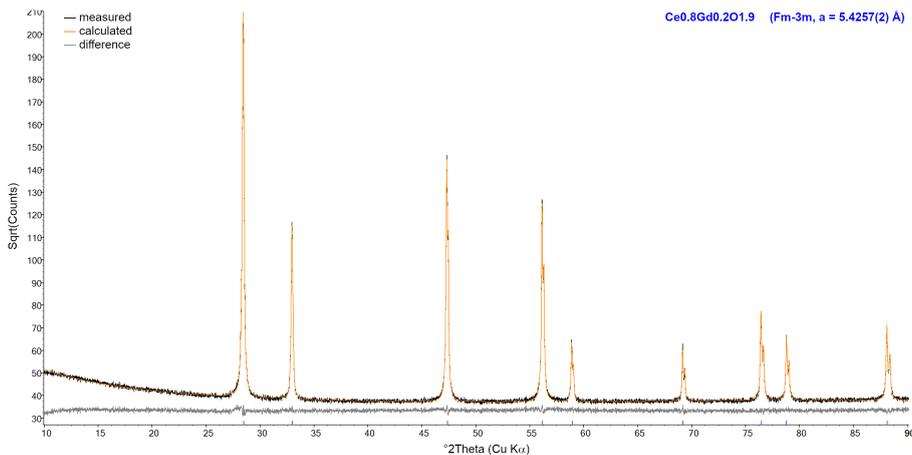
(b) 900 °C, Gerät: Diffraktometer EMPYREAN; Einstellungen: Zeit pro Schritt = 0,2s; Schrittweite = 0,013 °.

Abbildung 10.1: Gemessene Röntgenspektren von CGO nach Auslagerung in der Gaszusammensetzung Nummer I (21 mol% H<sub>2</sub>, 48 mol% CO, 31 mol% H<sub>2</sub>O) für 24 h. Es sind keine sichtbaren Verunreinigungen in diesen Beugungsbildern zu erkennen.

## 10.2.2 CGO nach Auslagerung in der Gaszusammensetzung II



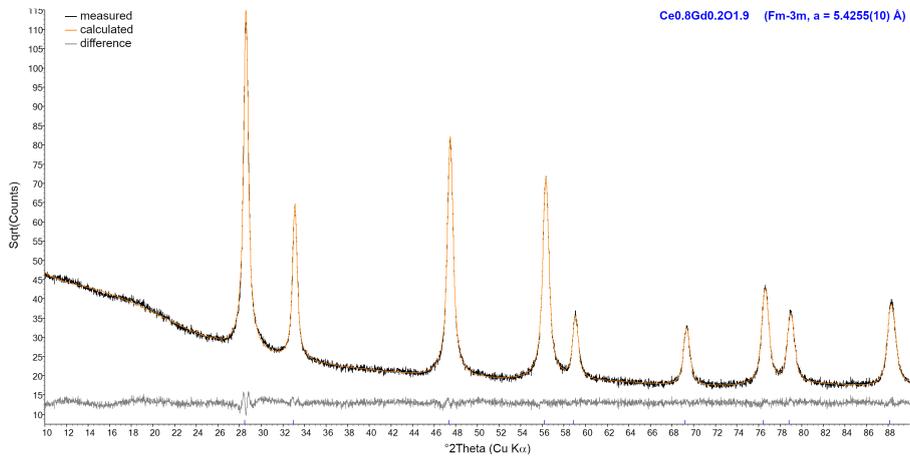
(a) 600 °C, Gerät: Diffraktometer D4 ENDEAVOR.



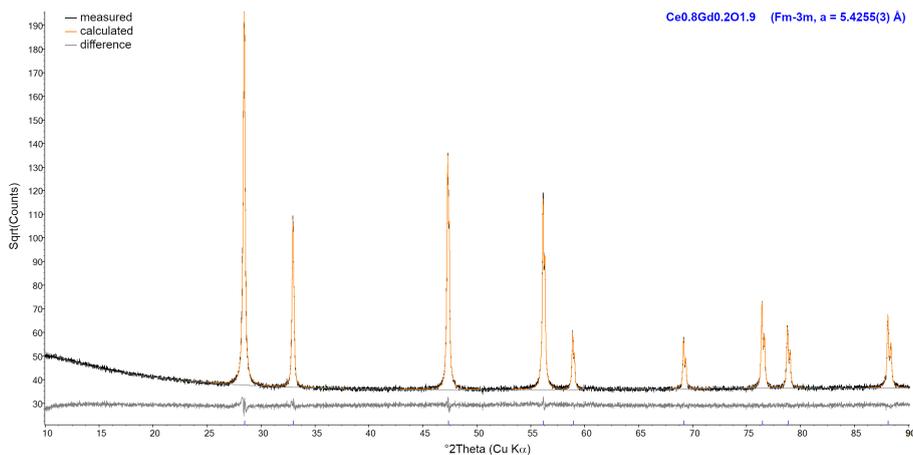
(b) 900 °C, Gerät: Diffraktometer EMPYREAN; Einstellungen: Zeit pro Schritt = 0,2 s; Schrittweite = 0,013 °.

Abbildung 10.2: Gemessene Röntgenspektren von CGO nach Auslagerung in der Gaszusammensetzung Nummer II (72 mol% H<sub>2</sub>, 24 mol% CO, 2 mol% CO<sub>2</sub>, 2 mol% H<sub>2</sub>O) für 24 h. Es sind keine sichtbaren Verunreinigungen in diesen Beugungsbildern zu erkennen.

## 10.2.3 CGO nach Auslagerung in der Gaszusammensetzung V



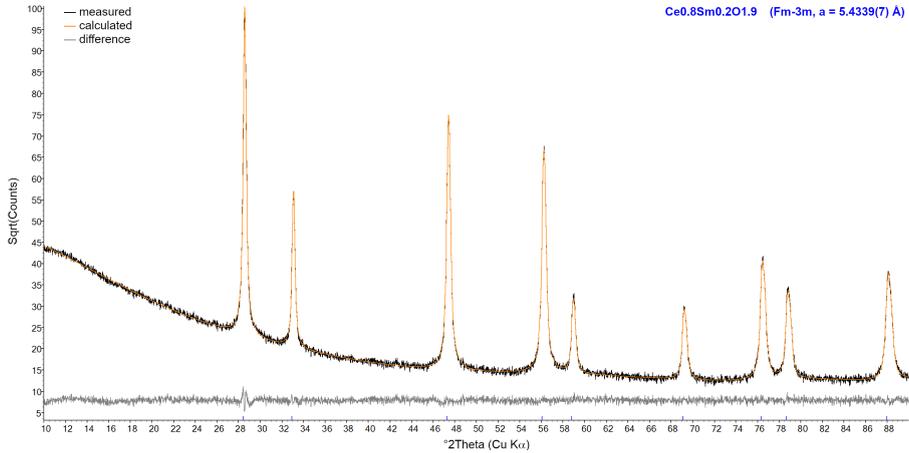
(a) 600 °C, Gerät: Diffraktometer D4 ENDEAVOR.



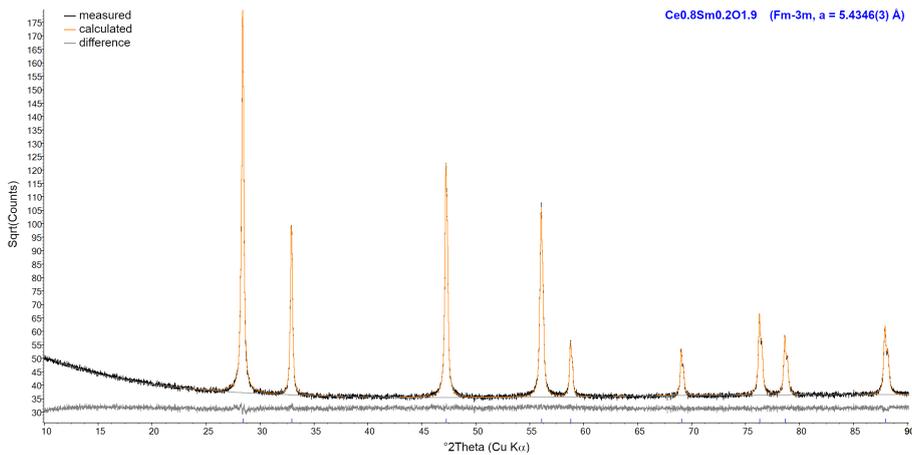
(b) 900 °C, Gerät: Diffraktometer EMPYREAN; Einstellungen: Zeit pro Schritt = 0,2 s; Schrittweite = 0,013 °.

Abbildung 10.3: Gemessene Röntgenspektren von CGO nach Auslagerung in der Gaszusammensetzung Nummer V (15 mol% H<sub>2</sub>, 34 mol% CO, 51 mol% H<sub>2</sub>O) für 24 h. Es sind keine sichtbaren Verunreinigungen in diesen Beugungsbildern zu erkennen.

## 10.2.4 CSO nach Auslagerung in der Gaszusammensetzung II



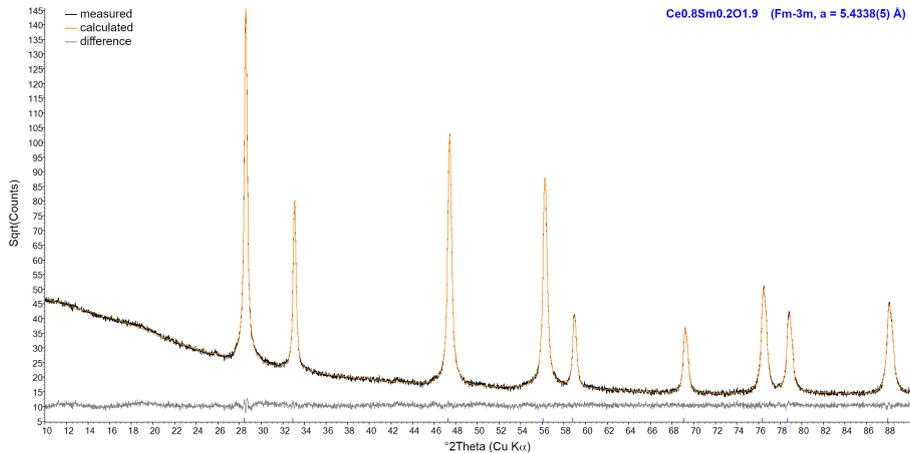
(a) 600 °C, Gerät: Diffraktometer D4 ENDEAVOR.



(b) 900 °C, Gerät: Diffraktometer EMPYREAN; Einstellungen: Zeit pro Schritt = 0,2 s; Schrittweite = 0,013 °.

Abbildung 10.4: Gemessene Röntgenspektren von CSO nach Auslagerung in der Gaszusammensetzung Nummer II (72 mol% H<sub>2</sub>, 24 mol% CO, 2 mol% CO<sub>2</sub>, 2 mol% H<sub>2</sub>O) für 24 h. Es sind keine sichtbaren Verunreinigungen in diesen Beugungsbildern zu erkennen.

## 10.2.5 CSO nach Auslagerung in der Gaszusammensetzung IV



(a) 600 °C, Gerät: Diffraktometer D4 ENDEAVOR.

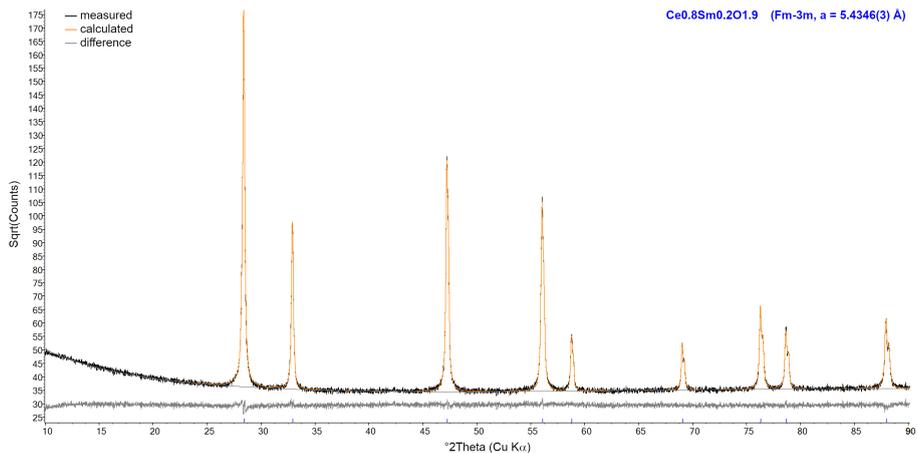
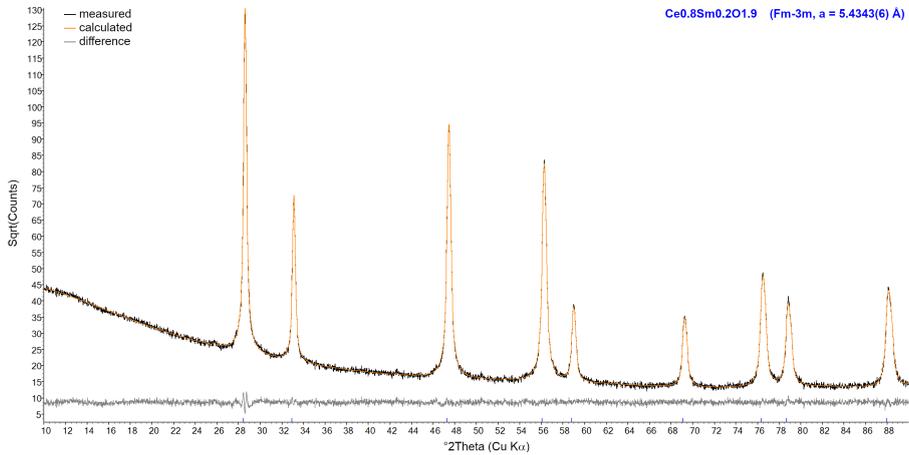
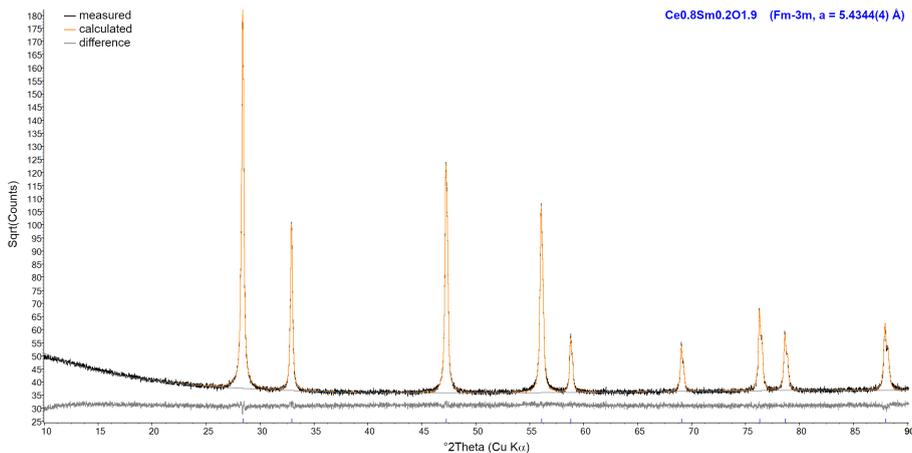
(b) 900 °C, Gerät: Diffraktometer EMPYREAN; Einstellungen: Zeit pro Schritt = 0,2 s; Schrittweite =  $0,013^\circ$ .

Abbildung 10.5: Gemessene Röntgenspektren von CSO nach Auslagerung in der Gaszusammensetzung Nummer IV (49 mol%  $\text{H}_2$ , 17 mol%  $\text{H}_2\text{O}$ , 34 mol%  $\text{CO}$ ) für 24 h. Es sind keine sichtbaren Verunreinigungen in diesen Beugungsbildern zu erkennen.

## 10.2.6 CSO nach Auslagerung in der Gaszusammensetzung V



(a) 600 °C, Gerät: Diffraktometer D4 ENDEAVOR.

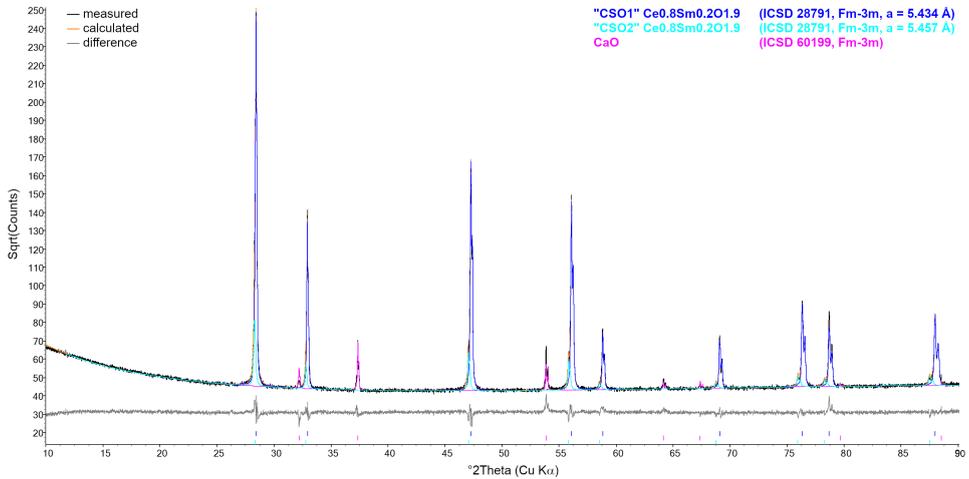


(b) 900 °C, Gerät: Diffraktometer EMPYREAN; Einstellungen: Zeit pro Schritt = 0,2 s; Schrittweite = 0,013 °.

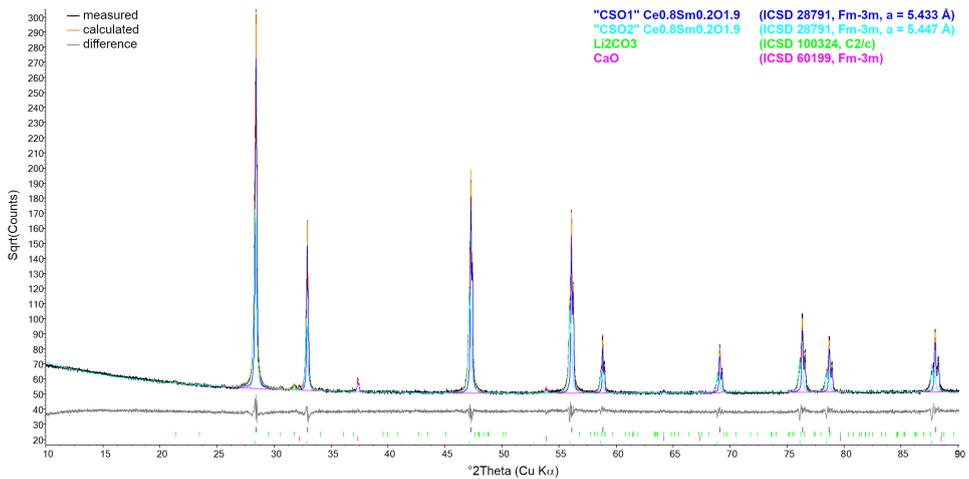
Abbildung 10.6: Gemessene Röntgenspektren von CSO nach Auslagerung in der Gaszusammensetzung Nummer V (15 mol% H<sub>2</sub>, 34 mol% CO, 51 mol% H<sub>2</sub>O) für 24 h. Es sind keine sichtbaren Verunreinigungen in diesen Beugungsbildern zu erkennen.

## 10.3 Auslagerung des infiltrierten Sauerstoff-Ionenleiter mit und ohne H<sub>2</sub>S

### Infiltriertes CSO in der Gasatmosphäre II mit H<sub>2</sub>S-Verunreinigung

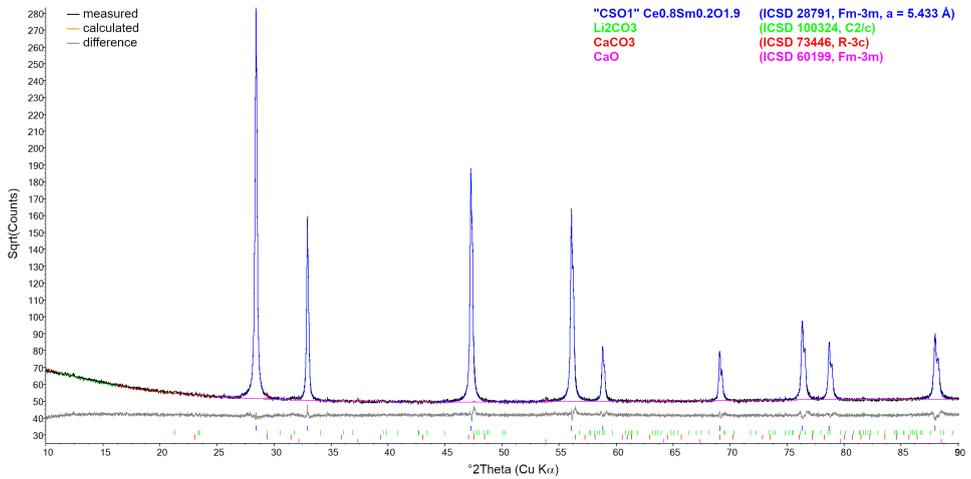


(a) 900 °C

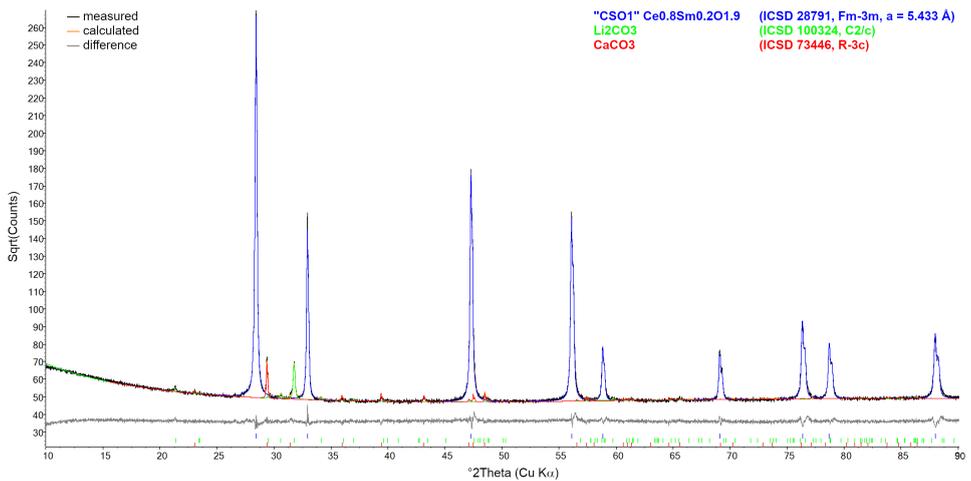


(b) 800 °C

Abbildung 10.7: Infiltriertes CSO mit 64 mol% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/36 mol% CaCO<sub>3</sub> und 200 ppm H<sub>2</sub>S-Verunreinigung: Bei Raumtemperatur gemessene Röntgenspektren für 900 °C und 800 °C der Gasatmosphäre II (72 mol% H<sub>2</sub>, 24 mol% CO, 2 mol% CO<sub>2</sub>, 2 mol% H<sub>2</sub>O). Gerät: Diffraktometer EMPYREAN; Einstellungen: Zeit pro Schritt = 0,4 s; Schrittweite = 0,013 °.



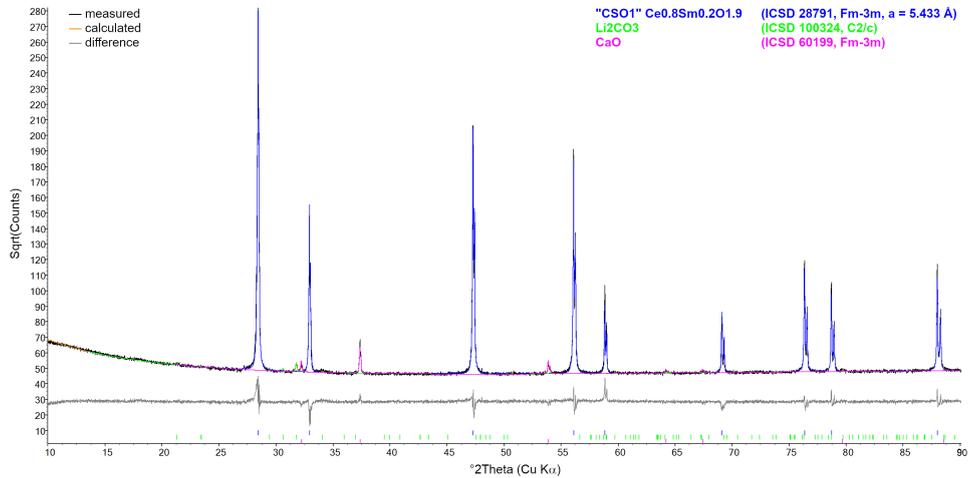
(a) 700 °C



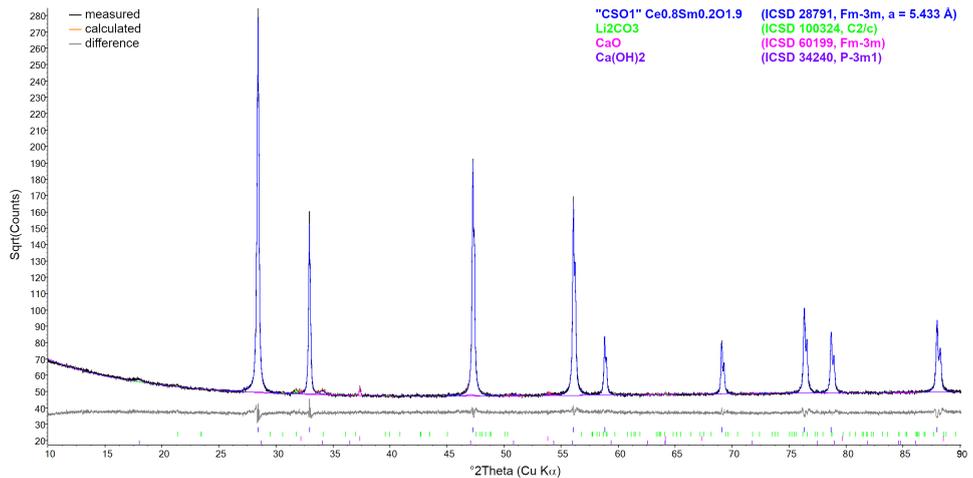
(b) 600 °C

Abbildung 10.8: Infiltriertes CSO mit 64 mol% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/36 mol% CaCO<sub>3</sub> und 200 ppm H<sub>2</sub>S-Verunreinigung: Bei Raumtemperatur gemessene Röntgenspektren für 700 °C und 600 °C der Gasatmosphäre II (72 mol% H<sub>2</sub>, 24 mol% CO, 2 mol% CO<sub>2</sub>, 2 mol% H<sub>2</sub>O). Gerät: Diffraktometer EMPYREAN; Einstellungen: Zeit pro Schritt = 0,4 s; Schrittweite = 0,013 °.

## Infiltriertes CSO in der Gasatmosphäre II ohne Verunreinigung

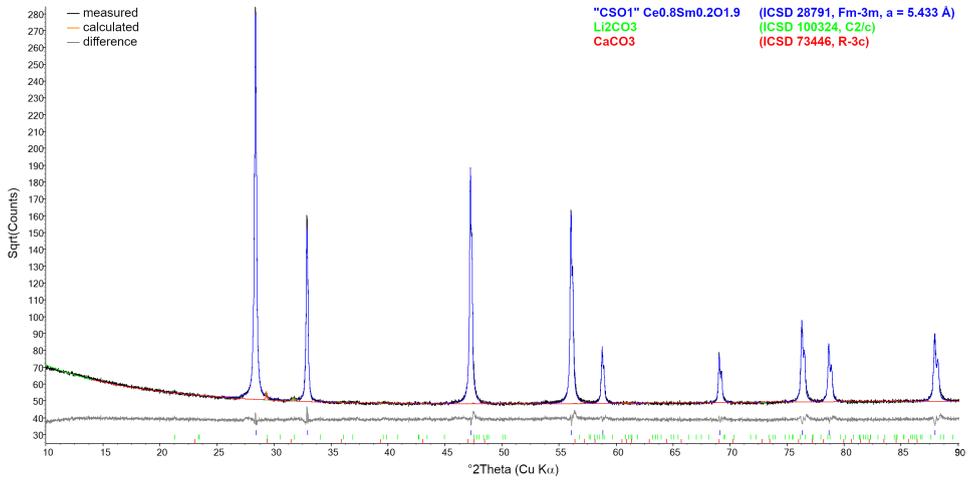


(a) 900 °C

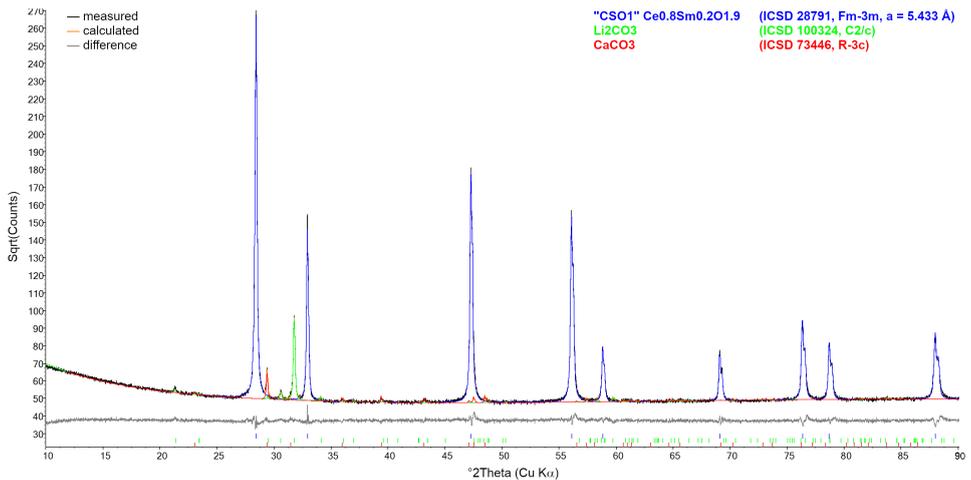


(b) 800 °C

Abbildung 10.9: Infiltriertes CSO mit 64 mol% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/36 mol% CaCO<sub>3</sub> ohne Verunreinigung; Bei Raumtemperatur gemessene Röntgenspektren für 900 °C und 800 °C der Gasatmosphäre II (72 mol% H<sub>2</sub>, 24 mol% CO, 2 mol% CO<sub>2</sub>, 2 mol% H<sub>2</sub>O). Gerät: Diffraktometer EM-PYREAN; Einstellungen: Zeit pro Schritt = 0,4 s; Schrittweite = 0,013 °.

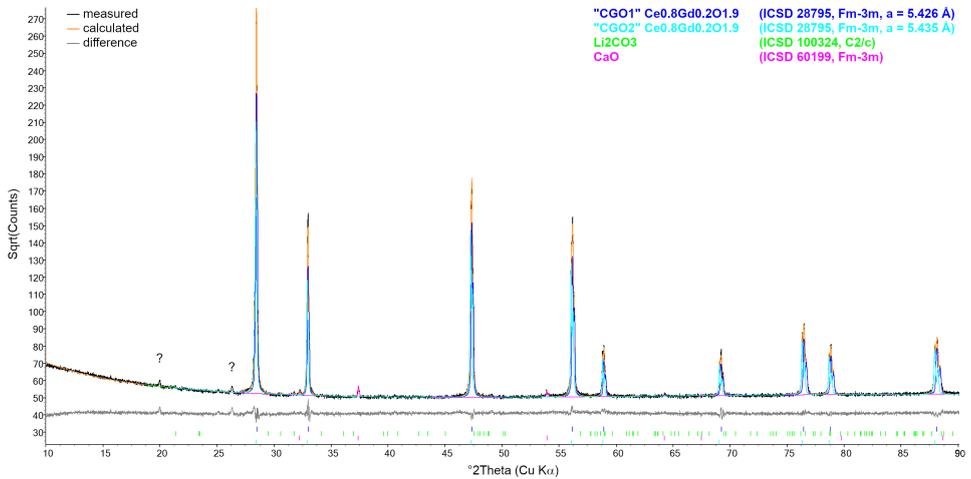


(a) 700 °C

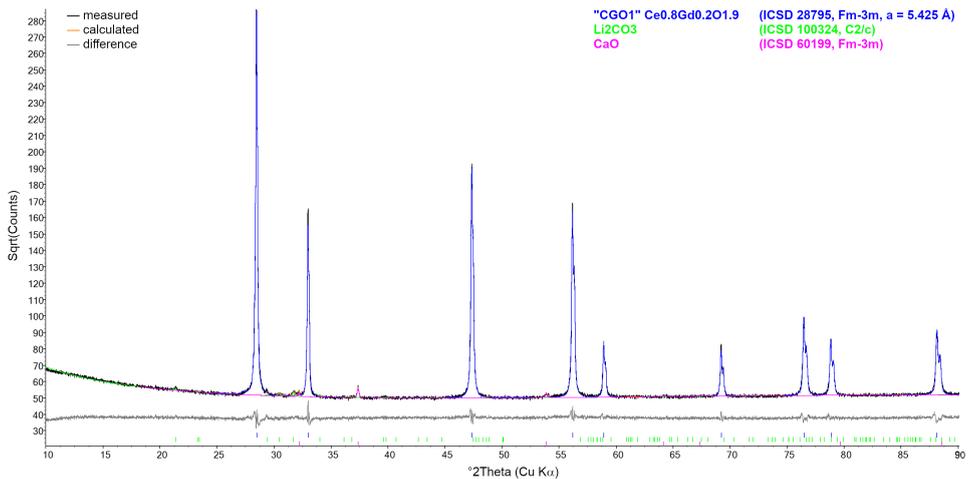


(b) 600 °C

Abbildung 10.10: Infiltriertes CSO mit 64 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ /36 mol%  $\text{CaCO}_3$  ohne Verunreinigung: Bei Raumtemperatur gemessene Röntgenspektren für 700 °C und 600 °C der Gasatmosphäre II (72 mol%  $\text{H}_2$ , 24 mol%  $\text{CO}$ , 2 mol%  $\text{CO}_2$ , 2 mol%  $\text{H}_2\text{O}$ ). Gerät: Diffraktometer EMPYREAN; Einstellungen: Zeit pro Schritt = 0,4 s; Schrittweite = 0,013 °.

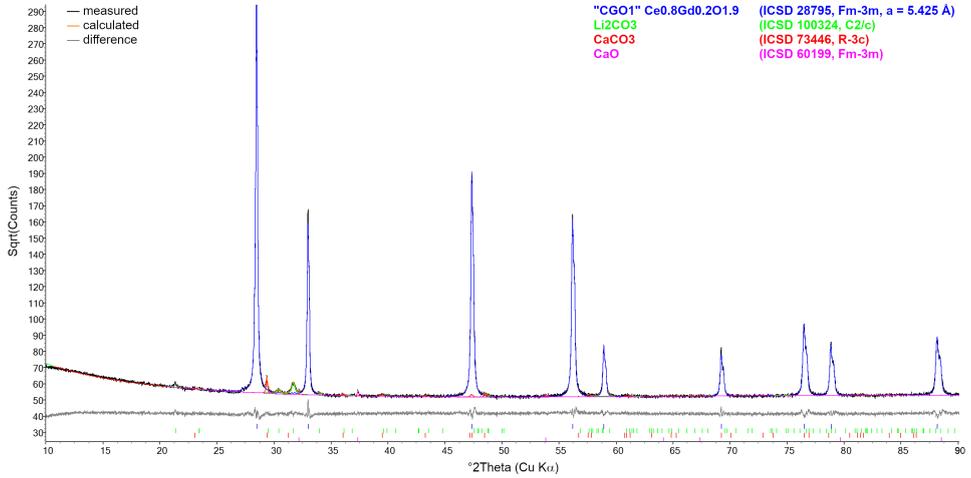
Infiltriertes CGO in der Gasatmosphäre IV mit H<sub>2</sub>S-Verunreinigung

(a) 900 °C

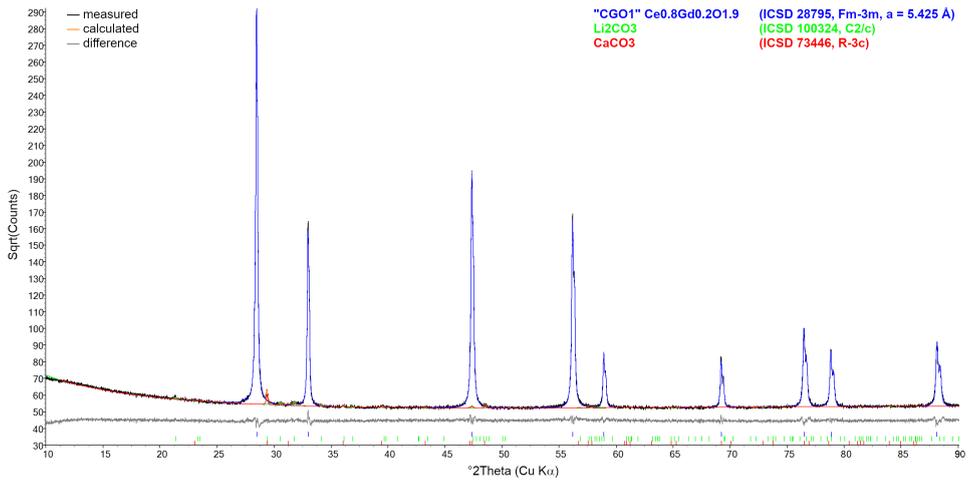


(b) 800 °C

Abbildung 10.11: Infiltriertes CGO mit 64 mol% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/36 mol% CaCO<sub>3</sub> und 200 ppm H<sub>2</sub>S-Verunreinigung: Bei Raumtemperatur gemessene Röntgenspektren für 900 °C und 800 °C der Gasatmosphäre IV (49 mol% H<sub>2</sub>, 17 mol% H<sub>2</sub>O, 34 mol% CO). Gerät: Diffraktometer EMPYREAN; Einstellung: Zeit pro Schritt = 0,4 s; Schrittweite = 0,013 °.



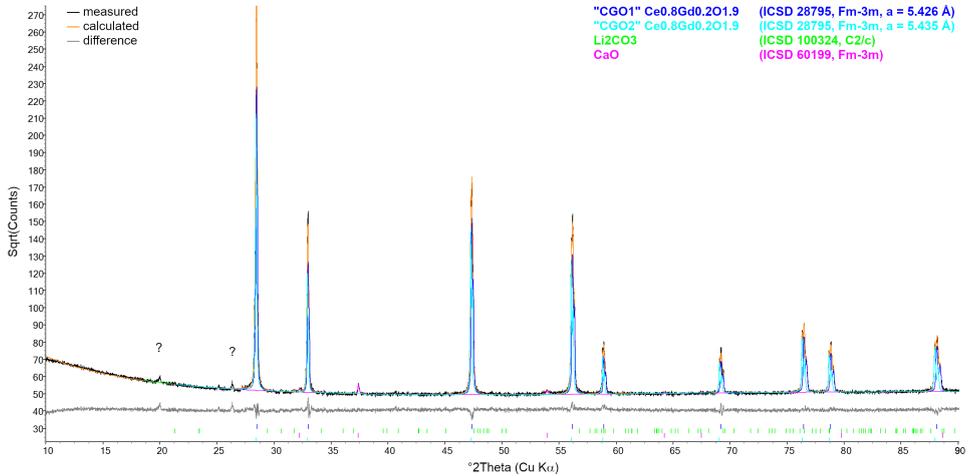
(a) 700 °C



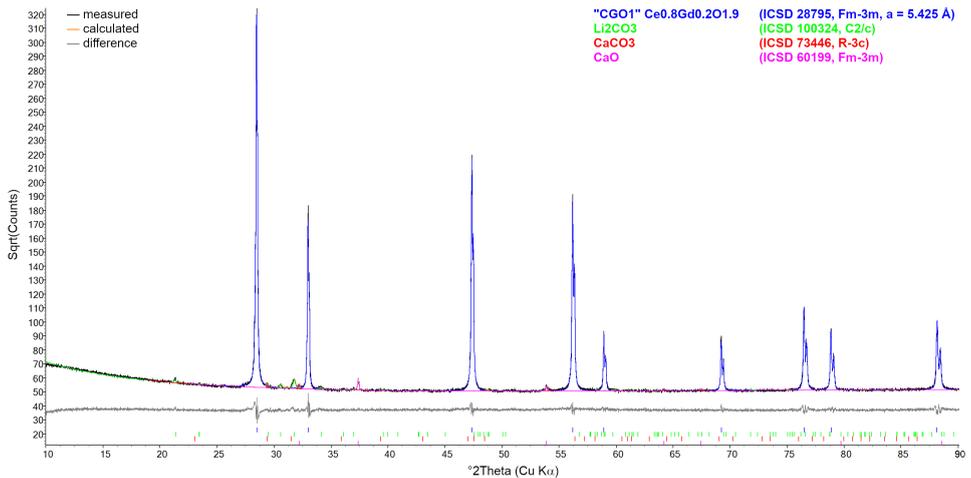
(b) 600 °C

Abbildung 10.12: Infiltriertes CGO mit 64 mol% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/36 mol% CaCO<sub>3</sub> und 200 ppm H<sub>2</sub>S-Verunreinigung: Bei Raumtemperatur gemessene Röntgenspektren für 700 °C und 600 °C der Gasatmosphäre IV (49 mol% H<sub>2</sub>, 17 mol% H<sub>2</sub>O, 34 mol% CO). Gerät: Diffraktometer EMPYREAN; Einstellungen: Zeit pro Schritt = 0,4 s; Schrittweite = 0,013 °.

## Infiltriertes CGO in der Gasatmosphäre IV ohne Verunreinigung

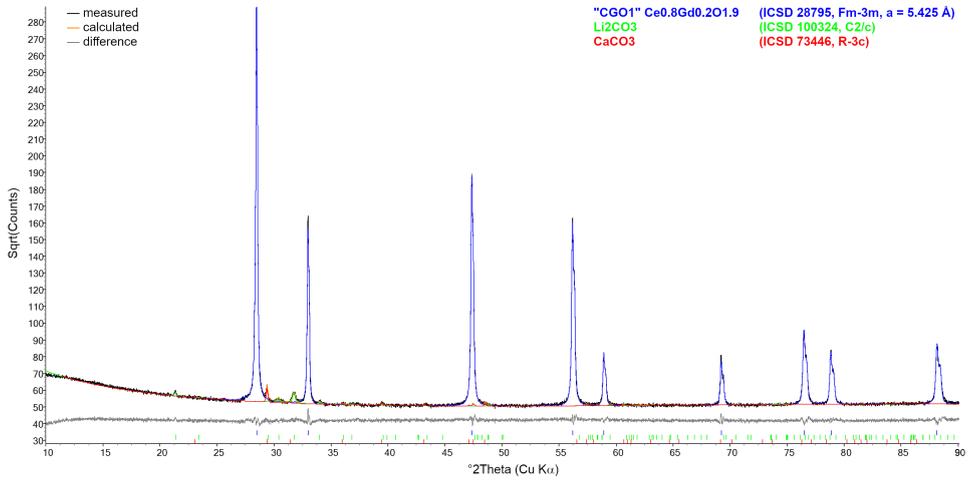


(a) 900 °C

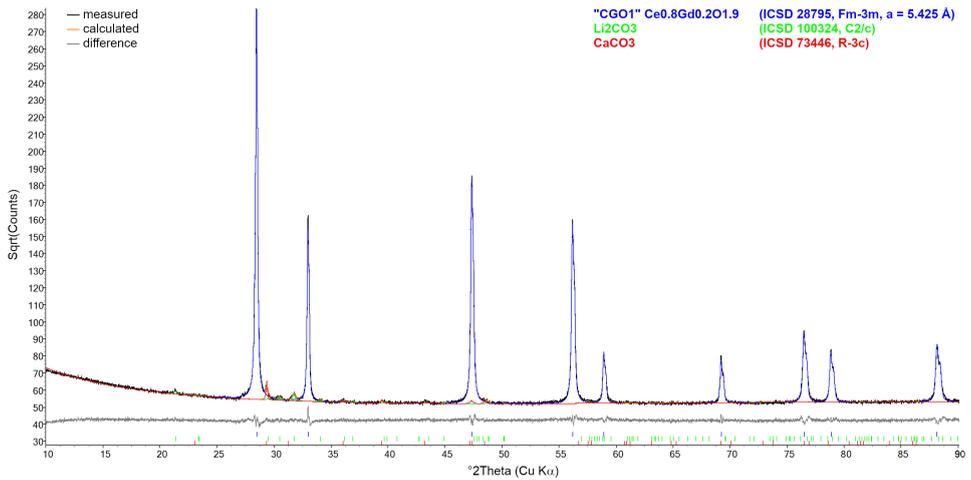


(b) 800 °C

Abbildung 10.13: Infiltriertes CGO mit 64 mol% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/36 mol% CaCO<sub>3</sub> ohne Verunreinigung: Bei Raumtemperatur gemessene Röntgenspektren für 900 °C und 800 °C der Gasatmosphäre IV (49 mol% H<sub>2</sub>, 17 mol% H<sub>2</sub>O, 34 mol% CO). Gerät: Diffraktometer EMPYRE-AN; Einstellungen: Zeit pro Schritt = 0,4 s; Schrittweite = 0,013 °.

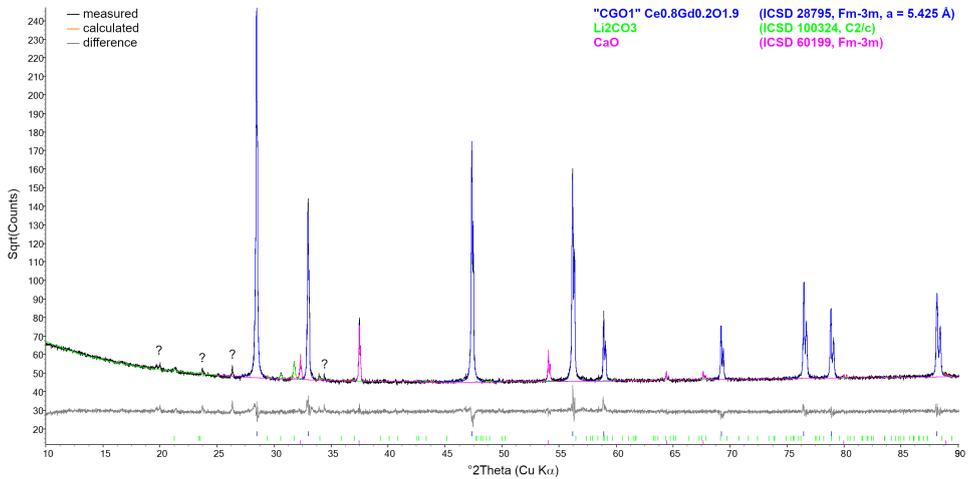


(a) 700 °C

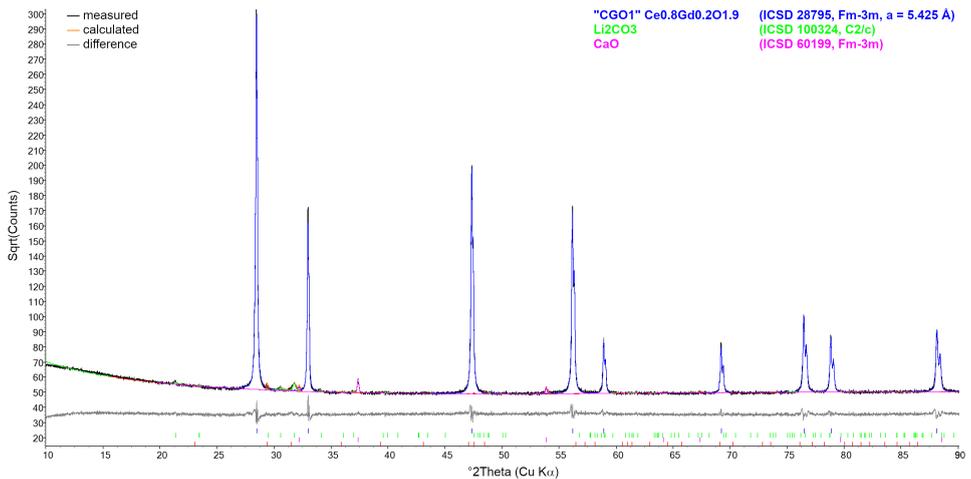


(b) 600 °C

Abbildung 10.14: Infiltriertes CGO mit 64 mol% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/36 mol% CaCO<sub>3</sub> ohne Verunreinigung: Bei Raumtemperatur gemessene Röntgenspektren für 700 °C und 600 °C der Gasatmosphäre IV (49 mol% H<sub>2</sub>, 17 mol% H<sub>2</sub>O, 34 mol% CO). Gerät: Diffraktometer EMPYRE-AN; Einstellungen: Zeit pro Schritt = 0,4 s; Schrittweite = 0,013 °.

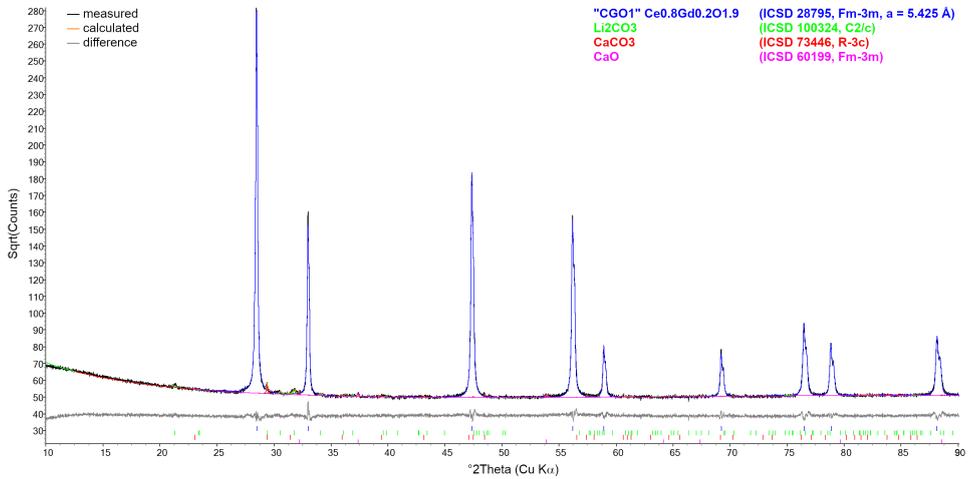
Infiltriertes CGO in der Gasatmosphäre II mit H<sub>2</sub>S-Verunreinigung

(a) 900 °C

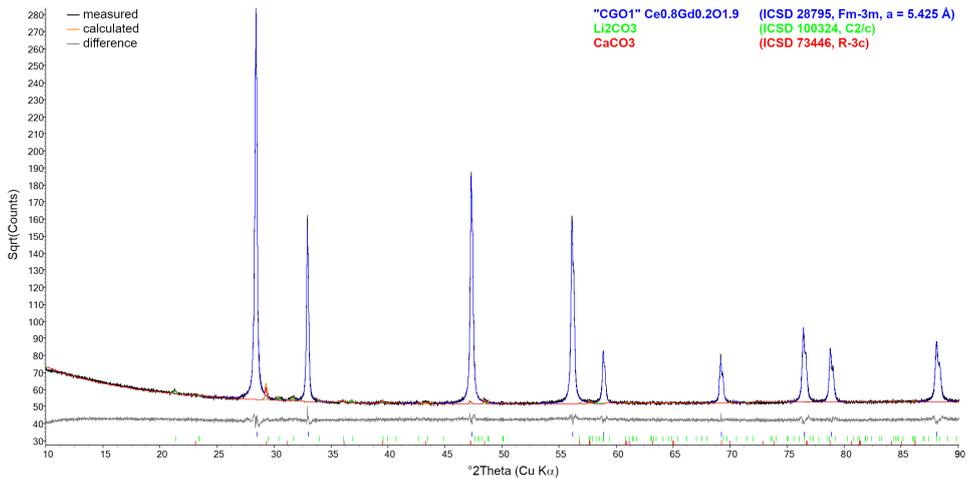


(b) 800 °C

Abbildung 10.15: Infiltriertes CGO mit 64 mol% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/36 mol% CaCO<sub>3</sub> und 200 ppm H<sub>2</sub>S-Verunreinigung: Bei Raumtemperatur gemessene Röntgenspektren für 900 °C und 800 °C der Gasatmosphäre II (72 mol% H<sub>2</sub>, 24 mol% CO, 2 mol% CO<sub>2</sub>, 2 mol% H<sub>2</sub>O). Gerät: Diffraktometer EMPYREAN; Einstellungen: Zeit pro Schritt = 0,4 s; Schrittweite = 0,013 °.



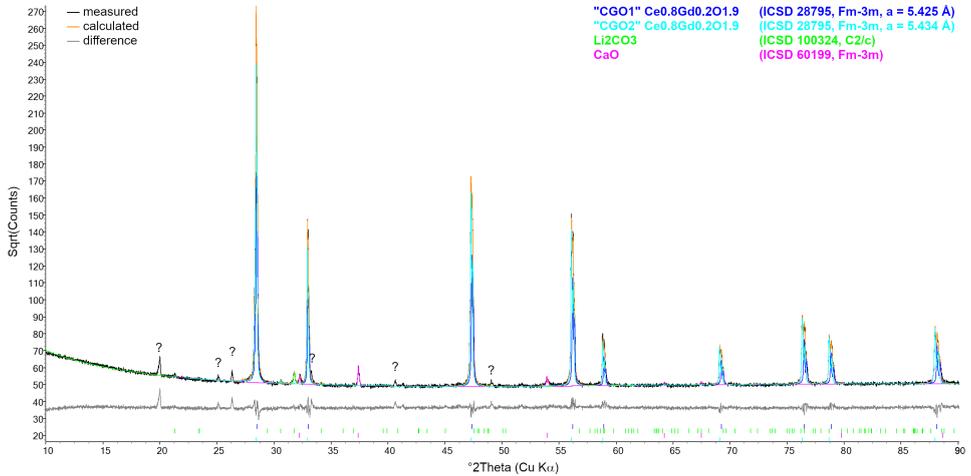
(a) 700 °C



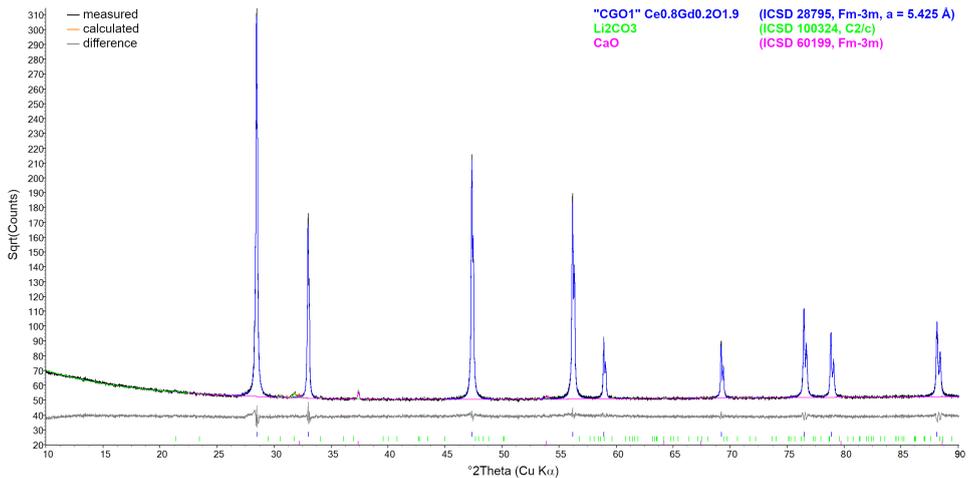
(b) 600 °C

Abbildung 10.16: Infiltriertes CGO mit 64 mol% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/36 mol% CaCO<sub>3</sub> und 200 ppm H<sub>2</sub>S-Verunreinigung: Bei Raumtemperatur gemessene Röntgenspektren für 700 °C und 600 °C der Gasatmosphäre II (72 mol% H<sub>2</sub>, 24 mol% CO, 2 mol% CO<sub>2</sub>, 2 mol% H<sub>2</sub>O). Gerät: Diffraktometer EMPYREAN; Einstellungen: Zeit pro Schritt = 0,4 s; Schrittweite = 0,013 °.

## Infiltriertes CGO in der Gasatmosphäre II ohne Verunreinigung

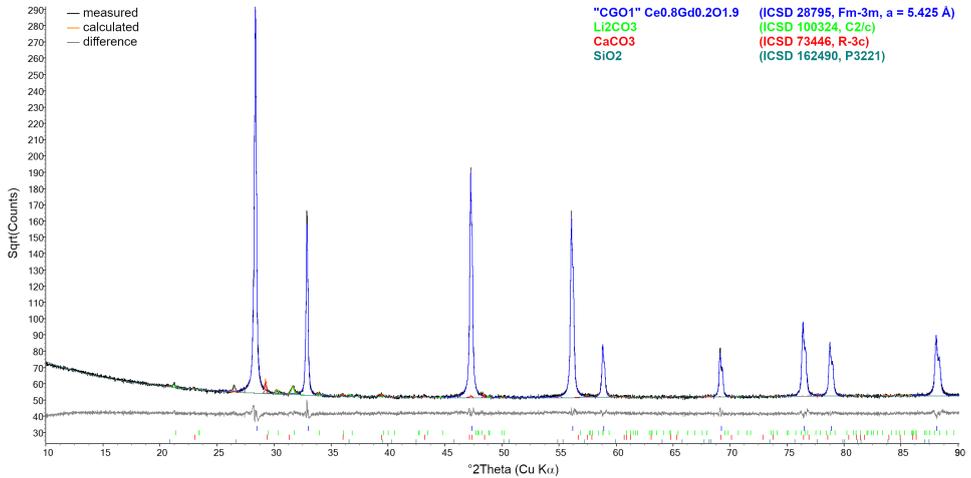


(a) 900 °C

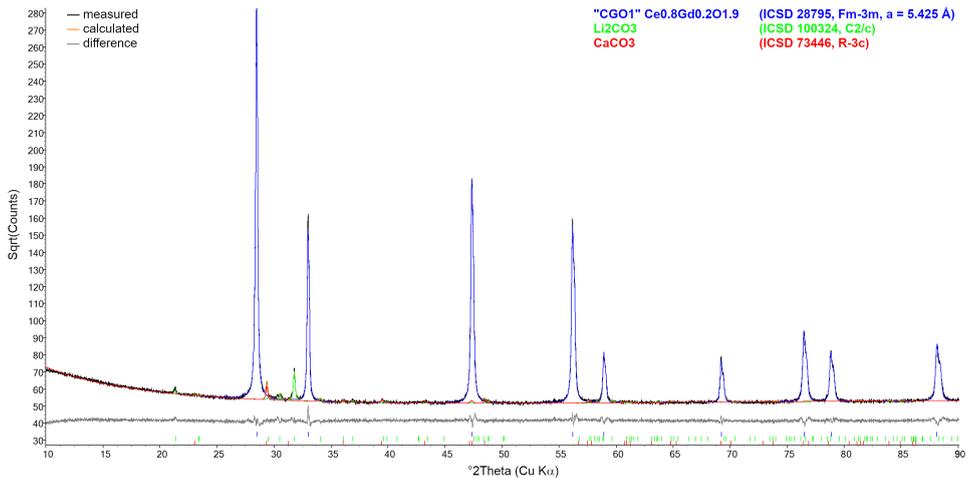


(b) 800 °C

Abbildung 10.17: Infiltriertes CGO mit 64 mol% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/36 mol% CaCO<sub>3</sub> ohne Verunreinigung: Bei Raumtemperatur gemessene Röntgenspektren für 900 °C und 800 °C der Gasatmosphäre II (72 mol% H<sub>2</sub>, 24 mol% CO, 2 mol% CO<sub>2</sub>, 2 mol% H<sub>2</sub>O). Gerät: Diffraktometer EMPYREAN; Einstellungen: Zeit pro Schritt = 0,4 s; Schrittweite = 0,013 °.



(a) 700 °C



(b) 600 °C

Abbildung 10.18: Infiltriertes CGO mit 64 mol% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/36 mol% CaCO<sub>3</sub> ohne Verunreinigung: Bei Raumtemperatur gemessene Röntgenspektren für 700 °C und 600 °C der Gasatmosphäre II (72 mol% H<sub>2</sub>, 24 mol% CO, 2 mol% CO<sub>2</sub>, 2 mol% H<sub>2</sub>O). Gerät: Diffraktometer EMPYREAN; Einstellungen: Zeit pro Schritt = 0,4 s; Schrittweite = 0,013 °.

## 10.4 EDX-Punktanalysen und -Elementverteilungen zur Porositätsbestimmung

BSE, EHT = 15 kV

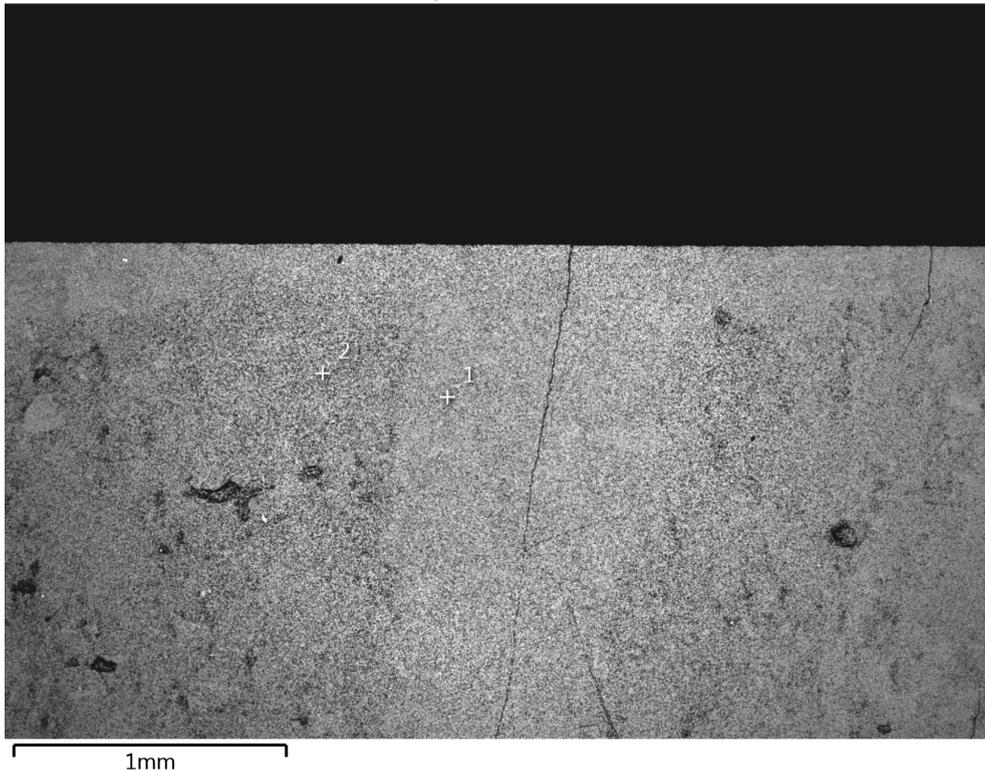
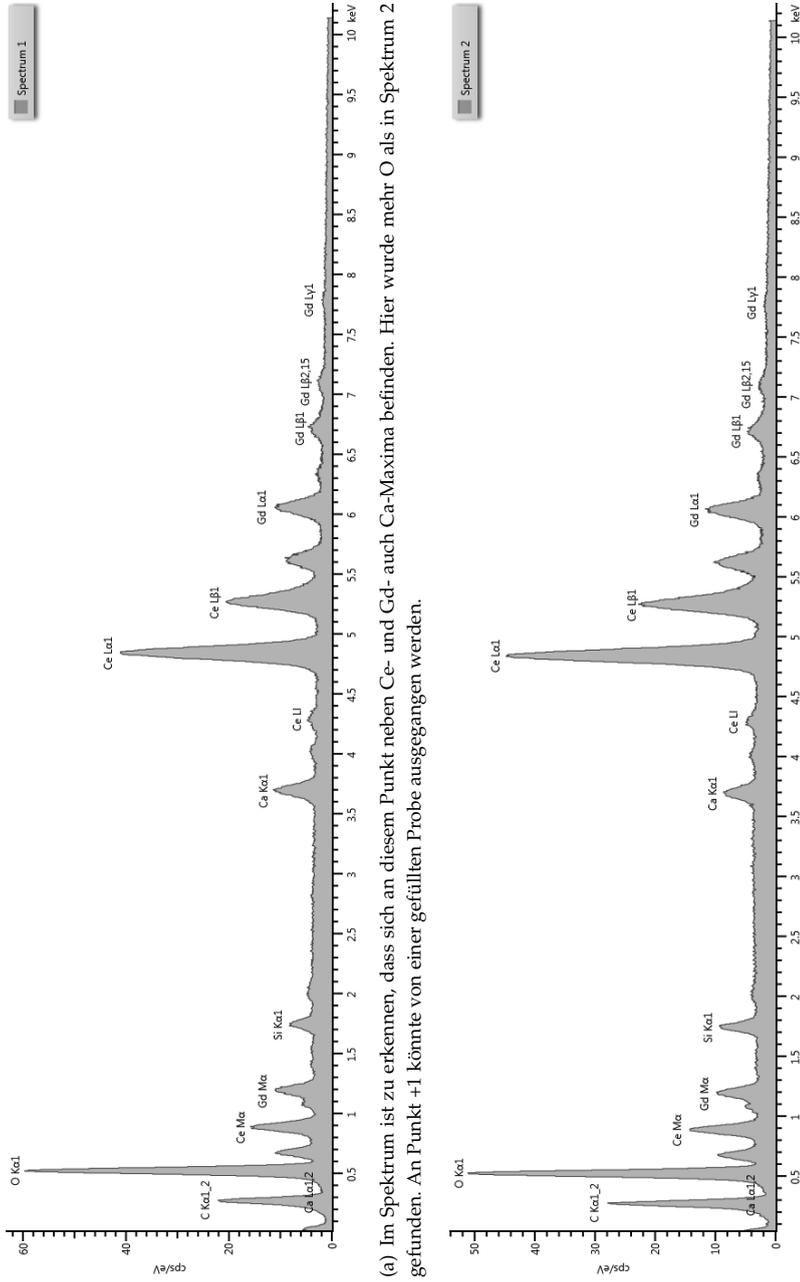


Abbildung 10.19: REM-Bild der Probenmitte einer CGO-Probe (C1): Es sind zwei Markierungen (+1 und +2) zu erkennen. An diesen Punkten wurden EDX-Punktanalysen durchgeführt. Die entsprechenden Spektren sind in der nächsten Abbildung 10.20 zu sehen.



(a) Im Spektrum ist zu erkennen, dass sich an diesem Punkt neben Ce- und Gd- auch Ca-Maxima befinden. Hier wurde mehr O als in Spektrum 2 gefunden. An Punkt +1 könnte von einer gefüllten Probe ausgegangen werden.

(b) Im Spektrum sind auch Ce-, Sm- und Ca-Maxima vorzufinden. Hier wurde mehr C als im Spektrum 1 ermittelt. Somit könnte an diesem Punkt der Probe auch davon ausgegangen werden, dass diese gefüllt ist.

Abbildung 10.20: EDX-Punktanalysen für die Probe C1 (Sinter Temperatur 1000 °C): Das Spektrum 1 (a) gehört zu der +1 Markierung in Abbildung 7.57 und das Spektrum 2 zu der +2 Markierung.

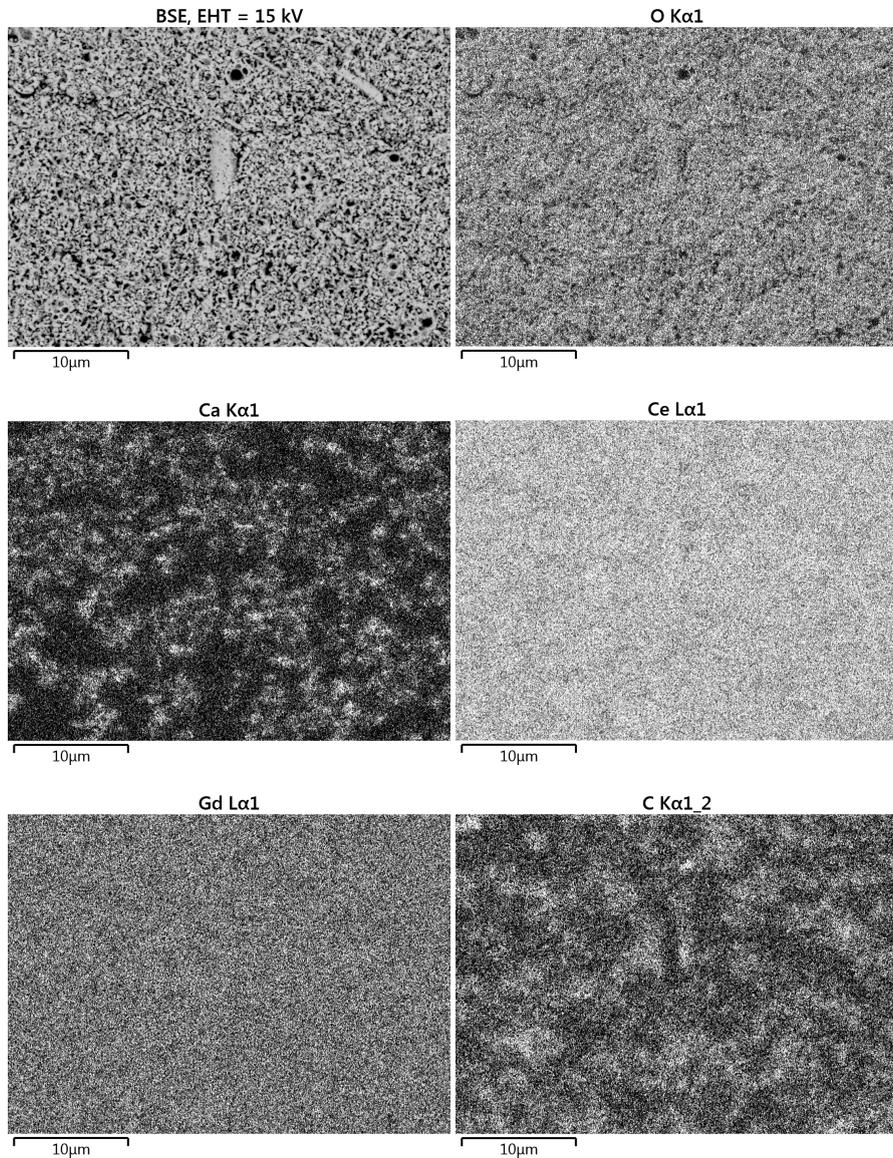


Abbildung 10.21: EDX-Elementverteilungsbilder der Mitte des infiltrierten CGO (C2) für die Elemente O, Ca, Ce und Gd.

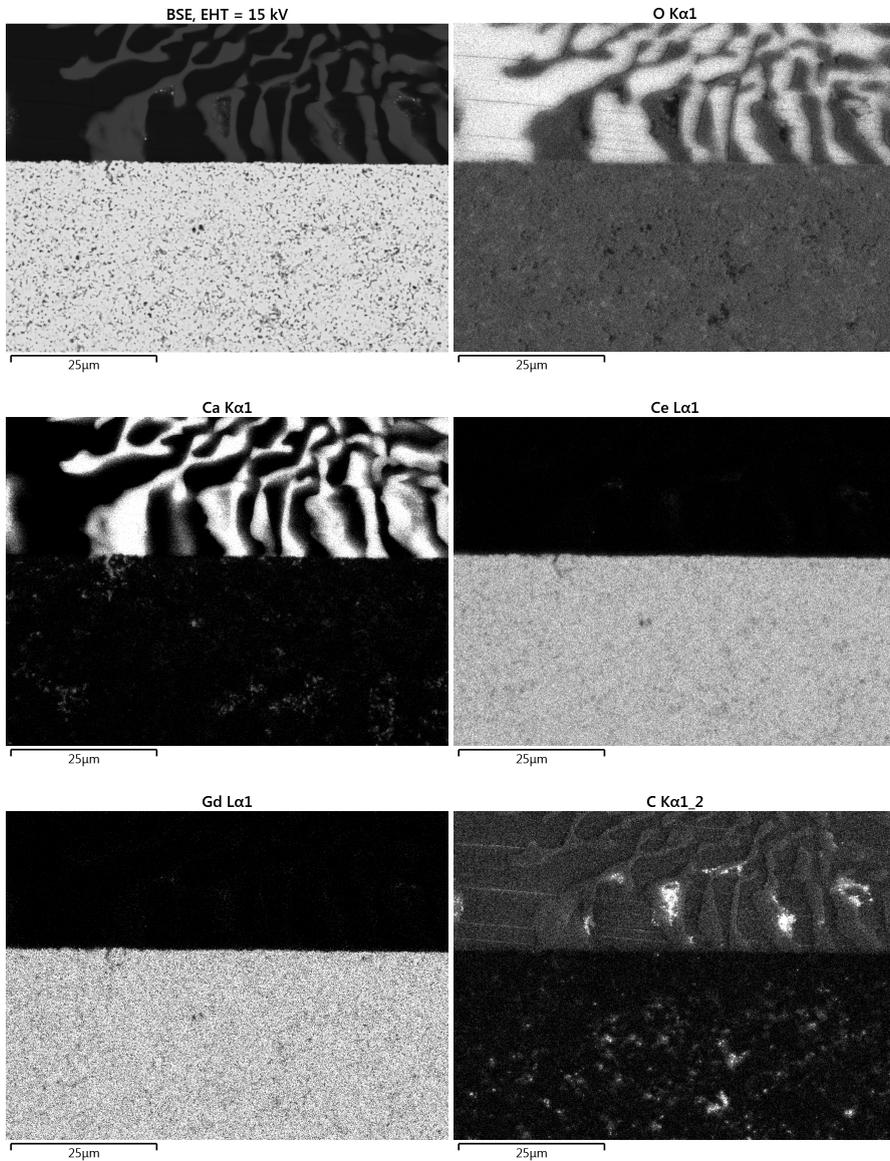


Abbildung 10.22: Vergrößerte EDX-Elementverteilungsbilder vom Rand des infiltrierten CGO (C4) für die Elemente O, Ca, Ce und Gd.

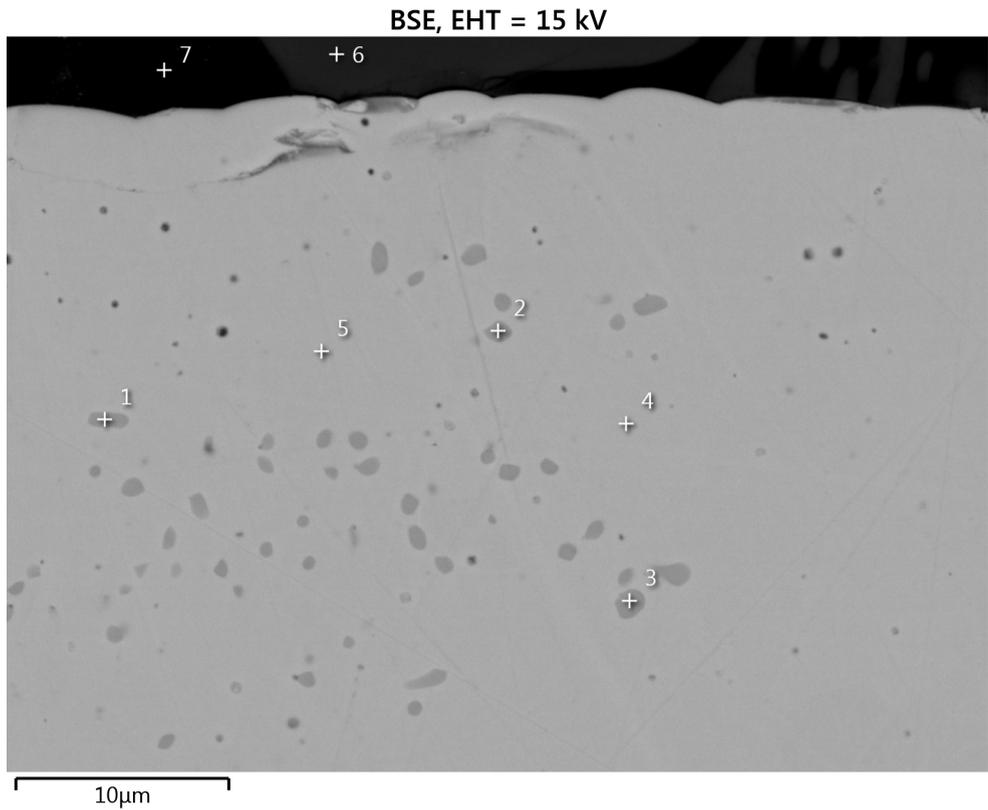
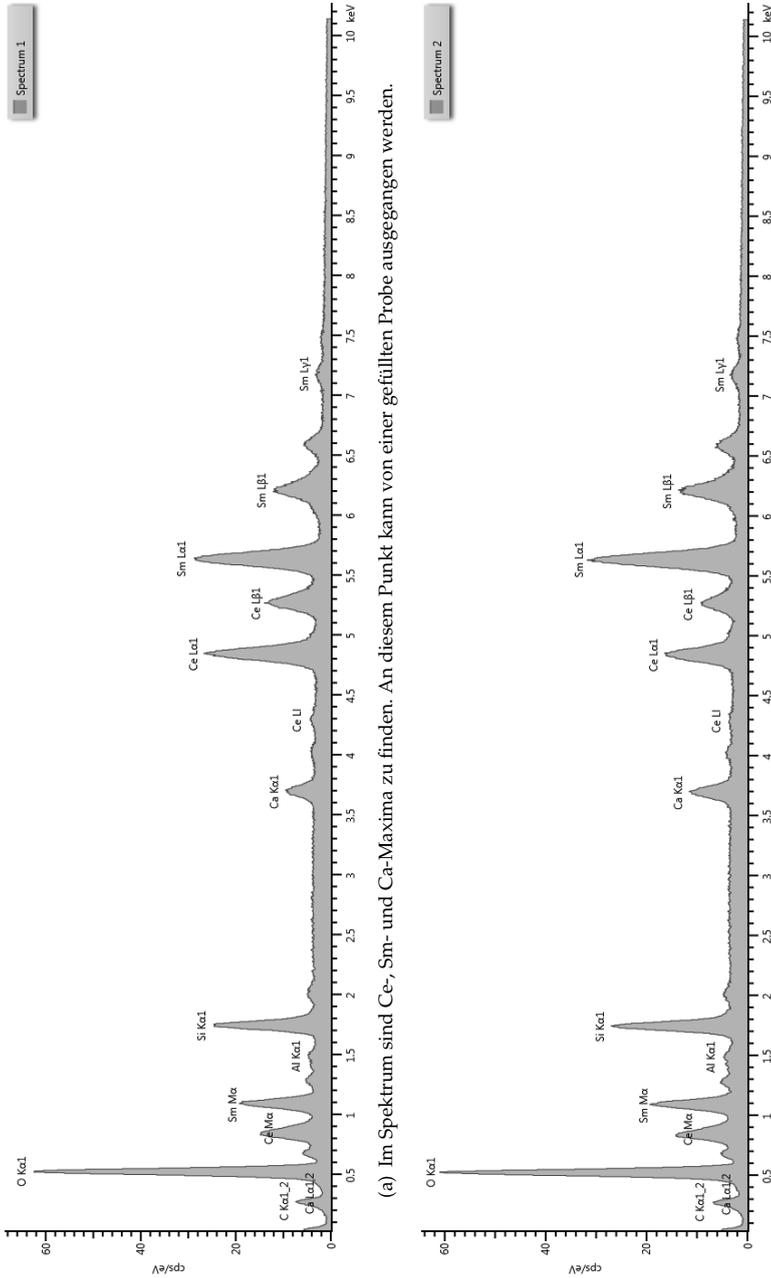


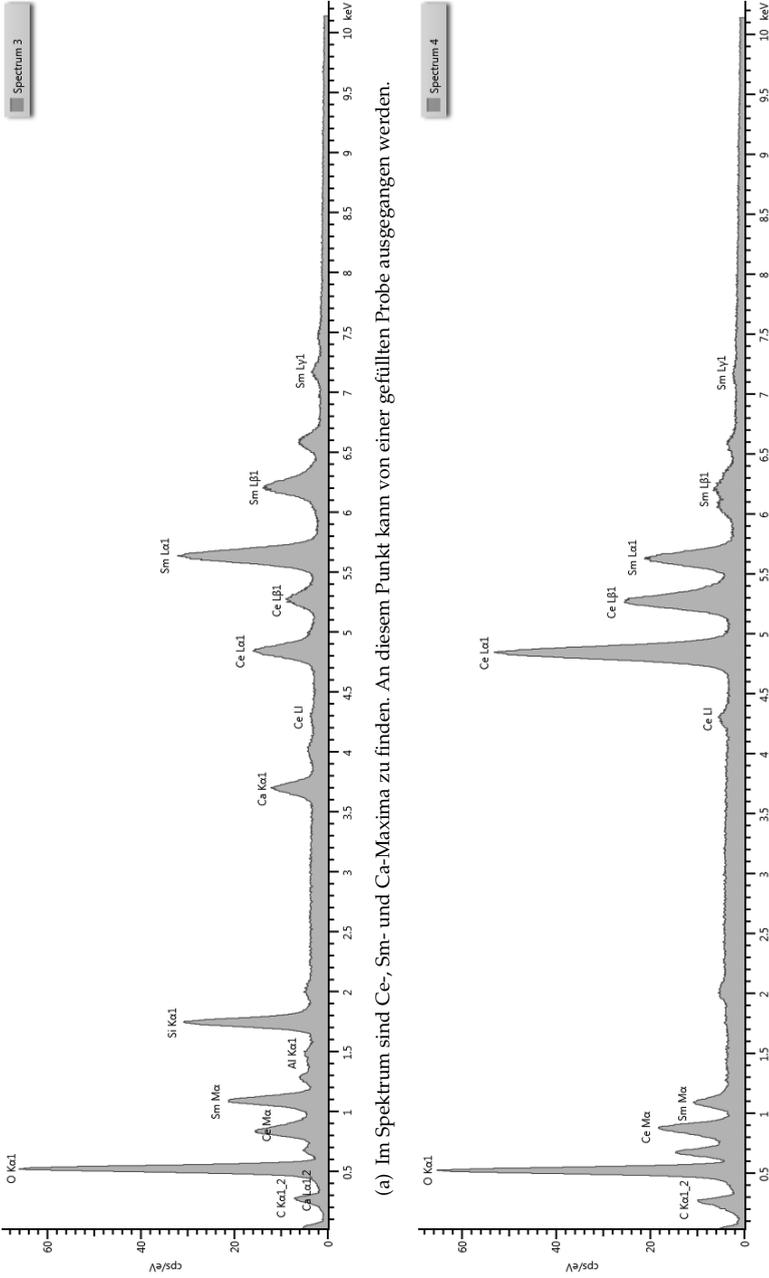
Abbildung 10.23: REM-Bild von der oberen Seite der CSO-Probe S7: Es sind sieben Markierungen (+1 bis +7) zu erkennen. An diesen Punkten wurden EDX-Punktanalysen durchgeführt. Die entsprechenden Spektren sind in den nächsten Abbildungen 10.24 bis 10.27 zu sehen.



(a) Im Spektrum sind Ce-, Sm- und Ca-Maxima zu finden. An diesem Punkt kann von einer gefüllten Probe ausgegangen werden.

(b) Im Spektrum sind Ce-, Sm- und Ca-Maxima zu finden. An diesem Punkt kann von einer gefüllten Probe ausgegangen werden.

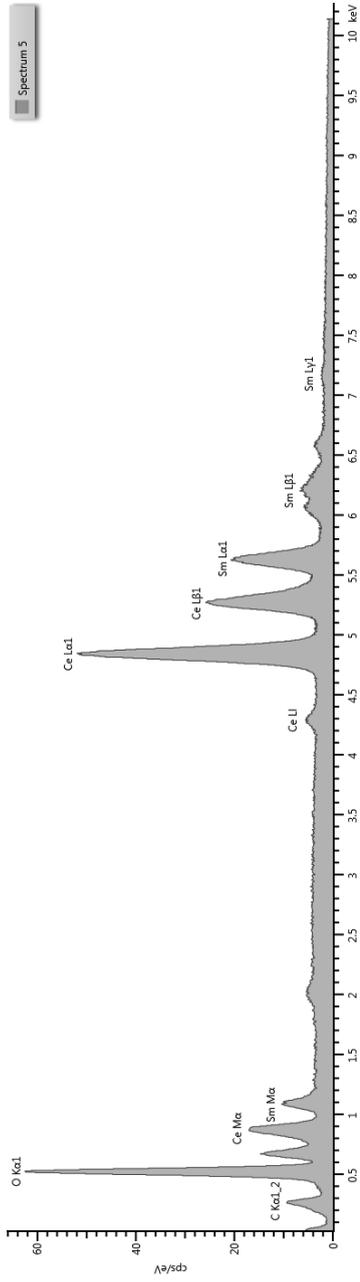
Abbildung 10.24: EDX-Punktanalysen für die Probe S7 (obere Seite, Sintertemperatur 1600 °C): Das Spektrum 1 (a) gehört zu der +1 Markierung in Abbildung 10.23 und das Spektrum 2 zu der +2 Markierung.



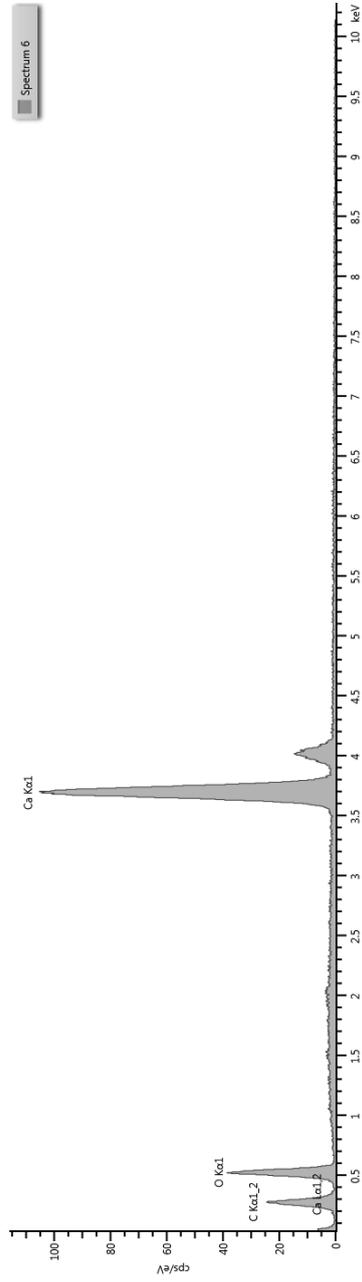
(a) Im Spektrum sind Ce-, Sm- und Ca-Maxima zu finden. An diesem Punkt kann von einer gefüllten Probe ausgegangen werden.

(b) Im Spektrum sind nur Ce- und Sm-Maxima vorzufinden. Es ist kein Ca-Maximum zu erkennen. An diesem Punkt bzw. in diesem Bereich ist vermutlich nur CSO vorhanden.

Abbildung 10.25: EDX-Punktanalysen für die Probe S7 (obere Seite, Sinter Temperatur 1600 °C): Das Spektrum 3 (a) gehört zu der +3 Markierung in Abbildung 10.23 und das Spektrum 4 zu der +4 Markierung.



(a) Im Spektrum sind nur Ce- und Sm-Maxima vorzufinden. Es ist kein Ca-Maximum zu erkennen. An diesem Punkt bzw. in diesem Bereich ist vermutlich nur CSO vorhanden.



(b) Hier ist hauptsächlich nur ein sehr aussagekräftiges Ca-Maximum vorzufinden. Dieser Punkt ist außerhalb der Keramik. Dort hatten sich Reste der Infiltration abgelagert.

Abbildung 10.26: EDX-Punktanalysen für die Probe S7 (obere Seite, Sinter Temperatur 1600 °C): Das Spectrum 5 (a) gehört zu der +5 Markierung in Abbildung 10.23 und das Spectrum 6 zu der +6 Markierung.

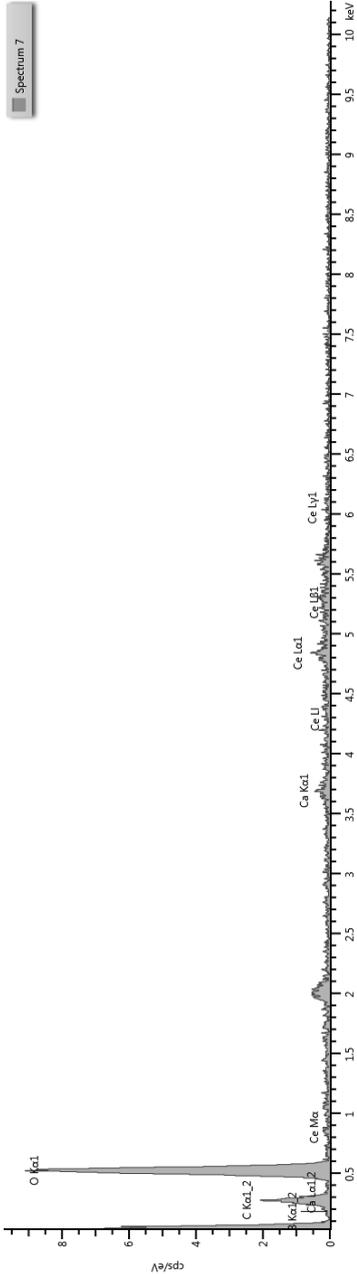


Abbildung 10.27: EDX-Punktanalysen für die Probe S7 (obere Seite, Sinter Temperatur 1600 °C): Dieses Spectrum 7 gehört zu der +7 Markierung in Abbildung 10.23. Im Spectrum ist hauptsächlich O vorzufinden. Das große ganz linke Maximum könnte auf ein sehr schwer messbares Li-Maximum hinweisen. Auch dieser Punkt ist außerhalb der Keramik. Dort hatten sich Reste der Infiltration abgelagert.

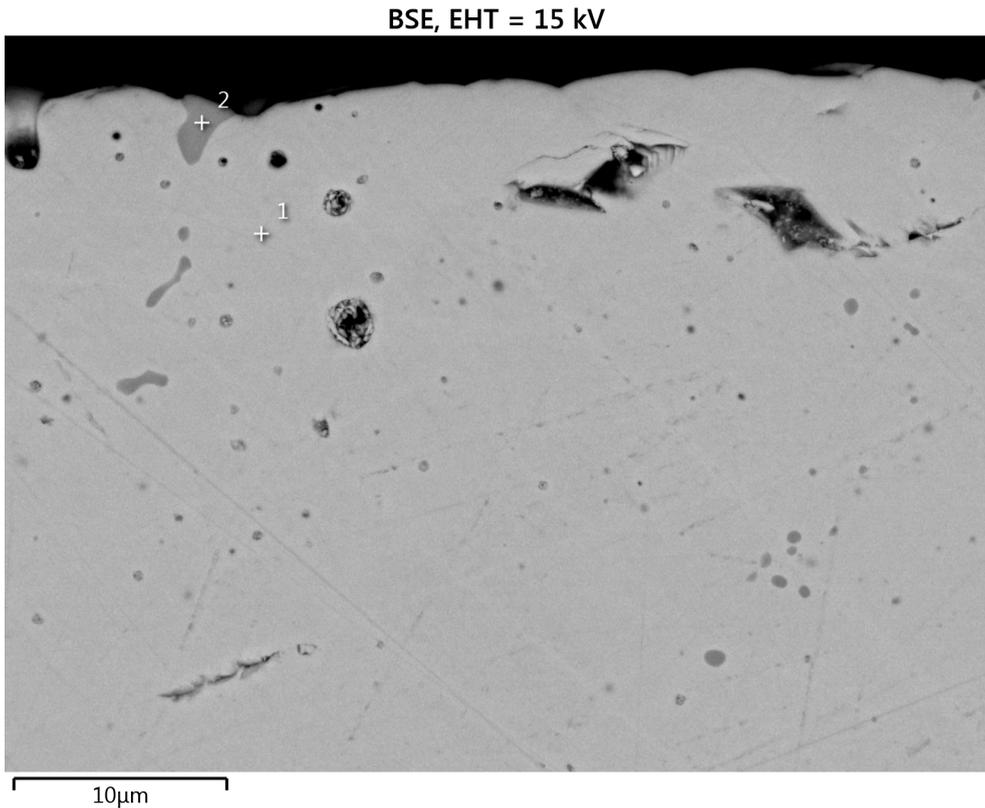


Abbildung 10.28: REM-Bild von der unteren Seite einer CSO-Probe S7: Es sind zwei Markierungen (+1 und +2) zu erkennen. An diesen Punkten wurden EDX-Punktanalysen durchgeführt. Die entsprechenden Spektren sind in der nächsten Abbildung 10.29 zu sehen.

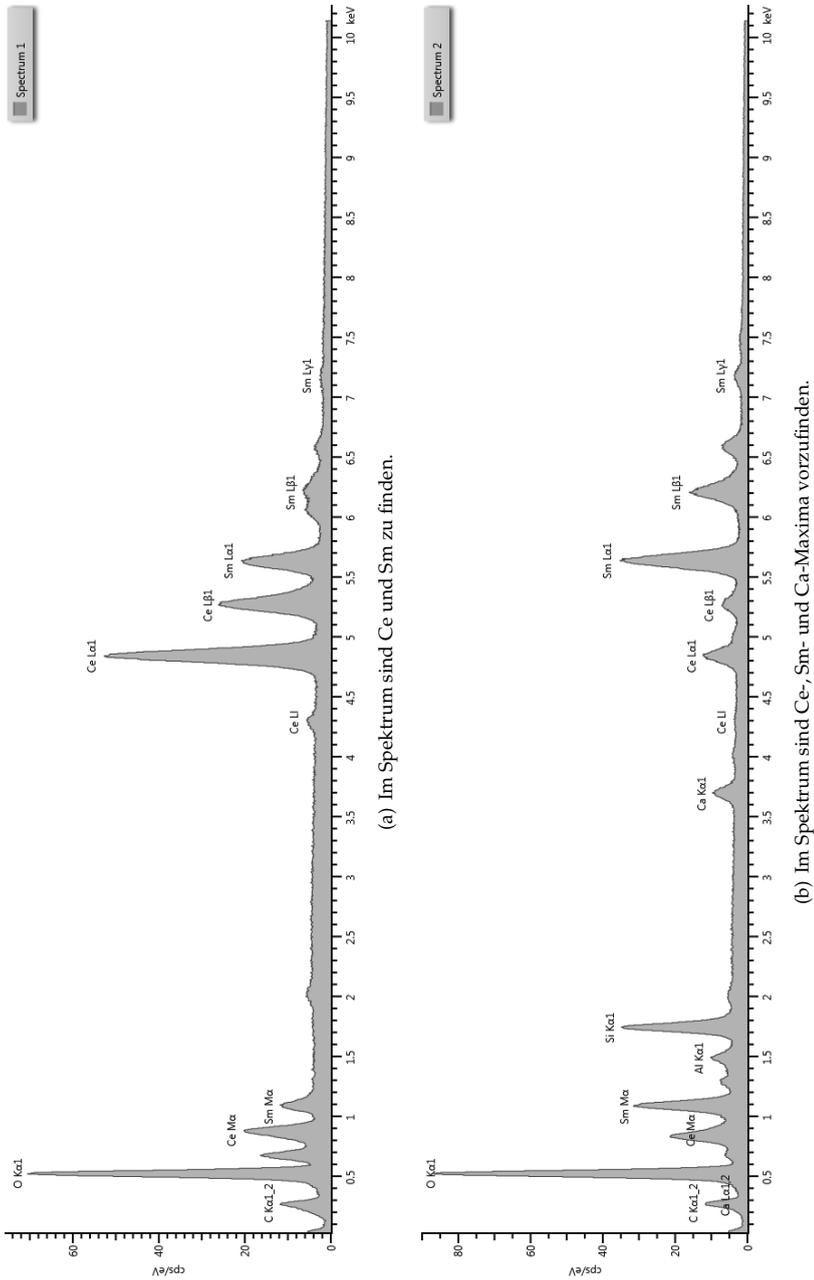


Abbildung 10.29: EDX-Punktanalysen für die Probe S7 (untere Seite, Sintertemperatur 1600 °C): Das Spectrum 1 (a) gehört zu der +1 Markierung in Abbildung 10.23 und das Spectrum 2 zu der +2 Markierung.

# Literaturverzeichnis

- [1] KLINGHOLZ, Reiner ; TÖPFER, Klaus: Das Trilemma des Wachstums. In: *Berlin-Institut für Bevölkerung und Entwicklung* 8 (2012). ISBN 978–3–9814679–3–2
- [2] BUNDESMINISTERIUM FÜR WIRTSCHAFT UND ENERGIE (BMWi): Zweiter Fortschrittsbericht zur Energiewende - Die Energie der Zukunft. 2017. – Forschungsbericht. – 1–298 S.
- [3] ARBEITSGRUPPE ERNEUERBARE ENERGIEN-STATISTIK (AGEE-STAT): Monatsbericht zur Entwicklung der erneuerbaren Stromerzeugung und Leistung in Deutschland. In: *Umweltbundesamt* 3 (12.03.2020)
- [4] *Gesetz zur Reduzierung und zur Beendigung der Kohleverstromung und zur Änderung weiterer Gesetze (Kohleausstiegsgesetz)*. – Teil I Nr. 37, ausgegeben am 13. August 2020, S. 1818-1867
- [5] METZ, BERT AND DAVIDSON, OGUNLADE AND DE COMINCK, HELEEN AND LOOS, MANUELA AND MEYER, LEO: IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. 2005. – Forschungsbericht. – 1–443 S. – ISBN 0–521–68551–6. – Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change
- [6] LAMBERTZ, Johannes ; EWERS, Johannes: Clean Coal Power - Die Antwort der Kraftwerkstechnik auf die Herausforderungen der Klimavorsorge. In: *VGB PowerTech* (2006), S. 72–77
- [7] SPLIETHOFF, Hartmut: *Power Generation from Solid Fuels*. München : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010 (Power Systems). – ISBN 978–3–642–02855–7
- [8] WANG, Ting (Hrsg.) ; STIEGEL, Gary (Hrsg.): *Integrated gasification combined cycle (IGCC) technologies [E-Book]*. Duxford, United Kingdom : Woodhead Publishing, 2017 (Woodhead Publishing series in energy). – ISBN 978–0–08–100185–1
- [9] VAN HOLT, Désirée: *Keramische Membranen für die H<sub>2</sub>-Abtrennung in CO-Shift-Reaktoren*. Jülich, Ruhr-Universität Bochum, Dissertation, 2014. – IV, 169 S.
- [10] KRIGMONT, Henry V.: Integrated Biomass Gasification Combined Cycle (IBGCC) Power Generation Concept: The Gateway To A Cleaner Future. In: *Allied Environmental Technologies, Inc* (1999), S. 1–22
- [11] FRANZ, Johannes: *Energetische und ökonomische Analyse der Kohlenstoffdioxidrückhaltung in Kohlevergasungskraftwerken mittels Polymer- und Keramikmembranen*, Ruhr-Universität Bochum, Dissertation, 2012
- [12] SCHIEBAHN, Sebastian T.: *Effizienzoptimierte CO<sub>2</sub>-Abtrennung in IGCC-Kraftwerken mittels Wassergas-Shift-Membranreaktoren*. Jülich, Aachen RWTH University, Dissertation, 2014. – XXII, 203 S.
- [13] HIGMAN, Christopher (Hrsg.) ; BURGT, Maarten Van d. (Hrsg.): *Gasification*. 2nd ed. Amsterdam : Elsevier, 2008. – ISBN 9780750685283
- [14] BITTERLICH, Walter: *Gasturbinen und Gasturbinenanlagen: Darstellung und Berechnung*. Stuttgart [u.a.] : Teubner, 2002. 1. Aufl., 2002

- [15] KEHLHOFER, Rolf ; HANNEMANN, Frank ; STIRNIMANN, Franz ; RUKES, Bert: *Combined-cycle gas & steam turbine power plants*. 3. Auflage. PennWell Corporation, 2009. – ISBN 978-1-59370-168-0
- [16] STRAUSS, Karl (Hrsg.): *Kraftwerkstechnik: zur Nutzung fossiler, nuklearer und regenerativer Energiequellen*. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009 (VDI-Buch). – ISBN 978-3-642-01430-7
- [17] FORSTER, Emanuel Michael H.: *Thermochemische Beständigkeit von keramischen Membranen und Katalysatoren für die H<sub>2</sub>-Abtrennung in CO-Shift-Reaktoren*. Jülich, Aachen RWTH University, Dissertation, 2015. – X, 137 S.
- [18] SUAREZ-RUIZ, Isabel: *Applied coal petrology : the role of petrology in coal utilization*. Amsterdam : Elsevier, 2008. – XVIII, 388 S.. – ISBN 9780080450513
- [19] HANNEMANN, F. ; SCHIFFERS, U. ; KARG, J. ; M., Kanaar: *V94.2 Buggenum Experience and Improved Concepts for Syngas Applications*, PG CTET-HAN, Konferenzpräsentation - GTC 2002, 2002
- [20] J., Karg: *Is IGCC a Viable Option for Biomass?*, PG S EUC LGP, Workshop IEA Bioenergy Task 33, 2016
- [21] IM AUFTRAG VOM U.S. DEPARTMENT OF ENERGY: *Wabash River Coal Gasification Repowering Project / Project Performance Summary; Clean Coal Technology Demonstration Program*. Washington, DC 20585, 2002. – Forschungsbericht
- [22] HORNICK, Mark J. ; MCDANIEL, John E.: *Tampa Electric Polk Power Station Integrated Gasification Combined Cycle Project Final Technical Report / Tampa Electric Company*. Version: 2002. CooperativeAgreementDE-FC-21-91MC27363. Tampa, FL 33601, 2002. – Forschungsbericht
- [23] NUNOKAWA, Makoto: *Progress in NAKOSO 250 MW Air-Blown IGCC Demonstration Project*. In: *vorgetragen auf der International Conference on Power Engineering-2013 (ICOPE-2013)* (2013)
- [24] BYRON, Smith R.J. ; MURUGANANDAM, Loganathan ; MURTHY, Shekhar S.: *A Review of the Water Gas Shift Reaction Kinetics*. In: *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 8 (2010), Nr. 1, S. 1-32. <http://dx.doi.org/10.2202/1542-6580.2238>. – DOI 10.2202/1542-6580.2238. – ISBN 1542-6580
- [25] STOLTEN, Detlef ; SCHERER, Viktor: *Efficient Carbon Capture for Coal Power Plants*. Weinheim, Germany : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2011. – ISBN 978-3-527-33002-7
- [26] THE LINDE GROUP: *Rauchgas reinigen: CO<sub>2</sub>-Wäsche nach der Verbrennung*. [http://www.the-linde-group.com/de/clean\\_technology/clean\\_technology\\_portfolio/carbon\\_capture\\_storage/postcombustion\\_pilot\\_plants/index.html](http://www.the-linde-group.com/de/clean_technology/clean_technology_portfolio/carbon_capture_storage/postcombustion_pilot_plants/index.html), . – Zugriffen: 20.4.2017
- [27] INFORMATIONSZENTRUM FÜR CO<sub>2</sub>-TECHNOLOGIEN E.V.: *Pre-Combustion*. <http://www.iz-klima.de/ccs-prozess/abscheidung/pre-combustion>, . – Zugriffen: 13.4.2017

- [28] KUCKSHINRICHS, W. ; HAKE, J.-F.: *CO<sub>2</sub>-Abscheidung, -Speicherung und -Nutzung: Technische, wirtschaftliche, umweltseitige und gesellschaftliche Perspektive*. Forschungszentrum Jülich, Systemforschung und Technologische Entwicklung (IEK-STE), Dissertation, 2012. – Band 164
- [29] FIGUEROA, José D. ; FOUT, Timothy ; PLASYNSKI, Sean ; MCILVRIED, Howard ; SRIVASTAVA, Rameshwar D.: *Advances in CO<sub>2</sub> capture technology-The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program*. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2 (2008), Nr. 1, S. 9–20. [http://dx.doi.org/10.1016/S1750-5836\(07\)00094-1](http://dx.doi.org/10.1016/S1750-5836(07)00094-1). – DOI 10.1016/S1750-5836(07)00094-1. – ISBN 1750-5836
- [30] MULDER, Marcel (Hrsg.): *Basic principles of membrane technology*. 2nd ed, repr. with corr. Dordrecht : Kluwer, 1997. – 564 S.. – ISBN 0792342488 (pbk.)
- [31] MELIN, Thomas ; RAUTENBACH, Robert: *Membranverfahren : Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*. 2., vollst. bearb. und wesentl. erw. Aufl. Berlin : Springer, 2004. – XIV, 541 S.. – ISBN 3540000712
- [32] KLUITERS, SCA: *Status review on membrane systems for hydrogen separation*. In: *Energy Center of the Netherlands, Petten, The Netherlands* (2004). – ECN-C-04-102
- [33] MULDER, Marcel: *Basic Principles of Membrane Technology*. Dordrecht : Springer Netherlands, 1996. – ISBN 9789400917668
- [34] HAULER, Felix: *Herstellung und Charakterisierung von keramik- und metallgestützten Membranschichten für die CO<sub>2</sub>-Abtrennung in fossilen Kraftwerken*. Jülich, Dissertation Universität, Bochum, 2010, Dissertation, 2010. – XVIII, 178 S.
- [35] MELIN, Thomas ; RAUTENBACH, Robert: *Membranverfahren : Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung : 76 Tabellen*. 3., akt. und erw. Aufl. Berlin : Springer, 2007. – ISBN 9783540000716
- [36] KOROS, William J. ; MA, Y, H ; SHIMIDZU, T: *Terminology for Membranes and Membrane Processes*. In: *Pure & Appl. Chemicals* 68 (1996), Nr. 7, S. 1479–1489. <http://dx.doi.org/10.1351/pac199668071479>. – DOI 10.1351/pac199668071479. ISBN 0033-4545
- [37] BURGGRAAF, A. J. (Hrsg.) ; COT, L. (Hrsg.): *Fundamentals of inorganic membrane science and technology*. Amsterdam : Elsevier, 1996 (Membrane science and technology series ;). – XVIII, 690 S.. – ISBN 0-444-81877-4
- [38] MARR, Rolf ; KOPP, Andreas: *Flüssigmembran-Technik - Übersicht über Phänomene, Transportmechanismen und Modellbildungen*. In: *Chemie Ingenieur Technik (CIT)* 52 (1980), Nr. 5, S. 399–410
- [39] ISMAIL, Ahmad F. (Hrsg.) ; CHANDRA KHULBE, Kailash (Hrsg.) ; MATSUURA, Takeshi. (Hrsg.): *Gas Separation Membranes : Polymeric and Inorganic*. Cham : Springer, 2015. – ISBN 9783319010953
- [40] SCHLOSSER, Š ; KOSSACZKÝ, E: *Pertraction through liquid membranes*. In: *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry* 101 (1986), Nr. 1, S. 115–125
- [41] NOBLE, R. D. (Hrsg.) ; STERN, S.A. (Hrsg.): *Membrane separations technology: principles and*

- applications*. Amsterdam : Elsevier, 1995 (Membrane science and technology series :). – XVII, 718 S.. – ISBN 9780444816337
- [42] KISLIK, Vladimir S.: Encyclopedia of Membranes. Version: 2014. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-44324-8>. In: DRIOLI, E. (Hrsg.) ; GIORNO, L. (Hrsg.): *Encyclopedia of Membranes*. Heidelberg : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014. – DOI 10.1007/978-3-662-44324-8. – ISBN 978-3-662-44323-1, Kapitel Supported Liquid Membrane
- [43] KRULL, Florian F.: *Investigation of Immobilized Liquid Membranes for Gas and Vapor Separations Based on Asymmetric Inorganic Supports and Non-Volatile Liquids*, RWTH Aachen University, Dissertation, 2008
- [44] DŹYGIEL, Paweł ; WIECZOREK, Piotr P.: Chapter 3: Supported Liquid Membranes and Their Modifications: Definition, Classification, Theory, Stability, Application and Perspectives. In: KISLIK, Vladimir S. (Hrsg.): *Liquid Membranes: Principles and Applications in Chemical Separations and Wastewater Treatment*. Elsevier, 2010, S. 73–140
- [45] DEETZ, David W.: Stabilized ultrathin liquid membranes for gas separations. In: *Liquid membranes: Theory and applications*. American Chemical Society, Washington, DC, 1987 (CONF-860645-)
- [46] LOIACONO, O. ; DRIOLI, E. ; MOLINARI, R.: Metal Ion Separation and Concentration with Supported Liquid Membranes. In: *Journal of Membrane Science* 28 (1986), Nr. 2, S. 123–138. [http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)82205-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388(00)82205-X). – DOI 10.1016/S0376-7388(00)82205-X. – ISSN 03767388
- [47] HALWACHS, Werner ; SCHÜGERL, Karl: Flüssigmembran-Technik - ein zukunftsweisender Extraktionsprozeß. In: *Chemie Ingenieur Technik (CIT)* 50 (1978), Nr. 10, S. 767–774
- [48] SCHLOSSER, Š ; KOSSACZKŸ, E: Comparison of pertraction through liquid membranes and double liquid-liquid extraction. In: *Journal of membrane science* 6 (1980), S. 83–105
- [49] CUSSLER, E. L. (Hrsg.): *Diffusion, mass transfer in fluid systems*. 2nd ed. Cambridge : Cambridge University Press, 1997. – ISBN 0-521-56477-8 (pbk)
- [50] ATKINS, Peter W. (Hrsg.) ; DE PAULA, Julio (Hrsg.): *Physikalische Chemie*. 5. Aufl. Weinheim : Wiley-VCH, 2013. – ISBN 978-3-527-33247-2
- [51] KEIL, Frerich (Hrsg.): *Diffusion und Chemische Reaktionen in der Gas/Feststoff-Katalyse*. Berlin : Springer Verlag, 1999. – XI, 340 S.. – ISBN 3-540-66067-4. – VDI-Buch
- [52] BOUWMEESTER, H. J. ; BURGGRAAF, A.J.: Dense ceramic membranes for oxygen separation. In: BURGGRAAF, A.J. (Hrsg.) ; COT, L. (Hrsg.): *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*. 1. Amsterdam, The Netherlands : Elsevier Science B.V., 1996. – ISBN 0-444-81877-4, Kapitel 10
- [53] GEANKOPLIS, Christie J. (Hrsg.): *Transport processes and separation process principles (includes unit operations)*. 4th ed. Upper Saddle River, NJ : Prentice Hall, 2003. – ISBN 0-13-101367-X
- [54] ERBRECHT, Rüdiger ; FELSCH, Matthias ; KÖNIG, Hubert ; KRICKE, Wolfgang ; MARTIN, Karlheinz ; PFEIL, Wolfgang ; WINTER, Rolf ; WÖRSTENFELD, Willi: *Das große Tafelwerk*

- interaktiv: Ein Tabellen-und Formelwerk für den mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterricht in den Sekundarstufen I und II.* 8. Auflage. Cornelsen Verlag, Berlin, 2003. – ISBN 978-3-464-57144-6. – Formelsammlung für die Sekundarstufen I und II
- [55] POLING, Bruce E. (Hrsg.) ; PRAUSNITZ, John M. (Hrsg.) ; O'CONNELL, John P. (Hrsg.): *The Properties of Gases and Liquids.* 5th ed. McGraw-Hill Education, 2001. – ISBN 9780070116825
- [56] BUSCHATZ, Heinz ; DAGEFÖRDE, Birgit ; JAKOBY, Kai ; PEINEMANN, Klaus-Viktor ; PAUL, Dieter: Hochselektive Stofftrennungen mit Carriermembranen - Stand der Entwicklung und Erwartungen. In: *Chemie Ingenieur Technik (CIT)* 73 (2001), Nr. 4, S. 297–303
- [57] BAKER, Richard W.: *Membrane Technology and Applications.* 3. Wiley, 2012. – ISBN 978-0-470-74372-0
- [58] XING, Wen ; PETERS, Thijs ; FONTAINE, Marie-Laure ; EVANS, Anna ; HENRIKSEN, Par-tow P. ; NORBY, Truls ; BREDESEN, Rune: Steam-promoted CO<sub>2</sub> flux in dual-phase CO<sub>2</sub> separation membranes. In: *Journal of Membrane Science* 482 (2015), S. 115–119
- [59] MILLET, J. ; BUVET, R.: Molten Carbonate Fuel Cell With Water Injection. In: *Symposium on Hydrocabon air fuel cells.* Atlantic City, 1965, S. 242–250
- [60] DEMTRÖDER, Wolfgang: *Mechanik und Wärme.* Bd. 8: *Experimentalphysik 1.* Springer, 2018. – ISBN 978-3-662-54847-9
- [61] HERING, Ekbert ; MARTIN, Rolf ; STOHRER, Martin: *Physik für Ingenieure.* Bd. 7. Springer-Verlag, 1999. – ISBN 3-540-66135-2
- [62] SANCHEZ MARCANO, Jose G. (Hrsg.) ; TSOTSIS, Theodore T. (Hrsg.): *Catalytic membranes and catalytic membrane reactors.* Weinheim : Wiley-VCH, 2002. – VII, 251 S.. – ISBN 3527302778
- [63] DITTMAYER, Roland ; HÖLLEIN, Volker ; DAUB, Kristian: Membrane reactors for hydrogenation and dehydrogenation processes based on supported palladium. In: *Journal of Molecular Catalysis* 173 (2001), S. 135–184
- [64] SARACCO, Guido ; SPECCHIA, Vito: Catalytic Inorganic-Membrane Reactors : Present Catalytic Inorganic- Membrane Reactors : Present Experience and Future Opportunities. In: *Catal. Rev.-Sci.Eng.* 36 (1994), Nr. 2, S. 305–384. <http://dx.doi.org/10.1080/01614949408013927>. – DOI 10.1080/01614949408013927
- [65] TAN, Xiaoyao ; LI, Kang: *Inorganic membrane reactors : fundamentals and applications.* Chichester : Wiley, 2015. – XIII, 290 S.. – ISBN 9781118672846
- [66] LI, Kang (Hrsg.): *Ceramic membranes for seperation and reaction.* New York, NY : Wiley, 2007. – X, 306 S.. – ISBN 9780470014400
- [67] TAN, X. ; LI, K.: 7 - Dense ceramic membranes for membrane reactors. Version: 2013. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1533/9780857097330.2.271>. In: BASILE, Angelo (Hrsg.): *Handbook of Membrane Reactors* Bd. 1. Woodhead Publishing, 2013. – DOI <https://doi.org/10.1533/9780857097330.2.271>. – ISBN 978-0-85709-414-8, S. 271 – 297
- [68] JULBE, Anne ; FARRUSSENG, David ; GUIZARD, Christian: Porous ceramic membranes for

- catalytic reactors — overview and new ideas. In: *Journal of Membrane Science* 181 (2001), S. 3–20
- [69] DEIBERT, Wendelin ; IVANOVA, Mariya E. ; BAUMANN, Stefan ; GUILLON, Olivier ; MEULENBERG, Wilhelm A.: Ion-conducting ceramic membrane reactors for high-temperature applications. In: *Journal of Membrane Science* 543 (2017), S. 79–97. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2017.08.016>. – DOI 10.1016/j.memsci.2017.08.016. – ISSN 18733123
- [70] BASILE, Angelo (Hrsg.) ; GALLUCCI, Fausto (Hrsg.): *Membranes for membrane reactors : Preparation, Optimization and Selection*. Chichester : Wiley, 2011. – XXIV, 615 S.. – ISBN 9780470746523
- [71] GÖTTLICHER, Gerold: *Energetik der Kohlendioxidrückhaltung in Kraftwerken*, Universität GH Essen, Dissertation, 1999
- [72] TWIGG, Martyn V. (Hrsg.): *Catalyst Handbook*. Wolfe Publishing Ltd, 1989. – ISBN 0-7234-0857-2
- [73] RHODES, C. ; HUTCHINGS, G. J. ; WARD, A. M.: Water-gas shift reaction: finding the mechanistic boundary. In: *Catalysis Today* 23 (1995), Nr. 1, S. 43–58. [http://dx.doi.org/10.1016/0920-5861\(94\)00135-0](http://dx.doi.org/10.1016/0920-5861(94)00135-0). – DOI 10.1016/0920-5861(94)00135-0. – ISBN 0920-5861
- [74] SMART, S ; BELTRAMINI, J ; DINIZ DA COSTA, J C. ; KATIKANENI, S P. ; PHAM, T: 9 - *Microporous silica membranes: fundamentals and applications in membrane reactors for hydrogen separation*. Bd. 1. Woodhead Publishing Limited, 2013. – 337–369 S. – ISBN 978-0-85709-414-8
- [75] SMART, S ; BELTRAMINI, J ; DINIZ DA COSTA, J C. ; KATIKANENI, S P. ; PHAM, T: 9 - *Microporous silica membranes: fundamentals and applications in membrane reactors for hydrogen separation*. Bd. 1. Woodhead Publishing Limited, 2013. – 337–369 S. – ISBN 978-0-85709-414-8
- [76] WADE, Jennifer L. ; LACKNER, Klaus S. ; WEST, Alan C.: Transport model for a high temperature, mixed conducting CO<sub>2</sub> separation membrane. In: *Solid State Ionics* 178 (2007), Nr. 27-28, S. 1530–1540. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2007.09.007>. – DOI 10.1016/j.ssi.2007.09.007. – ISSN 01672738
- [77] RUI, Zebao ; ANDERSON, Matthew ; LI, Yongdan ; LIN, Y. S.: Ionic conducting ceramic and carbonate dual phase membranes for carbon dioxide separation. In: *Journal of Membrane Science* 417-418 (2012), S. 174–182
- [78] DONG, Xueliang ; LIN, Y. S.: Catalyst-free ceramic-carbonate dual phase membrane reactor for hydrogen production from gasifier syngas. In: *Journal of Membrane Science* 520 (2016), S. 907–913. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2016.08.036>. – DOI 10.1016/j.memsci.2016.08.036. – ISSN 18733123
- [79] CHUNG, S.J. ; PARK, J.H. ; LI, D. ; IDA, J.-I. ; KUMAKIRI, I. ; LIN, Jerry Y.: Dual-Phase Metal-Carbonate Membrane for High-Temperature Carbon Dioxide Separation. In: *Industrial & engineering chemistry research* 44 (2005), Nr. 21, S. 7999–8006
- [80] KAWAMURA, Hiroto ; YAMAGUCHI, Takeo ; NAIR, Balagopal N. ; NAKAGAWA, Kazuaki ;

- NAKAO, Shin-ichi: Dual-Ion Conducting Lithium Zirconate-Based Membranes for High Temperature CO<sub>2</sub> Separation. In: *Journal of Chemical Engineering of Japan* 38 (2005), Nr. 5, S. 332–328
- [81] NAIR, Balagopal N. ; YAMAGUCHI, Takeo ; KAWAMURA, Hiroto ; NAKAO, Shin-Ichi ; NAKAGAWA, Kazuaki: Processing of Lithium Zirconate for Applications in Carbon Dioxide Separation: Structure and Properties of the Powders. In: *Journal of the American Ceramic Society* 87 (2004), Nr. 1, S. 68–74
- [82] ANDERSON, Matthew ; LIN, Y. S.: Carbonate-ceramic dual-phase membrane for carbon dioxide separation. In: *Journal of Membrane Science* 357 (2010), Nr. 1-2, S. 122–129
- [83] RUI, Zebao ; ANDERSON, Matthew ; LIN, Y. S. ; LI, Yongdan: Modeling and analysis of carbon dioxide permeation through ceramic-carbonate dual-phase membranes. In: *Journal of Membrane Science* 345 (2009), Nr. 1-2, S. 110–118
- [84] ANDERSON, Matthew ; LIN, Y.S.: Carbon Dioxide Separation and Dry Reforming of Methane for Synthesis of Syngas by a Dual-phase Membrane Reactor. In: *AIChE Journal* 59 (2013), Nr. 6, S. 2207–2218
- [85] LI, Yongdan ; RUI, Zebao ; XIA, Chun ; ANDERSON, Matthew ; LIN, YS: Performance of ionic-conducting ceramic/carbonate composite material as solid oxide fuel cell electrolyte and CO<sub>2</sub> permeation membrane. In: *Catalysis Today* 148 (2009), Nr. 3-4, S. 303–309
- [86] YAMAGUCHI, Takeo ; NIITSUMA, Takuya ; NAIR, Balagopal N. ; NAKAGAWA, Kazuaki: Lithium silicate based membranes for high temperature CO<sub>2</sub> separation. In: *Journal of Membrane Science* 294 (2007), Nr. 1-2, S. 16–21
- [87] LU, Bo ; LIN, Y. S.: Synthesis and characterization of thin ceramic-carbonate dual-phase membranes for carbon dioxide separation. In: *Journal of Membrane Science* 444 (2013), S. 402–411. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2013.05.046>. – DOI 10.1016/j.memsci.2013.05.046. – ISBN 0376–7388
- [88] WADE, Jennifer L. ; LEE, Catherine ; WEST, Alan C. ; LACKNER, Klaus S.: Composite electrolyte membranes for high temperature CO<sub>2</sub> separation. In: *Journal of Membrane Science* 369 (2011), Nr. 1-2, S. 20–29. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2010.10.053>. – DOI 10.1016/j.memsci.2010.10.053. – ISSN 03767388
- [89] LU, Bo ; LIN, Y. S.: Asymmetric Thin Samarium Doped Cerium Oxide-Carbonate Dual-Phase Membrane for Carbon Dioxide Separation. In: *Industrial and Engineering Chemistry Research* 53 (2014), S. 13459–13466
- [90] ORTIZ-LANDEROS, Jose ; NORTON, Tyler ; LIN, Y. S.: Effects of support pore structure on carbon dioxide permeation of ceramic-carbonate dual-phase membranes. In: *Chemical Engineering Science* 104 (2013), S. 891–898
- [91] AHN, Howon ; KIM, Daeho ; MELGAR, Víctor Manuel A. ; KIM, Jinsoo ; OTHMAN, Mohd R. ; NGUYEN, Hoang Viet P. ; HAN, Jonghee ; YOON, Sung P.: YSZ-carbonate dual-phase membranes for high temperature carbon dioxide separation. In: *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20 (2014), Nr. 5, S. 3703–3708
- [92] NORTON, Tyler T. ; ORTIZ-LANDEROS, Jose ; LIN, YS: Stability of La-Sr-Co-Fe Oxide-

- Carbonate Dual-Phase Membranes for Carbon Dioxide Separation at High Temperatures. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53 (2014), Nr. 6, S. 2432–2440
- [93] NORTON, Tyler T. ; LIN, Y. S.: Ceramic-carbonate dual-phase membrane with improved chemical stability for carbon dioxide separation at high temperature. In: *Solid State Ionics* 263 (2014), S. 172–179
- [94] NORTON, Tyler T. ; LU, Bo ; LIN, YS: Carbon dioxide permeation properties and stability of samarium-doped-ceria carbonate dual-phase membranes. In: *Journal of membrane science* 467 (2014), S. 244–252
- [95] RUI, Zebao ; JI, Hongbing ; LIN, Y. S.: Modeling and analysis of ceramic-carbonate dual-phase membrane reactor for carbon dioxide reforming with methane. In: *International journal of hydrogen energy* 36 (2011), Nr. 14, S. 8292–8300
- [96] ZHANG, Lingling ; XU, Nansheng ; LI, Xue ; WANG, Siwei ; HUANG, Kevin ; HARRIS, William H. ; CHIU, Wilson K.: High CO<sub>2</sub> Permeation Flux Enabled by Highly Interconnected Three-Dimensional Ionic Channels in Selective CO<sub>2</sub> Separation Membranes. In: *Energy & Environmental Science* 5 (2012), Nr. 8, S. 8310–8317
- [97] ZUO, Meng ; ZHUANG, Shujuan ; TAN, Xiaoyao ; MENG, Bo ; YANG, Naitao ; LIU, Shaomin: Ionic conducting ceramic-carbonate dual phase hollow fibre membranes for high temperature carbon dioxide separation. In: *Journal of Membrane Science* 458 (2014), S. 58–65. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2014.01.047>. – DOI 10.1016/j.memsci.2014.01.047. – ISBN 03767388
- [98] WU, Han C. ; RUI, Zebao ; LIN, Jerry Y.: Hydrogen production with carbon dioxide capture by dual-phase ceramic-carbonate membrane reactor via steam reforming of methane. In: *Journal of Membrane Science* 598 (2020), S. 117780
- [99] FALBE, Jürgen (Hrsg.) ; REGITZ, Manfred (Hrsg.): *Römpp Chemie Lexikon. 1. A - Cl. 10. Auflage.* Stuttgart : Thieme, 1996 (Römpp Chemie Lexikon). – ISBN 3–13–734610–X
- [100] BLEILEBENS, Dagmar: *Struktur und Leitfähigkeit dünner Cer-Gadoliniumoxid-Schichten.* Jülich, Düsseldorf Universität, Dissertation, 2002
- [101] YAHIRO, H. ; EGUCHI, K. ; ARAI, H.: Electrical properties and reducibilities of ceria-rare earth oxide systems and their application to solid oxide fuel cell. In: *Solid State Ionics* 36 (1989), Nr. 1-2, S. 71–75. [http://dx.doi.org/10.1016/0167-2738\(89\)90061-1](http://dx.doi.org/10.1016/0167-2738(89)90061-1). – DOI 10.1016/0167-2738(89)90061-1. – ISBN 0167-2738
- [102] EGUCHI, K. ; SETOGUCHI, T. ; INOUE, T. ; ARAI, H.: Electrical properties of ceria-based oxides and their application to solid oxide fuel cells. In: *Solid State Ionics* 52 (1992), Nr. 1-3, S. 165–172. [http://dx.doi.org/10.1016/0167-2738\(92\)90102-U](http://dx.doi.org/10.1016/0167-2738(92)90102-U). – DOI 10.1016/0167-2738(92)90102-U. – ISBN 0167-2738
- [103] KUDO, T. ; OBAYASHI, H.: Oxygen Ion Conduction of the Fluorite-Type Ce<sub>1-x</sub>Ln<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> (Ln=Lanthanoid Element). In: *Journal of the Electrochemical Society: Solid-State Science and Technology* 122 (1975), Nr. 1
- [104] PENG, C. ; ZHANG, Y. ; CHENG, Z. W. ; CHENG, X. ; MENG, J.: Nitrate-citrate combusti-

- on synthesis and properties of  $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-x/2}$  solid solutions. In: *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 13 (2002), Nr. 12, S. 757–762. – ISBN 0957–4522
- [105] KUDO, T ; OBAYASHI, H: Mixed Electrical Conduction in the FluoriteType  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-x/2}$ . In: *Journal of the Electrochemical Society: Solid-State Science and Technology* 123 (1976), Nr. 3, S. 415–419. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2132840>. – DOI 10.1149/1.2132840. – ISBN 0013–4651
- [106] ARABACI, Aliye: Effect of Sm and Gd dopants on structural characteristics and ionic conductivity of ceria. In: *Ceramics International* 41 (2015), Nr. 4, S. 5836–5842. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.01.013>. – DOI 10.1016/j.ceramint.2015.01.013. – ISBN 0272–8842
- [107] SINGH, K. ; ACHARYA, S. A. ; BHOGA, S. S.: Nanosized ceria-based ceramics: a comparative study. In: *Ionics* 12 (2006), S. 295–301. ISBN 0947–7047
- [108] RIEDEL, Erwin ; JANIAC, Christoph: *Anorganische Chemie*. 8. Aufl. Berlin : de Gruyter, 2011 (Studium). – ISBN 9783110225662
- [109] UNIVERSITY OF CAMBRIDGE: *DoITPoMS Teaching and Learning Packages - Fuel Cells*. <https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/printall.php>, . – Zugegriffen: 28.4.2020
- [110] KRÖGER, FA ; VINK, HJ: Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids. In: *Solid state physics* Bd. 3. Elsevier, 1956, S. 307–435
- [111] CARTER, C.B. ; NORTON, M.G.: *Ceramic Materials: Science and Engineering*. Springer New York, 2013. – ISBN 978–1–4614–3522–8
- [112] SEEGER, Janka: *Entwicklung protonenleitender Werkstoffe und Membranen auf Basis von Lanthan-Wolframat für die Wasserstoffabtrennung aus Gasgemischen*, Ruhr-Universität Bochum, Dissertation, 2013
- [113] GELLINGS, P. J. (Hrsg.) ; BOUWMEESTER, H.J.M. (Hrsg.): *The CRC handbook of solid state electrochemistry*. Boca Raton, Fla. : CRC Press, 1997. – ISBN 0–8493–8956–9
- [114] STEINBORN, Dirk: *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse*. B.G. Teubner, 2007. – ISBN 978–3–8351–0088–6
- [115] SUGIURA, Kimihiko ; TAKEI, Kenji ; TANIMOTO, Kazumi ; MIYAZAKI, Yoshinori: The carbon dioxide concentrator by using MCFC. In: *Journal of Power Sources* 118 (2003), Nr. 1-2, S. 218–227. – ISBN 0378–7753
- [116] MILEWSKI, Jarosław ; BUJALSKI, Wojciech ; WOŁOWICZ, Marcin ; FUTYMA, Kamil ; KUCOWSKI, Jan ; BERNAT, Rafał: Experimental investigation of  $\text{CO}_2$  separation from lignite flue gases by  $100\text{ cm}^2$  single Molten Carbonate Fuel Cell. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014), Nr. 3, S. 1558–1563. – ISBN 9783037858073
- [117] LAIR, V. ; ALBIN, V. ; RINGUEDÉ, A. ; CASSIR, M.: Theoretical predictions vs. experimental measurements of the electrical conductivity of molten  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  modified by additives. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012), Nr. 24, S. 19357–19364. – ISBN 9788882862541

- [118] KULKARNI, A ; GIDDEY, S: Materials issues and recent developments in molten carbonate fuel cells. In: *J. Solid State Electrochem* 16 (2012), S. 3123–3146. ISBN 1000801217
- [119] PRINS-JANSEN, J.A. A. ; PLEVIER, G.A.J.M. ; HEMMES, K ; WIT, J.H.W. H W.: An ac-impedance study of dense and porous electrodes in molten-carbonate fuel cells. In: *Electrochimica Acta* 41 (1996), Nr. 7-8, S. 1323–1329. – ISSN 00134686
- [120] MALINOWSKA, Barbara ; CASSIR, Michel ; DELCORO, Fabrice ; DEVYNCK, Jacques: Behaviour of nickel species in molten  $Li_2CO_3 + -Na_2CO_3 + K_2CO_3$  Part 1 . Thermodynamic approach and electrochemical characterization under  $P(CO_2) = 1$  atm. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 389 (1995), S. 21–29
- [121] XIA, Chun ; LI, Yi ; TIAN, Ye ; LIU, Qinghua ; ZHAO, Yicheng ; JIA, Lijun ; LI, Yongdan: A high performance composite ionic conducting electrolyte for intermediate temperature fuel cell and evidence for ternary ionic conduction. In: *Journal of Power Sources* 188 (2009), Nr. 1, S. 156–162. – ISBN 0378–7753
- [122] CASSIR, M. ; JONES, D. ; RINGUEDÉ, A. ; LAIR, V.: 15 – Electrochemical devices for energy: fuel cells and electrolytic cells. In: *Handbook of Membrane Reactors* Bd. 1. Woodhead Publishing, 2013. – ISBN 978–0–85709–415–5, S. 553–606
- [123] ORFIELD, Mary L. ; SHORES, David A.: Solubility of NiO in Molten  $Li_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$ , and  $Rb_2CO_3$  at 910 °C. In: *Journal of The Electrochemical Society* 135 (1988), Nr. 7, S. 1662–1668
- [124] ORFIELD, ML ; SHORES, David A.: The solubility of NiO in binary mixtures of molten carbonates. In: *Journal of the Electrochemical Society* 136 (1989), Nr. 10, S. 2862–2866
- [125] MUGIKURA, Yoshihiro ; ABE, Toshio ; YOSHIOKA, Shoji ; URUSHIBATA, Hiroaki: NiO dissolution in molten carbonate fuel cells: effect on performance and life. In: *Journal of the Electrochemical Society* 142 (1995), Nr. 9, S. 2971–2977
- [126] TANIMOTO, K. ; YANAGIDA, M. ; KOJIMA, T. ; TAMIYA, Y. ; MATSUMOTO, H. ; MIYAZAKI, Y.: Long-term operation of small-sized single molten carbonate fuel cells. In: *Journal of power sources* 72 (1998), Nr. 1, S. 77–82
- [127] DICKS, Andrew L.: Molten carbonate fuel cells. In: *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 8 (2004), Nr. 5, S. 379–383
- [128] WIJAYASINGHE, Athula ; BERGMAN, Bill ; LAGERGREN, Carina:  $LiFeO_2$ - $LiCoO_2$ -NiO Cathodes for Molten Carbonate Fuel Cells. In: *Journal of the Electrochemical Society* 150 (2003), Nr. 5, S. A558–A564
- [129] PLOMP, L. ; SITTEERS, E.F. ; VESSIES, C. ; ECKES, F.C.: Polarization Characteristics of Novel Molten Carbonate Fuel Cell Cathodes. In: *Journal of The Electrochemical Society* 138 (1991), Nr. 2, S. 629–630
- [130] LAGERGREN, Carina ; LUNDBLAD, Anders ; BERGMAN, Bill: Synthesis and Performance of  $LiCoO_2$  Cathodes for the Molten Carbonate Fuel Cell. In: *Journal of the Electrochemical Society* 141 (1994), Nr. 11, S. 2959–2966
- [131] GIORGI, Leonardo ; CAREWSKA, Maria ; SCACCIA, Silvera ; SIMONETTI, Elisabetta ; ZAR-

- ZANA, Francesca: Investigation on  $\text{LiCoO}_2$  Materials for MCFC Alternative Cathodes. In: *Denki Kagaku* 64 (1996), Nr. 6, S. 482–485
- [132] VELDHUIS, J.B.J. ; ECKES, F.C. ; PLOMP, L.: The dissolution properties of  $\text{LiCoO}_2$  in Molten 62:38 mol% Li:K Carbonate. In: *Journal of The Electrochemical Society* 139 (1992), Nr. 1, S. L6–L8
- [133] ZHENG, Yifeng ; ZHOU, Ming ; GE, Lin ; LI, Shujun ; CHEN, Han ; GUO, Lucun: Effect of Dy on the properties of Sm-doped ceria electrolyte for IT-SOFCs. In: *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011), Nr. 4, S. 1244–1248
- [134] ARABACI, Aliye: Effect of Er, Gd, and Nd Co-Dopants on the Properties of Sm-Doped Ceria Electrolyte for IT-SOFC. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 48 (2017), Nr. 5, S. 2282–2288
- [135] WANG, Xiaodi ; MA, Ying ; RAZA, Rizwan ; MUHAMMED, Mamoun ; ZHU, Bin: Novel core-shell SDC/amorphous  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  nanocomposite electrolyte for low-temperature SOFCs. In: *Electrochemistry Communications* 10 (2008), Nr. 10, S. 1617–1620
- [136] LIMA, Chrystian G. ; SANTOS, Thamyscira H. ; GRILO, João PF ; DUTRA, Ricardo P. ; NASCIMENTO, Rubens M. ; RAJESH, Surendran ; FONSECA, Fábio C ; MACEDO, Daniel A.: Synthesis and properties of CuO-doped  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  electrolytes for SOFCs. In: *Ceramics International* 41 (2015), Nr. 3, S. 4161–4168
- [137] ZHU, Wei ; XIA, Changrong ; DING, Dong ; SHI, Xiaoya ; MENG, Guangyao: Electrical properties of ceria-carbonate composite electrolytes. In: *Materials Research Bulletin* 41 (2006), Nr. 11, S. 2057–2064
- [138] RAZA, Rizwan ; ABBAS, Ghazanfar ; WANG, Xiaodi ; MA, Ying ; ZHU, Bin: Electrochemical study of the composite electrolyte based on samaria-doped ceria and containing yttria as a second phase. In: *Solid State Ionics* 188 (2011), Nr. 1, S. 58–63
- [139] YAN, Aiyu ; MARAGOU, Vasiliki ; ARICO, Antonino ; CHENG, Mojie ; TSIKARAS, Panagiotis: Investigation of a  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  based cathode SOFC: II. The effect of  $\text{CO}_2$  on the chemical stability. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 76 (2007), Nr. 3-4, S. 320–327
- [140] DONG, Xueliang ; ZHANG, Guangru ; LIU, Zhengkun ; ZHONG, Zhaoxiang ; JIN, Wanqin ; XU, Nanping:  $\text{CO}_2$ -tolerant mixed conducting oxide for catalytic membrane reactor. In: *Journal of Membrane Science* 340 (2009), Nr. 1-2, S. 141–147
- [141] ARNOLD, Mirko ; WANG, Haihui ; FELDHOFF, Armin: 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. In: *Journal of Membrane Science* 293 (2007), Nr. 1-2, S. 44–52
- [142] TONG, Jianhua ; YANG, Weishen ; ZHU, Baichun ; CAI, Rui: Investigation of ideal zirconium-doped perovskite-type ceramic membrane materials for oxygen separation. In: *Journal of membrane science* 203 (2002), Nr. 1-2, S. 175–189
- [143] PATRÍCIO, SG ; PAPAIOANNOU, E ; ZHANG, G ; METCALFE, IS ; MARQUES, FMB: High

- performance composite CO<sub>2</sub> separation membranes. In: *Journal of membrane science* 471 (2014), S. 211–218
- [144] XUE, Jian ; LIAO, Qing ; WEI, Yanying ; LI, Zhong ; WANG, Haihui: A CO<sub>2</sub>-tolerance oxygen permeable 60Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub>-40Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> dual phase membrane. In: *Journal of Membrane Science* 443 (2013), S. 124–130
- [145] LOBERA, M P. ; SERRA, José M ; FOGHMOES, Søren P ; SØGAARD, Martin ; KAISER, Andreas: On the use of supported ceria membranes for oxyfuel process/syngas production. In: *Journal of membrane science* 385 (2011), S. 154–161
- [146] XU, Xiaoyong ; ZHOU, Wei ; ZHU, Zhonghua: Stability of YSZ and SDC in molten carbonate eutectics for hybrid direct carbon fuel cells. In: *RSC Adv.* 4 (2014), S. 2398–2403. <http://dx.doi.org/10.1039/c3ra46600k>. – DOI 10.1039/c3ra46600k. – ISSN 2046–2069
- [147] PEELEN, W.H.A. ; HEMMES, K. ; DE WIT, J.H.W.: CO<sub>2</sub> reduction in molten 62/38 mole % Li/K carbonate mixture. In: *Electrochimica Acta* 43 (1997), Nr. 7, S. 763–769
- [148] GLUGLA, PG ; DECARLO, VJ: The Specific Conductance of Molten Carbonate Fuel Cell Tiles. In: *Journal of the Electrochemical Society* 129 (1982), S. 1745–1747
- [149] MORITA, H. ; KOMODA, M. ; MUGIKURA, Y. ; IZAKI, Y. ; WATANABE, T. ; MASUDA, Y. ; MATSUYAMA, T.: Performance analysis of molten carbonate fuel cell using a Li/Na electrolyte. In: *Journal of Power Sources* 112 (2002), Nr. 2, S. 509–518
- [150] TANIMOTO, K. ; MIYAZAKI, Y. ; YANAGIDA, M. ; TANASE, S. ; KOJIMA, T. ; OHTORI, N. ; OKUYAMA, H. ; KODAMA, T.: Cell Performance of Molten Carbonate Fuel Cell with Alkali Carbonate Eutectic Mixtures. In: *International Association of Hydrogen Energy* 17 (1992), Nr. 10, S. 821–824
- [151] NÄFE, H: Conductivity of Alkali Carbonates, Carbonate-Based Composite Electrolytes and IT-SOFC. In: *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 3 (2014), Nr. 2, S. N7–N14
- [152] TRACHTENBERG, Isaac ; COLE, David F.: Electrolyte Studies for Molten Carbonate Fuel Cells. In: BAKER, Bernard S. (Hrsg.): *Fuel Cell Systems II: 5th Biennial Fuel Cell Symposium*. American Chemical Society, 1969 (Advances in chemistry series), Kapitel 20, S. 269–280
- [153] BISCHOFF, Manfred: Stand der MCFC-Brennstoffzellentechnik. In: *Forschungsverbund Sonnenenergie „Themen 1999/2000“* (2000), S. 70–75
- [154] VOLKOVA, L.F.: Ternary system of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. In: *Izvest. Sibirsk. Oldel. Akad. Nauk. SSSR* 7 (1958), S. 33–35
- [155] LINSEIS GMBH: *Handbuch der Temperaturmessung*. Selb : Heft, 1980
- [156] HEMMINGER, W.F. ; CAMMENGA, H.K.: *Methoden der Thermischen Analyse*. Braunschweig : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1989. – ISBN 3–540–15049–8
- [157] BOETTINGER, W.J. ; KATTNER, U.R. ; MOON, K.-W. ; PEREPEZKO, J.H.: *DTA and Heat-flux DSC Measurements of Alloy Melting and Freezing*. Washington : National Institute of Standards and Technology, 2006. – ISBN Special Publication 960–15

- [158] ZHAO, J.-C. (Hrsg.): *Methods for Phase Diagram Determination*. Great Britain : Elsevier, 2007. – ISBN 978-0-08-044629-5
- [159] NETZSCH-GERÄTEBAU GMBH: *Worin unterscheiden sich DSC und DTA?* <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/de/landing-pages/worin-unterscheiden-sich-dsc-und-dta/>, . – Zugriffen: 30.07.2019
- [160] NETZSCH-GERÄTEBAU GMBH: *Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) / Differenz-Thermoanalyse (DTA)*. <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/de/landing-pages/dynamische-differenzkalorimetrie-dsc-differenz-thermoanalyse-dta/>, . – Zugriffen: 30.07.2019
- [161] SERGEEV, D. ; YAZHENSKIKH, E. ; TALUKDER, N. ; KOBERTZ, D. ; HACK, K. ; MÜLLER, M.: Thermodynamics of the reciprocal NaCl-KCl-NaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub> system. In: *Calphad* 53 (2016), S. 97–104
- [162] DITMARS, D. A. ; ISHIHARA, S. ; CHANG, S. S. ; BERNSTEIN, G. ; WEST, E. D.: Enthalpy and Heat-Capacity Standard Reference Material: Synthetic Sapphire ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) from 10 to 2250 K. In: *Journal of Research of the National Bureau of Standards (United States)* 87 (1982), Nr. 2, S. 159–163
- [163] SOWA, Heidrun (Hrsg.): *Kristallographie : eine Einführung für Naturwissenschaftler*. 8., überarb. u. aktual. Aufl. Berlin : Springer Spektrum, 2013 (Springer-Lehrbuch and Borchardt-Ott, Walter). – XIV, 415 S.. – ISBN 9783642348105
- [164] ALLMANN, Rudolf.: *Röntgenpulverdiffraktometrie : rechnergestützte Auswertung, Phasenanalyse und Strukturbestimmung*. 2., korr. u. erw. Aufl. Berlin : Springer, 2003. – 275 S.. – ISBN 3540439676
- [165] SPIESS, Lothar ; TEICHERT, Gerd ; SCHWARZER, Robert ; BEHNKEN, Herfried ; GENZEL, Christoph: *Moderne Röntgenbeugung*. Bd. 3. Springer, 2019. – ISBN 978-3-8348-8232-5
- [166] ZIEGNER, Mirko: *Bericht über Röntgenbeugungsuntersuchungen zum Auftrag*. Interner, unveröffentlichter Bericht, 2017. – Allgemeine Hinweise
- [167] HENZLER, M. ; GÖPEL, W.: *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Teubner Studienbücher Physik, 1994
- [168] CARL ZEISS MICROSCOPY GMBH: *ZEISS GeminiSEM – Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop*. <https://www.zeiss.de/mikroskopie/produkte/rasterelektronenmikroskope/geminisem.html>, . – Zugriffen: 20.12.2019
- [169] FLEGLER, Stanley L. ; HECKMAN, John W. ; KLOMPARENS, Karen L.: *Elektronenmikroskopie: Grundlagen, Methoden, Anwendungen*. Spektrum, Akad. Verlag, 1995. – ISBN 3-86025-341-7
- [170] SCHMIDT, Peter F. ; BALK, L.J. ; BLASCHKE, R. u. a.: *Kontakt und Studium*. Bd. Band 444: Meßtechnik: *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse*. expert-Verl., 1994. – ISBN 3-8169-1038-6
- [171] UL-HAMID, Anwar: *A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy*. Springer, 2018. – ISBN 9783-319-98481-0

- [172] GOLDSTEIN, Joseph I. ; NEWBURY, Dale E. ; ECHLIN, Patrick ; JOY, David C. ; LYMAN, Lifshin E. Charles E. E. Charles E. ; SAWYER, L. ; MICHAEL, Joseph R.: *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. 3. Springer, 2003. – ISBN 978–0–306–47292–3
- [173] BALE, C.W. ; CHARTRAND, P. ; DECTEROV, S.A. ; ERIKSSON, G. ; HACK, K. ; BEN MAH-FOUD, R. ; MELANÇON, J. ; PELTON, A.D. ; PETERSEN, S. ; CRCT: FactSage Thermochemical Software and Databases. In: *Calphad* 26 (2002), Nr. 2, S. 189–228
- [174] BALE, C. W. ; BÉLISLE, E. ; CHARTRAND, P. ; DECTEROV, S. A. ; ERIKSSON, G. ; GHERIBI, A. E. ; HACK, K. ; JUNG, I. H. ; KANG, Y. B. ; MELANÇON, J. ; PELTON, A. D. ; PETERSEN, S. ; ROBELIN, C. ; SANGSTER, J. ; SPENCER, P. ; VAN ENDE, M. A.: FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016. In: *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* 54 (2016), S. 35–53. ISBN 0364–5916
- [175] ERIKSSON, G. ; HACK, K. ; PETERSEN, S.: ChemApp - A programmable thermodynamic calculation interface. In: HIRSCH, J. (Hrsg.): *Simulation, Modellierung, Informationssysteme : Werkstoffwoche '96 Symposium 8*. Frankfurt : DGM-Informationsgesellschaft Verlag, 1997. – ISBN 3–88355–236–4
- [176] ALEXANDRA, Heymann: *UNDEBKANT*. 2020
- [177] SCHLÜTER, Annette: *Untersuchungen zum Verschmutzungsverhalten rheinischer Braunkohlen in Kohledampferzeugern*. Jülich, Aachen RWTH University, Dissertation, 2008. – 164 S.
- [178] FRANCK, Heinz-Gerhard ; KNOP, André: *Kohleveredlung: Chemie und Technologie*. Springer-Verlag, 1979. – ISBN 3–540–09627–2
- [179] SCHNURNBERGER, Werner ; JANSSEN, Holger ; WITTSTADT, Ursula: Methoden der Wasserstoffherzeugung. In: *FVS Themen* (2004), S. 49–75
- [180] *Feste Sekundärbrennstoffe - Verfahren zur Bestimmung des Schmelzverhaltens der Asche bei Anwendung charakteristischer Temperaturen*. Beuth Verlag, Berlin, 2010 (DIN CEN/TR 15404:2010-11). – DIN SPEC 1151
- [181] *Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Asche-Schmelzverhaltens*. Beuth Verlag, Berlin, 2007 (DIN 51730:2007-09). – Deutsche Norm
- [182] *Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Asche-Schmelzverhaltens*. Beuth Verlag, Berlin, 2019 (E DIN 51730:2019-12). – Entwurf
- [183] *Feste Biobrennstoffe - Verfahren zur Bestimmung des Schmelzverhaltens der Asche - Teil 1: Verfahren zur Bestimmung charakteristischer Temperaturen*. Beuth Verlag, Berlin, 2006 (DIN CEN/TS 15370-1:2006-12). – Vornorm
- [184] *Hard coal and coke - Determination of ash fusibility*. Beuth Verlag, Berlin, 2008 (ISO 540:2008(E)). – International Standard
- [185] BRAUER, G. ; GRADINGER, H.: Über heterotype Mischphasen bei Seltenerdoxyden. I. In: *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* 276 (1954), Nr. 5-6, S. 209–348
- [186] YASHIMA, M. ; TAKIZAWA, T.: Atomic Displacement Parameters of Ceria Doped with Rare-Earth Oxide  $Ce_{0,8}R_{0,2}O_{1,9}$  (R = La, Nd, Sm, Gd, Y, and Yb) and Correlation with Oxide-Ion Conductivity. In: *Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010), S. 2385–2392

- [187] CETIN, Deniz ; POIZEAU, Sophie ; PIETRAS, John ; GOPALAN, Srikanth: Decomposition of  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  in  $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_2$ - $\text{La}_2\text{NiO}_4$  composites for solid oxide fuel cell applications. In: *Solid State Ionics* 300 (2017), S. 91–96
- [188] OKKAY, Hikmet ; BAYRAMOGLU, Mahmut ; ÖKSÜZÖMER, M. F.:  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  synthesis for solid oxide fuel cell electrolyte by ultrasound assisted co-precipitation method. In: *Ultrasonics sonochemistry* 20 (2013), Nr. 3, S. 978–983
- [189] PENG, Ranran ; XIA, Changrong ; FU, Qingxi ; MENG, Guangyao ; PENG, Dingkun: Sintering and electrical properties of  $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.1}$  powders prepared by glycine-nitrate process. In: *Materials Letters* 56 (2002), Nr. 6, S. 1043–1047
- [190] WANG, Yarong ; MORI, Toshiyuki ; LI, Ji-Guang ; YAJIMA, Yoshiyuki: Low-temperature fabrication and electrical property of 10 mol%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{CeO}_2$  ceramics. In: *Science and technology of Advanced Materials* 4 (2003), S. 229–238
- [191] PÉREZ-COLL, D ; NÚÑEZ, P. ; FRADE, J.R. ; ABRANTES, J.C.C.: Conductivity of CGO and CSO ceramics obtained from freeze-dried precursors. In: *Electrochimica Acta* 48 (2003), S. 1551–1557
- [192] MUECKE, Ulrich P. ; AKIBA, Kojiro ; INFORTUNA, Anna ; SALKUS, Tomas ; STUS, Nataliya V. ; GAUCKLER, Ludwig J.: Electrochemical performance of nanocrystalline nickel/gadolinia-doped ceria thin film anodes for solid oxide fuel cells. In: *Solid State Ionics* 178 (2008), S. 1762–1768
- [193] GIL, V. ; TARTAJ, J. ; MOURE, C.: Low temperature synthesis and sintering behaviour of Gd-doped ceria nanosized powders: comparison between two synthesis procedures. In: *Boletín De La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 48 (2009), S. 69–76
- [194] SAMMES, N.M. ; CAI, Zhihong: Ionic conductivity of ceria/yttria stabilized zirconia electrolyte materials. In: *Solid State Ionics* 100 (1997), S. 39–44
- [195] MYOUJIN, Kenichi ; ICKIKAWA, Yoshiki ; TORIYAMA, Araki ; KODERA, Takayuki ; OGIHARA, Takashi: Synthesis and Characterization of Samarium doped Ceria ( $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ ) Nano-Particle by Aerosol Plasma Pyrolysis. In: *Key Engineering Materials* 421-422 (2010), S. 490–493
- [196] HUANG, W. ; SHUK, P. ; GREENBLATT, M.: Properties of sol-gel prepared  $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-x/2}$  solid electrolytes. In: *Solid State Ionics* 100 (1997), S. 23–27
- [197] WEN, L.C. ; HSIEH, C.Y. ; TSAI, Y.I. ; LIN, H.K. ; CHANG, S.C. ; KAO, H.-C. I. ; SHEU, H.S. ; LEE, M.C. ; LEE, Y.S.: Electrical Properties of Sm-doped Ceria (SDC) and SDC Carbonate Composite. In: *Journal of the Chinese Chemical Society* 60 (2013), S. 1359–1364
- [198] LI, Haibin ; XIA, Changrong ; ZHU, Minhui ; ZHOU, Zuoxing ; MENG, Guangyao: Reactive  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  powder synthesized by carbonate coprecipitation: Sintering and electrical characteristics. In: *Acta Materialia* 54 (2006), S. 721–727
- [199] TIAN, Ruifen ; ZHAO, Fei ; CHEN, Fanglin ; XIA, Changrong: Sintering of Samarium-doped ceria powders prepared by a glycine-nitrate process. In: *Solid State Ionics* 192 (2011), S. 580–583

- [200] CHEN, Q. B. ; MENG, B. ; ZHAO, M. Y. ; XIE, H. ; BIAN, L.F. ; YANG, X: Grain size effect on the electrical conductivity of submicron Sm-heavily-doped ceria. In: *Ceramics International* (2018)
- [201] LÜ, Qikai ; DONG, Xinfu ; ZHU, Zhiwen ; DONG, Yingchao: Effect of CuO doping on sinterability, mechanical and electrical properties of Sm-doped CeO<sub>2</sub>ceramic thick membrane solid electrolytes. In: *Ceramics International* 40 (2014), S. 15545–15550
- [202] YIN, Shilong ; LI, Mengnan ; ZENG, Yanwei ; LI, Chuanming ; CHEN, Xiaowei ; YE, Zhu-peng: Study of Sm<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>1.9</sub> electrolyte prepared by a simple modified solid-state method. In: *Journal of Rare Earths* 32 (2014), Nr. 8, S. 767–771
- [203] DONG, Yingchao ; LI, Dongfeng ; FENG, Xuyong ; DONG, Xinfu ; HAMPSHIRE, Stuart: A high-strength Sm-doped CeO<sub>2</sub> oxide-ion conducting electrolyte membrane for solid oxide fuel cell application. In: *RSC Adv.* (2013)
- [204] DONG, Yingchao ; HAMPSHIRE, Stuart ; ZHOU, Jian-er ; DONG, Xinfu ; LIN, Bin ; MENG, Guangyao: Mechanical strengthening of Sm-doped CeO<sub>2</sub> ceramics by 1 mol% cobalt oxide for solid oxide fuel cell application. In: *Journal of Power Sources* 196 (2011), S. 8402–8405
- [205] CHEN, Min ; KIM, Bok H. ; XU, Qing ; AHN, Byeong K. ; KANG, Woo J. ; HUANG, Duang p.: Synthesis and electrical properties of Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> ceramics for IT-SOFC electrolytes by urea-combustion technique. In: *Ceramics International* 35 (2009), S. 1335–1343
- [206] LE, Shiru ; ZHU, Shengcai ; ZHU, Xiaodong ; SUN, Kening: Densification of Sm<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>1.9</sub> with the addition of lithium oxide as sintering aid. In: *Journal of Power Sources* 222 (2013), S. 367–372
- [207] FAGG, D. P. ; MATHER, G. C. ; FRADE, J. R.: Cu-Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub> Materials as SOFC Electrolyte and Anode. In: *Ionics* 9 (2003), S. 214–219
- [208] JUNG, Won-Sik ; PARK, Hee-Seok ; KANG, Young J. ; YOON, Dang-Hyok: Lowering the sintering temperature of Gd-doped ceria by mechanochemical activation. In: *Ceramics International* 36 (2010), S. 371–374
- [209] ZHANG, Zhijuan: Effect of Doped Manganese Oxide on the Properties of Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub> Solid Electrolyte. In: *Key Engineering Materials* 531-532 (2013), S. 362–367
- [210] KLEINLOGEL, C. ; GAUCKLER, L.J.: Nano Sized Ceria Solid Solutions for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells. In: *Electrochemical Society Proceedings* 99-19 (1999), S. 225–232
- [211] KLEINLOGEL, C. ; GAUCKLER, L.J.: Sintering and properties of nanosized ceria solid solutions. In: *Solid State Ionics* 135 (2000), S. 567–573
- [212] JUD, Eva ; HUWILER, Christoph B. ; GAUCKLER, Ludwig J.: Sintering Analysis of Undoped and Cobalt Oxide Doped Ceria Solid Solutions. In: *Journal of the American Ceramic Society* 88 (2005), Nr. 11, S. 3013–3019
- [213] CAO, Jingjie ; DONG, Xinfu ; DONG, Yingchao ; FENG, Xuyong: Strengthening of Gadolinia-Doped Ceria (Ce<sub>0.80</sub>Gd<sub>0.20</sub>O<sub>2-δ</sub>) Thick Ceramic Membranes with Co-Doping of 1 mol% CuO. In: *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 12 (2015), Nr. 5, S. 1027–1033

- [214] WANG, Zihua ; KALE, Girish M. ; TANG, Xue: Sintering behaviour and ac conductivity of dense  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  solid electrolyte prepared employing single-step and two-step sintering process. In: *Journal of Materials Science* 49 (2014), S. 3010–3015
- [215] TORRENS, R.S. ; SAMMES, N.M. ; TOMPSETT, G.A.: Characterisation of  $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{GdO}_{1.5})_{0.2}$  synthesised using various techniques. In: *Solid State Ionics* 111 (1998), S. 9–15
- [216] ROCHA, R.A. ; MUCCILLO, E.N.S.: Physical and chemical properties of nanosized powders of gadolinia-doped ceria prepared by the cation complexation technique. In: *Materials Research Bulletin* 38 (2003), Nr. 15, S. 1979–1986
- [217] MISHRA, Tarini P.: *Electric Field Assisted Sintering of Gadolinium-doped Ceria*. Forschungszentrum Jülich, Ruhr-Universität Bochum, Dissertation, 2020. – Band 509
- [218] GUDE, Ursula ; BAUMANN, Stefan ; MEULENBERG, Wilhelm A. ; MÜLLER, Michael: Towards the development of materials for chemically stable carbonate-ceramic membranes to be used for  $\text{CO}_2$  separation in water-gas-shift reactors. In: *Separation and Purification Technology* 215 (2019), S. 378–383
- [219] CHEN, Chunlin ; OLIVARES, Rene ; WRIGHT, Steven: Coupled Experimental Study and Thermodynamic Modeling of Melting Point and Thermal Stability of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{K}_2\text{CO}_3$  Based Salts. In: *Journal of Solar Energy Engineering* 136 (2014), S. 1–7
- [220] ZHANG, L ; JAHANSHAHI, S ; SUN, S ; CHEN, C ; BOURKE, B ; WRIGHT, S ; SOMERVILLE, M: CSIRO's Multiphase Reaction Models and Their Industrial Applications. In: *JOM* 54 (2002), Nr. 11, S. 51–56
- [221] EITEL, W. ; SKALIKS, W.: Über einige Doppelcarbonate der Alkalien und Erdalkalien. In: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 183 (1929), S. 263–286
- [222] REISMAN, Arnold: Reactions of the Group VB Pentoxides with Alkali Oxides and Carbonates. IX. A DTA Study of Alkali Metal Carbonates. In: *Journal of the American Chemical Society* 80 (1958), Nr. 14, S. 3558–3561
- [223] SMIRNOV, M.V. ; LYUBIMTSEVA, I.Ya. ; TSIQVINA, L. A. ; N., Krasnov Y.: Equilibrium Diagram of the Lithium Carbonate-Lithium Oxide System. In: *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 16 (1971), Nr. 1
- [224] RASSONSKAYA, I. S. ; SEMENDYAEVA, N. K.: Phase Transformations of certain Lithium Salts. In: *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 8 (1963), Nr. 6, S. 738–741
- [225] KLEMENT, W. ; COHEN, L. H.: Solid-solid and Solid-liquid Transitions in  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  : Investigations to  $\gtrsim 5$  kbar by Differential Thermal Analysis; Thermodynamics and Structural Correlations. In: *Berichte der Bunsen-Gesellschaft* 79 (1975), Nr. 4, S. 327–334
- [226] KAPLAN, Valery ; WACHTEL, Ellen ; LUBOMIRSKY, Igor: Conditions of stability for  $(\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Li}_2\text{O})$  melts in air. In: *Journal of Chemical Thermodynamics* 43 (2011), S. 1623–1627
- [227] CHRISTMANN, M. ; PAPIN, G.: Caractérisation du carbonate double de sodium et de potassium non stoechiométrique  $(\text{Na}_x\text{K}_y)_2\text{CO}_3$ . In: *Revue de Chimie minérale* 16 (1979).

- <http://dx.doi.org/10.1393/ncr/i2004-10001-9>. – DOI 10.1393/ncr/i2004-10001-9.  
– ISBN 0385-5600 (Print) 0385-5600 (Linking)
- [228] MAITRA, S. ; CHAKRABARTY, N. ; PRAMANIK, J.: Decomposition kinetics of alkaline earth carbonates by integral approximation method. In: *Cerâmica* 54 (2008), S. 268–272. – ISSN 0366-6913
- [229] O' NEIL, Maryadele J. (Hrsg.): *The Merck index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*. 14. Merck Research Laboratories, 2006. – ISBN 978-0-911910-00-1
- [230] COHEN-ADAD, Roger ; MICHAUD, Maurice ; SAID, Jean ; ROLLET, Antoine-Pierre: No 32. - Les systèmes hydroxyde-carbonate alcalin. In: *Mémoires Présentés a la Société Chimique* 58 (1961), Nr. 2, S. 356–359
- [231] LEVIN, Ernest M. (Hrsg.): *Phase diagrams for ceramists*. Columbus, OH : American Ceramic Society, 1964
- [232] DESSUREAULT, Yves ; SANGSTER, James ; PELTON, Arthur D.: Coupled Phase Diagram/Thermodynamic Analysis of the Nine Common-Ion Binary Systems Involving the Carbonates and Sulfates of Lithium, Sodium, and Potassium. In: *Journal of the Electrochemical Society* 137 (1990), Nr. 9, S. 2941–2950
- [233] ITKINA, L. S. ; CHAPLYGINA, N.M.: Solubility in the  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$  System at 50 ° and 100 °. In: *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 7 (1962), Nr. 12, S. 1456–1460
- [234] ESSAKI, K. ; NAKAGAWA, K. ; KATO, M.: Acceleration Effect of Ternary Carbonate on  $\text{CO}_2$  Absorption Rate in Lithium Zirconate Powder. In: *Journal of the Ceramic Society of Japan* 109 (2001), Nr. 10, S. 829–833
- [235] LINDBERG, Daniel ; CHARTRAND, Patrice: Thermodynamic evaluation and optimization of the (Ca + C + O + S) system. In: *Journal of Chemical Thermodynamics* 41 (2009), S. 1111–1124
- [236] LANDER, J. J.: Experimental Heat Contents of SrO, BaO, CaO,  $\text{BaCO}_3$  and  $\text{SrCO}_3$  at High Temperatures. Dissociation Pressures of  $\text{BaCO}_3$  and  $\text{SrCO}_3$ . In: *Journal of the American Chemical Society* 73 (1951), Nr. 12, S. 5794–5797
- [237] BOEKE, HE: Carbonatschmelzen unter Kohlensäuredruck II. In: *Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Halle a.d.S* 3 (1913), S. 13–24
- [238] BARIN, I: *Thermochemical Data of Pure Substances*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1995. – ISBN 3-527-28745-0
- [239] RUMBLE, JR: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 2019. – <http://hbcponline.com> (Internet Version 2019), Zugegriffen: 27.4.2020
- [240] WOLF, K. L. (Hrsg.): *Physik und Chemie der Grenzflächen: 1. die Phänomene im Allgemeinen*. Springer, 1957
- [241] KOJIMA, Toshikatsu ; YANAGIDA, Masahiro ; TANIMOTO, Kazumi ; TAMIYA, Yukiko ; MATSUMOTO, Hajime ; MIYAZAKI, Yoshinori: The Surface Tension and the Density of Molten Binary Alkali Carbonate Systems. In: *Electrochemistry* 67 (1999), Nr. 6, S. 593–602

- [242] LIU, Qiong ; LANGE, Rebecca A.: New density measurements on carbonate liquids and the partial molar volume of the CaCO<sub>3</sub> component. In: *Contrib Mineral Petrol* 146 (2003), S. 370–381
- [243] BAKER, E.H. ; NAZARETH, F.J.: Growth of Crystalline Calcite from a CaCO<sub>3</sub>-CaO melt. In: *Journal of Crystal Growth* 71 (1985), S. 197–202
- [244] CLOEREN TECHNOLOGY GMBH: Sicherheitsdatenblatt von Epoxy 2000 Harz. 2019. – Anleitung. – 1–8 S.
- [245] CLOEREN TECHNOLOGY GMBH: Sicherheitsdatenblatt von Epoxy 2000 Härter. 2019. – Anleitung. – 1–8 S.
- [246] SORIA-DENGG, Sally: *IV. Bestimmung der prozentualen Bedeckung mit ImageJ (automatisch)*. [https://virtue-s.eu/sites/default/files/deutsch/cover\\_automated\\_ger.pdf](https://virtue-s.eu/sites/default/files/deutsch/cover_automated_ger.pdf), . – Zugriffen: 03.03.2020
- [247] HYATT, Edmond P. ; CUTLER, Ivan B. ; WADSWORTH, Milton E.: Calcium Carbonate Decomposition in Carbon Dioxide Atmosphere. In: *Journal of The American Ceramic Society* 41 (1958), Nr. 2, S. 70–74
- [248] EHRENSTEIN, Gottfried W.: *Polymer Werkstoffe*. Carl Hanser Verlag, 2011. – ISBN 978–3–446–42283–4
- [249] CHEN, Tianjia ; YU, Baolong ; ZHAO, Yicheng ; LI, Yongdan ; LIN, Y. S.: Carbon dioxide permeation through ceramic-carbonate dual-phase membrane-effects of sulfur dioxide. In: *Journal of Membrane Science* 540 (2017), S. 477–484. – ISSN 18733123
- [250] BLAKE, R.L. ; HESSEVICK, R.E. ; ZOLTAI, Tibor ; FINGER, Larry W.: Refinement of the Hematite Structure. In: *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials* 51 (1966), Nr. 1-2, S. 123–129
- [251] LENAZ, Davide ; SKOGBY, H ; PRINCIVALLE, Francesco ; HÅLENIUS, U: Structural changes and valence states in the MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> solid solution series. In: *Physics and Chemistry of Minerals* 31 (2004), Nr. 9, S. 633–642
- [252] SCHAAFHAUSEN, Sarah: *Korrosionsverhalten keramischer Werkstoffe für die Wirbelschicht-Vergasung alkalireicher Brennstoffe*, Aachen RWTH University, Dissertation, 2013

# Danksagung

Danke sagen möchte ich allen Menschen, die diese Promotion ermöglicht, unterstützt und begleitet haben.

Bei meinem Doktorvater **PD Dr. Michael Müller** spreche ich meinen besonderen Dank aus für die fortlaufende Unterstützung und Betreuung meiner Doktorarbeit sowie die Bereitstellung von Personal, Räumen, Laboren und Infrastruktur. Ferner war er von Anfang an verantwortlich, dass diese Arbeit wissenschaftlich und effizient durchgeführt werden konnte. Ich konnte Dich jederzeit ansprechen und Fragen stellen. Dabei bekam ich immer stets pragmatische oder wissenschaftlich fundierte Antworten. Durch Deine oft direkte, menschliche und lustige Art hat mir die Arbeit am IEK-2 Freude bereitet.

Bei Herrn **Prof. Dr. Ghaleb Natour** von der RWTH Aachen University bedanke ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens und die damit verbundenen Mühen. Ebenfalls bedanke ich mich für Übernahme des Vorsitz bei **Prof. Dr. Christoph Broeckmann** sowie Herrn **Prof. Dr. Wilhelm Albert Meulenberg** des Beisitzes.

Ich bedanke mich bei meinem ehemaligen Bürokollegen **Dr. Marc Bläsing**, der mich in das IEK-2 sehr gut eingeführt und mir viele Tipps und Ideen gegeben hat.

**Dr. Elena Yzhenskikh** möchte ich mich herzlich für die Unterstützung für die Phasendiagramm Berechnung und kompetenten, fachlichen Diskussionen bedanken. Weiterhin ein Dankeschön an **Dr. Dmitry Sergeev** für die Unterstützung bei den Messungen und Analysierung von Phasendiagrammen und Wärmestoffkapazitäten.

Ein riesiges Dankeschön geht an **Florian Lebendig**, der die letzten eineinhalb Jahre mein Bürokollege war. Es war mir eine Freude mit dir zusammen zu arbeiten. Wir haben oft gemeinsam Augen und Ohren für einander aufgemacht und mitgedacht. Somit habe ich von dir sehr profitiert, soweit ich weiß ist dies auch umgekehrt gewesen. Es hat Spaß gemacht und bei chemischen Fragen warst du mein Ansprechpartner.

Bei **Konrad Mielke** bedanke ich mich für deinen weiterführenden Gedankenaustausch und deine Motivation. Jedes mal, wenn ich bei dir vorbei gekommen bin, hatte ich oft bessere Laune als vorher. Geteiltes Leid ist eben halbes Leid.

Weiterhin bedanke ich mich bei meinen weiteren Arbeitsgruppenmitgliedern **Alexandra Heymann, Jan Peter Schubsky, Shivani Gonde** und **Jia, Qi**. Für Eure Unterstützung bedanke ich mich.

Aufgrund der hervorragenden (elektro-, chemisch-, informations-) technischen Betreuung durch **Ralf Küppers, Inge Dreger, Manuel Hucko, Paul Joecken, Christoph Bütow** und **Max Borzikov** war mein Laborequipment und mein Arbeitsplatz in einem funktionstüchtigen Zustand. Danke für eure gute Laune und den interessanten Gesprächen.

Ein großes Dankeschön geht an **Mirko Ziegner** für die vielen fabelhaften Röntgenuntersuchungen. Ein weiteres Dankeschön geht an **Yoo Jung Sohn** (IEK-1) für die Messung der letzten Röntgenuntersuchungen, da das ursprüngliche Gerät einen Defekt hatte. Ein Dankeschön geht an **Volker Gutzeit** und **Jörg Bartsch** für die hervorragende Querschleifpräparation meiner Proben. Weiterhin bedanke ich mich bei **Dr. Egbert Wessel** und bei **Dr. Daniel Grüner** für die vortreffliche Charakterisierung meiner Präparate. Danke an **Katrin Leipertz** für die ausgezeichneten

Fotografien meiner Proben.

Bei **Dr. Stefan Baumann**, **Prof. Dr. Wilhelm Albert Meulenberg (Willi)** und **Stefan Heinz** aus dem IEK-1 bedanke ich mich für die gute Zusammenarbeit und für die kompetente Hilfestellung. Ihr hattet immer eine offene Tür für mich gehabt.

Weiterhin bedanke ich mich bei dem **Bärenführer-Team**. Besonders bei **Christina Hallen** und **Thomas Bierschenk** für Eurer offenes Ohr. Ihr habt immer versucht die Führungen problemlos zu vergeben und mit wenig Aufwand konnten diese auch abgehalten werden.

Ein dickes Dankeschön geht an **Timur Galiullin**, **Dr. Rishi Pillai**, **Yaping Wang**, **Katja Wollgarten** und **Wencai Leng (Wini)** für die anregenden Mittagessen, kulturellen Austausch und für den Deutsch-/Chinesischunterricht.

Ich bedanke mich bei meiner Graduierten Schule HITEC mit **Saskia Nieke**, **Marianne Feldmann** und **Dr. Maurice Nuys**. Danke Euch, es hat Spaß gemacht.

Die vielen unerwähnt gebliebenen Menschen, die zum Erreichen meiner Arbeit beigetragen haben, möchte ich mich bedanken. Weiterhin bleiben mir die unvergesslichen Begegnungen mit Ihnen und Euch in Erinnerung.

Für meine komplizierten, chemischen Fragen bedanke ich mich bei **Matthias Klimpel** und **Nora Gildemeister**.

Bei **Dr. Elena Yzhenskikh**, **Dr. Dmitry Sergeev**, **Eva Forsten**, **Peter Konopatzky**, **Katrin Scherer**, **Renate Hoheisel-Gude**, **Dr. Wolfgang Hoheisel-Dohmen** und **Dr. Michael Gude** möchte ich mich für die Korrektur meiner Arbeit bedanken.

Ein großes Dankeschön geht an meine Freunde und meine Familie. Ihr habt mir immer den Rücken gestärkt, mich unermüdlich unterstützt und mir gezeigt, wie stolz ihr auf mich seid, dass ich einen Doktor mache.

---

# 11 Publikationen und Konferenzbeiträge

**2020 Abschlussbericht HotVeGas III**

*Grundlegende Untersuchungen zur Entwicklung zukünftiger Hochtemperaturvergasungs- und gasaufbereitungsprozesse für den brennstoff- und produktflexiblen Betrieb*

**2019 XVIth European Ceramic Society Conference (ECerS), Turin (Vortrag)**

*Development of a Chemically Stable Carbonate-Ceramic Membrane for CO<sub>2</sub> Separation in Water-Gas-Shift Reactors*

**2019 ECerS Summer School, Turin (Poster)**

*Carbonate-Ceramic-Membrane to separate CO<sub>2</sub>*

**2019 Messung der chemischen Stabilität (Publikation)**

*Towards the development of materials for chemically stable carbonate-ceramic membranes to be used for CO<sub>2</sub> separation in water-gas-shift reactors*

GUDE, U.; BAUMANN, S.; MEULENBERG, W. A.; MÜLLER, M.

In: Separation and Purification Technology 215 (2019), S. 378–383

**2018 15th International Conference on Inorganic Membranes (ICIM), Dresden (Vortrag)**

*Development of a Chemically Stable Carbonate-Ceramic Membrane for CO<sub>2</sub> Separation in Water-Gas-Shift Reactors*

**2017 NextGen@Helmholz, Kiel (Poster)**

*Carbonate-Ceramic-Membrane to separate CO<sub>2</sub>*



Band / Volume 563

**Modeling and Diagnosis of the Stratospheric Circulation**

E. J. Charlesworth (2021), v, 103, A2 pp

ISBN: 978-3-95806-605-2

Band / Volume 564

**Potentialfeldmessungen zur Qualitätsbewertung von Bipolarplatten**

M. Sietmann (2021), ix, 160 pp

ISBN: 978-3-95806-606-9

Band / Volume 565

**Sequential and coupled inversion of time-lapse borehole GPR measurements for vadose zone model parameterization**

Y. Yu (2022), XX, 121 pp

ISBN: 978-3-95806-607-6

Band / Volume 566

**Cirrus clouds in the extratropical tropopause and lowermost stratosphere region**

I. Bartolomé García (2022), iii, 155 pp

ISBN: 978-3-95806-610-6

Band / Volume 567

**Stationary and Transient Behaviour of Polymer Electrolyte Fuel Cells**

Y. Shi (2022), viii, 172 pp

ISBN: 978-3-95806-611-3

Band / Volume 568

**14th Carolus Magnus Summer School on Plasma and Fusion Energy Physics**

D. Reiser (Ed.), (2022), 207 pp

ISBN: 978-3-95806-613-7

Band / Volume 569

**Spectral induced polarization of calcite precipitation in porous media**

S. Izumoto (2022), xviii, 106 pp

ISBN: 978-3-95806-614-4

Band / Volume 570

**Technische und ökonomische Bewertung der Polymer-Elektrolyt-Membran Elektrolyse**

S. M. Saba (2022), IV, 263 pp

ISBN: 978-3-95806-615-1

Band / Volume 571

**Advanced Sintering of Garnet-Based Ceramic Composite Cathodes for All-Solid-State Lithium Batteries**

M. Ihrig (2022), VIII, 160 pp

ISBN: 978-3-95806-616-8

Band / Volume 572

**Developing an integrated value-based institutional framework for analyzing nexus governance challenges – the case study of Germany**

C. Märker (2022), 290 pp

ISBN: 978-3-95806-617-5

Band / Volume 573

**Ecological sanitation via thermophilic co-composting of humanure and biochar as an approach to climate-smart agriculture**

D. Castro Herrera (2022), XVIII, 127 pp

ISBN: 978-3-95806-622-9

Band / Volume 574

**Towards 3D crosshole GPR full-waveform inversion**

A. Mozaffari (2022), viii, 122 pp

ISBN: 978-3-95806-623-6

Band / Volume 575

**Investigations of the atmospheric OH, HO<sub>2</sub> and RO<sub>2</sub> radical chemical budgets and their impact on tropospheric ozone formation in a rural area in West-Germany in the JULIAC 2019 campaign**

C. Cho (2022), 182 pp

ISBN: 978-3-95806-625-0

Band / Volume 576

**Thermochemische Beständigkeit von Carbonat-Keramik-Membranen für die CO<sub>2</sub>-Abtrennung in Wassergas-Shift-Reaktoren**

U. Gude (2022), X, 176, LXIII pp

ISBN: 978-3-95806-626-7

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter  
<http://www.wzb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>



Energie & Umwelt / Energy & Environment  
Band / Volume 576  
ISBN 978-3-95806-626-7