

CO₂-stabile und cobalfreie Zweiphasenmembranen zur Sauerstoff-abtrennung**

Huixia Luo, Konstantin Efimov,* Heqing Jiang, Armin Feldhoff,* Haihui Wang und Jürgen Caro

Die zunehmende anthropogene Emission von Kohlendioxid wird als einer der Hauptgründe für die Erderwärmung angesehen. Eine Reduktion der Emission von CO₂ in die Atmosphäre ist daher dringend notwendig. Prozessen und Technologien zum Abtrennen von CO₂ aus Rauchgasen sowie zu seiner Speicherung, um z.B. den CO₂-Ausstoß von Kohlekraftwerken zu reduzieren, wurden in letzter Zeit von Vertretern der globalen Politik, Industrie und wissenschaftlichen Forschung viel Beachtung geschenkt. Drei wichtige Verfahren der CO₂-Sequestrierung sind: Abtrennen aus dem Rauchgas, Abtrennen vor dem Verbrennungsprozess und das Führen von Verbrennungsprozessen mit Reinstsauerstoff („Oxyfuel“-Technologie).^[1] Wegen ihres potenziellen Einsatzes zur Sauerstoffversorgung^[2] unter gleichzeitiger Abtrennung von CO₂^[3] haben keramische Membranen mit gemischter Sauerstoffionen- und Elektronenleitfähigkeit (MIECM) zunehmend an Bedeutung gewonnen. Beim Oxyfuel-Verfahren wird Erdgas in einer Stickstoff-freien Sauerstoffatmosphäre verbrannt. Dadurch wird eine Sequestrierung von CO₂ aus dem kondensierten Rauchgas ermöglicht. Außerdem können die dichten keramischen MIECM-Membranen zur Herstellung des benötigten reinen Sauerstoffs vielversprechend eingesetzt werden. Ein weiterer Vorteil ist hierbei die Möglichkeit, das erzeugte CO₂ dem Prozess als Spülgas zurückzuführen und somit die Verbrennungstemperatur zu senken. Weitere Einsatzmöglichkeiten von CO₂-stabilen MIECM-Membranen sind die Trocken-Reformierung und die thermische Zersetzung von CO₂ sowie die partielle Oxidation von Methan zu Synthesegas.^[4]

Viele komplexe Oxide wurden als Membranen zur Sauerstoffabtrennung untersucht, wobei hauptsächlich zwei Probleme auftraten. Einerseits zeigen cobalthaltige Perowskit-artige Membranen eine hohe Sauerstoffpermeabilität, jedoch sind sie unter extremen Arbeitsbedingungen nicht ausreichend stabil.^[5] Ohne Cobaltdotierung kann die Stabilität der MIECM-Membranen erheblich verbessert werden.^[6] Andererseits werden z. B. beim Oxyfuel-Prozess oder bei der partiellen Oxidation von Kohlenwasserstoffen große Mengen von CO₂ als Nebenprodukt erzeugt, das die Phasenstabilität und Transporteigenschaften der verwendeten Materialien nicht beeinflussen darf. Üblicherweise enthalten Perowskit-artige Membranen (ABO₃) auf den A-Plätzen große Ionen wie Ba²⁺ oder Sr²⁺, die in Gegenwart von CO₂ zur Bildung von Carbonaten neigen.^[7] Wenn Perowskite als Oxidationskatalysatoren verwendet werden, kann der negative Effekt des Produkts CO₂ allerdings bei Durchführung der Reaktion im Mikrowellenfeld vermindert werden.^[8,9] Die genannten Probleme können durch neuartige cobalt- und erdalkalimetallfreie Zweiphasenmembranen gelöst werden. Diese bestehen aus einander durchdringenden Netzwerken je eines Sauerstoffionenleiters (Festoxid-Elektrolyt) und eines elektrischen Leiters (interne Kurzschlusselektrode). In einer erweiterten Sichtweise dieses Konzeptes können die Zweiphasenmembranen auch aus MIECM mit variierenden Transportgeschwindigkeiten für Sauerstoffionen und Elektronen bestehen.^[10]

Die ersten Zweiphasenmembranen bestanden aus Sauerstoffionenleitern und Edelmetallen: (Bi₂O₃)_{0.74}SrO_{0.26}-Ag,^[11] Bi_{1.5}Y_{0.3}Sm_{0.2}O₃-Ag,^[12] Bi_{1.5}Er_{0.5}O₃-Ag,^[13] Bi_{1.6}Y_{0.4}O₃-Ag^[14] und YSZ-Pd.^[15] Die großtechnische Anwendbarkeit dieser Materialien ist jedoch durch hohe Materialkosten und eine große Diskrepanz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten (CTE) von keramischen und metallischen Phasen sowie durch eine geringe Sauerstoffpermeabilität eingeschränkt. Bei einem anderen Ansatz wurden Oxide mit Perowskit- oder Fluorit-Struktur anstelle der Edelmetalle als elektrische Leiter genutzt.^[16-18] Hier ergibt sich allerdings wieder der Nachteil der geringen CO₂-Stabilität der verwendeten Perowskite. Aus thermodynamischen Betrachtungen und gravimetrischen Untersuchungen geht hervor, dass diese Oxide idealerweise aus Lanthanoiden und Übergangsmetallen bestehen sollen, da diese sehr beständig gegen Carbonatbildung sind.^[19,20]

Hier berichten wir über die Präparation und Charakterisierung neuartiger erdalkalimetallfreier Zweiphasenmembranen 40NFO-60CGO, die aus 40 Gew.-% NiFe₂O₄ mit Spinell-Struktur und 60 Gew.-% Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-δ} mit Fluorit-Struktur bestehen. Diese Membranen wurden einerseits durch Mischen der gepulverten Komponenten mit anschlie-

[*] H. Luo, K. Efimov, Dr. H. Jiang, Dr. A. Feldhoff, Prof. Dr. J. Caro
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
Leibniz Universität Hannover
Callinstraße 3–3A, 30167 Hannover (Deutschland)
Fax: (+ 49) 511-762-19121
E-Mail: konstantin.efimov@pci.uni-hannover.de
armin.feldhoff@pci.uni-hannover.de

Prof. Dr. H. Wang
School of Chemistry & Chemical Engineering
South China University of Technology
No. 381 Wushan Road, Guangzhou 510640 (China)
Fax: (+ 86) 20-8711-0131

[**] H.L. bedankt sich für finanzielle Unterstützung bei dem China Scholarship Council (CSC), K.E. und A.F. danken dem Land Niedersachsen für die Förderung im Rahmen eines Bottom-Up-Projekts (No. 21-71023-25-7/09) zur Gründung der Niedersächsischen Technischen Hochschule (NTH). H.W. bedankt sich für finanzielle Unterstützung bei der NSFC (Nos. 20706020 und U0834004). Die Autoren bedanken sich zudem bei F. Steinbach und F. Liang für technische Unterstützung.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201003723> zu finden.

ßendem Mörsern und andererseits durch direkte Sol-Gel-Synthese (Eintopfmethode) hergestellt. Röntgenpulverbeugungs(XRD)-Studien (Abbildung 1) bestätigen eindeutig,

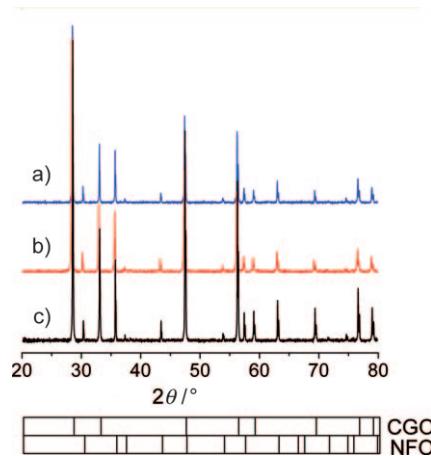


Abbildung 1. XRD von 40NFO-60CGO-Membranen, hergestellt über verschiedene Methoden und 10 h bei 1350°C an Luft gesintert: a) Mischen von NFO- und CGO-Pulvern; b) direkte Eintopfmethode; c) Eintopf-Membran nach dem CO₂-Stabilitätstest (siehe Abbildung 6).

dass beide 40NFO-60CGO-Membranen phasenrein als NFO und CGO vorliegen: Die Gitterparameter von reinem NFO (0.83455 nm) sowie CGO (0.54209 nm) stimmen mit denen in den Zweiphasenmembranen nahezu überein (NFO: 0.83350 nm, CGO: 0.54186 nm). Abbildung 1 zeigt ein XRD der 40NFO-60CGO-Membran nach Langzeiteinsatz im Membranreaktor zur Sauerstoffabtrennung mit reinem CO₂ als Spülgas (vgl. Abbildung 6). Dies weist auf die exzellente Phasenstabilität dieser Zusammensetzung hin.

Abbildung 2 zeigt die Ergebnisse der Untersuchung mit Rasterelektronenmikroskopie (SEM), Rasterelektronenmikroskopie mit rückgestreuten Elektronen (BSEM) und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDXS) an den nach verschiedenen Methoden hergestellten Membranen. Bei der Membran, die durch Pulvermischen und Mörsern hergestellt wurde (Abbildungen 2a,c,e), ergeben sich die Korngrößen von CGO zu 2–4 µm und die von NFO zu 3–7 µm. Mithilfe von BSEM (Abbildung 2c) ist ein Zusammenlagern von Körnern des gleichen Typs – eine NFO-NFO- und CGO-CGO-Aggregation – zu erkennen. Die Membran, die nach der Sol-Gel-Eintopfmethode erhalten wurde, weist sowohl viel kleinere Körner als auch eine gute Homogenisierung der NFO- und CGO-Phasen auf (Abbildung 2b,d,f). Mit BSEM und EDXS kann zwischen NFO- und CGO-Körnern klar unterschieden werden. Die dunklen Körner im BSEM entsprechen NFO, während die hellen Körner CGO sind. Dies ergibt sich aus der Signalintensität, da diese proportional zur Ordnungszahl ist. Die EDXS-Analyse liefert vergleichbare Ergebnisse. Die grüne Farbe (dunkel in der schwarz-weißen Version) ist eine Überlagerung der Fe- und Ni-Signale, während die gelbe Farbe aus dem gemittelten Signal von Ce und Gd stammt.

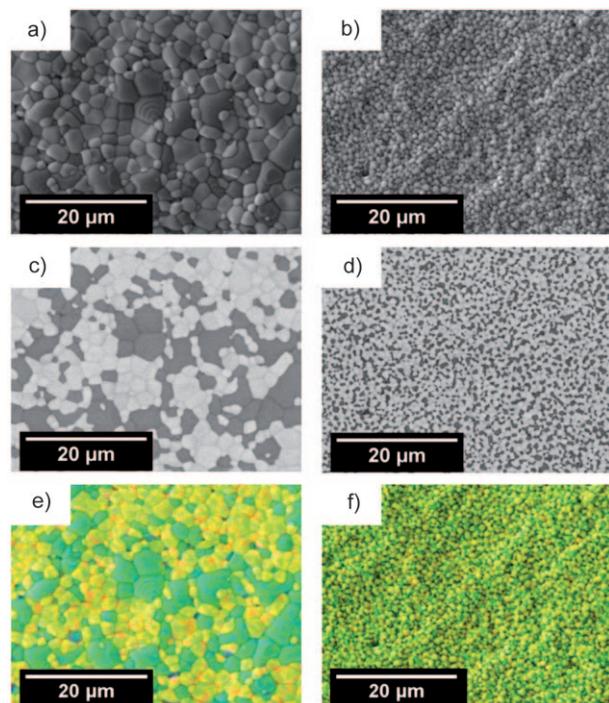


Abbildung 2. Analyse der Kornstruktur der Oberfläche von 40NFO-60CGO-Membranen, die nach verschiedenen Methoden hergestellt und 10 h bei 1350°C gesintert wurden, mit SEM (a,b), BSEM (c,d), und EDXS (e,f). Linke Spalte: Mischen von NFO- und CGO-Pulvern; rechte Spalte: Eintopfmethode.

In-situ-XRD bietet einen effektiven und direkten Weg zur Charakterisierung der Hochtemperatur-Strukturänderungen unter definierten Gasatmosphären. Dem In-situ-XRD-Experiment, das bei steigenden und sinkenden Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 1000°C an Luft (Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen) durchgeführt wurde, kann entnommen werden, dass die Strukturen von NFO und CGO in der durch die Eintopfmethode hergestellten 40NFO-60CGO-Zweiphasenmembran im gesamten Temperaturbereich unverändert blieben. Da die Membranen im Oxyfuel-Verfahren großen CO₂-Konzentrationen ausgesetzt sind, wurde ergänzend die Hochtemperatur-Phasenstabilität in Gegenwart von CO₂ im In-situ-XRD untersucht. Die Diffraktogramme wurden ebenfalls zwischen Raumtemperatur und 1000°C in einer Atmosphäre aus 50 Vol.-% CO₂ und 50 Vol.-% N₂ aufgenommen. Abbildung 2 zeigt keine Strukturänderungen im gesamten Temperaturbereich. Es traten keine zusätzlichen Reflexe auf, die auf eine Bildung von Carbonaten hindeuten würden. Unsere Zweiphasenmembran scheint bei den gewählten Bedingungen phasenstabil zu sein.

Sowohl der Weitwinkel-Dunkelfeld-Rastertransmissions-elektronenmikroskop (STEM-HAADF) in Abbildung 3a als auch die EDXS-Bilder in Abbildung 3c zeigen eine klare Phasentrennung der CGO- und NFO-Körner in der Membran. Diesen Abbildungen zufolge liegen die Korngrößen in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der SEM-Analyse zwischen 500 nm und 1 µm. Wie bereits bei der BSEM entsprechen in der STEM-HAADF-Aufnahme die

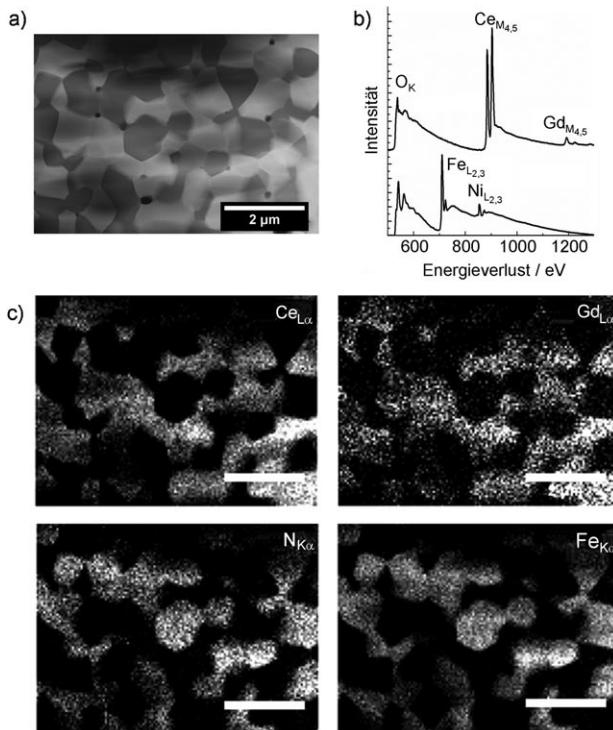


Abbildung 3. a) STEM-HAADF-Aufnahme der Eintopf-Membran. Hell: CGO-Körner, dunkel: NFO-Körner. Sehr dunkle Bereiche weisen auf Poren in der Probe hin. b) EEL-Spektren des Kornvolumens von CGO und NFO belegen eindeutig eine Phasentrennung. c) EDXS-Elementverteilungen von Ce, Gd, Ni und Fe. Maßstäbe: 2 μm.

dunklen Körner dem NFO und die hellen Körner dem CGO (Abbildung 3a). Abbildung 3b zeigt Elektronenenergieverlust-Spektren (EELS) von ca. 150 nm großen kreisförmigen Bereichen aus dem Volumen von CGO- (oben) und NFO-Körnern (unten). Die Feinstruktur der O_K-Ionisationskante ist charakteristisch für die jeweiligen Oxide. Keine Vermischung von Kationen zwischen beiden Phasen kann ausgemacht werden (d.h., CGO enthält weder Fe noch Ni, und NFO enthält weder Ce noch Gd). Folglich wurde durch die Eintopfmethode eine Zweiphasenmembran mit gut getrennten Körnern erhalten.

Abbildung S3a in den Hintergrundinformationen zeigt eine CGO-CGO-Kontaktstelle. Das linke Korn ist entlang der [111]_{CGO}-Zonenachse orientiert. Am rechten Korn ist ein (111)_{CGO}-Netzebenenabstand ersichtlich. Abbildung S3b zeigt eine NFO-NFO-Kontaktstelle, an der beide Körner anhand des (202)_{NFO}-Netzebenenabstands indiziert werden können. In beiden Fällen sind die Körner in direktem Kontakt und werden an den Kontaktstellen nicht durch eine Zwischenphase getrennt. Dieser Befund wird durch EDXS- und EELS-Messungen gestützt, da weder Ni und Fe an der CGO-CGO-Kontaktstelle noch Ce und Gd an der NFO-NFO-Kontaktstelle gefunden wurden.

In Abbildung 4 wird die Kontaktzone zwischen zwei verschiedenen Körnern (CGO und NFO) gezeigt. Anhand von Elektronenbeugungsmustern (Abbildung 4a) wurde bewiesen, dass das obere CGO-Korn entlang der [110]_{CGO}-Zonenachse orientiert ist, während das untere NFO-Korn eine

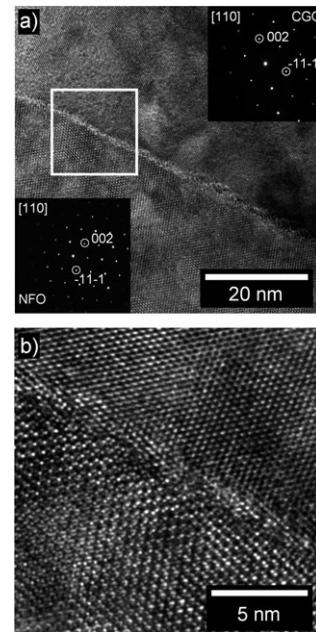


Abbildung 4. Hochauflösende TEM (HRTEM) einer CGO-NFO-Kontaktstelle in der Eintopf-Membran: a) Mittlere Vergrößerung. Einschübe: SAED-Muster für CGO (oben) und NFO (unten). b) Vergrößerung des in (a) markierten Bereichs.

Orientierung entlang der [110]_{NFO}-Zonenachse aufweist. Einige Moiré-Linien sind im rechten Teil der Abbildung 4a erkennbar, die durch eine leichte Neigung der Korngrenze gegenüber dem Elektronenstrahl auftreten und ein helles Kontrastmerkmal von ca. 1 nm Breite entlang der gesamten Korngrenze hervorrufen. Abbildung 4b zeigt den in Abbildung 4a markierten Bereich in Vergrößerung. An der Kontaktstelle sind keine Anzeichen von Fremdphasen erkennbar. Der lokal unterschiedliche Kontrast in den Abbildungen 4a und 4b kann auf die ungleichmäßige Dicke der TEM-Probe zurückgeführt werden, die zuvor durch Ionenbestrahlung präpariert wurde. Es kann zusammengefasst werden, dass sich an den Grenzflächen der Zweiphasenmembranen, die durch die Eintopfmethode hergestellt wurden, gut getrennte Körner in direktem Kontakt befinden.

Abbildung 5 zeigt die Sauerstoff-Flüsse durch Zweiphasenmembranen, die entweder durch die Eintopfmethode oder durch Mörsen der Komponenten präpariert wurden. Als Spülgase wurden He und CO₂ verwendet. Für die durch die Eintopfmethode erhaltene Membran wurden bei 1000°C Sauerstoff-Flüsse von 0.31 und 0.27 mL min⁻¹ cm⁻² mit reinem He und CO₂ als Spülgas gemessen.

Wird die Membran durch Mischen von NFO- und CGO-Pulvern hergestellt, so ist die Sauerstoffpermeabilität um 50% geringer als für die Eintopf-Membran (Abbildung 5). Dieses experimentelle Ergebnis weist eindeutig darauf hin, dass eine homogene Korngrößenverteilung sowie geringere Korngrößen von Vorteil für die Sauerstoffpermeation sind, wie auch von Yang et al.^[21] berichtet. Wenn reines CO₂ als Spülgas verwendet wird, nimmt die Sauerstoffpermeation leicht ab. Einerseits beweist dies die gute CO₂-Stabilität der Membran. Andererseits wird eine leichte, aber bemerkbare

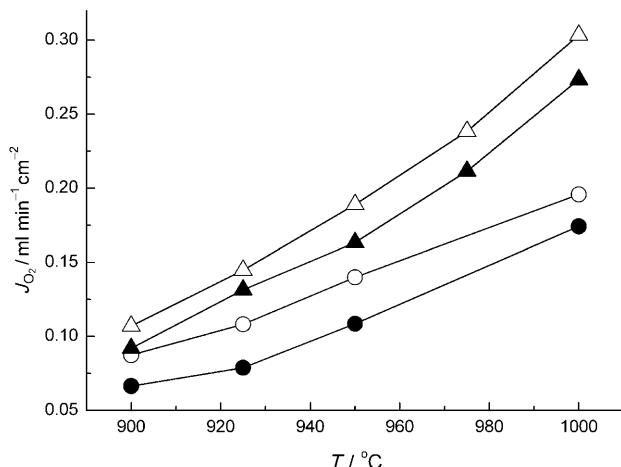


Abbildung 5. Sauerstoff-Fluss J_{O_2} durch 40NFO-60CGO-Membranen, hergestellt nach verschiedenen Methoden mit einer einheitlichen Dicke von 0.5 mm mit CO_2 und He als Spülgasen. Der Luftfluss an der Membranaußenseite wurde konstant auf $F_{\text{Luft}} = 150 \text{ mL min}^{-1}$ gehalten, der Fluss der Spülgase betrug 30 mL min^{-1} . He als Spülgas: $F_{\text{He}} = 29 \text{ mL min}^{-1}$, $F_{\text{Ne}} = 1 \text{ mL min}^{-1}$; Δ = Eintopf-Membran, \circ = Pulvermischen. CO_2 als Spülgas: $F_{\text{CO}_2} = 29 \text{ mL min}^{-1}$, $F_{\text{Ne}} = 1 \text{ mL min}^{-1}$; \blacktriangle = Eintopf-Membran, \bullet = Pulvermischen.

Reduktion des Sauerstoff-Flusses beobachtet, wenn CO_2 anstelle von He als Spülgas verwendet wird. Diese Ergebnisse können durch den hemmenden Einfluss von Kohlendioxid auf die Oberflächenaustauschreaktion erklärt werden. Das CO_2 vermindert die Sauerstoff-Freigabe aus dem Festkörper. Diese Annahme ist in vollständiger Übereinstimmung mit bisherigen Befunden,^[22] die unterschiedliche Geschwindigkeiten des Sauerstoffaustauschs an der Oberfläche in verschiedenen Gasatmosphären feststellten. Über die Arrhenius-Auftragung wird die gleiche Aktivierungsenergie von $E_a = (128 \pm 4) \text{ kJ mol}^{-1}$ für die Sauerstoffpermeation bestimmt, unabhängig davon, ob He oder CO_2 als Spülgas verwendet wird. Tong et al.^[23] haben berichtet, dass eine einheitliche Aktivierungsenergie ein wichtiges Merkmal für eine stabile Sauerstoffpermeation durch MIECM-Membranen ist. Es ist zu erwähnen, dass in unserem Fall im Temperaturbereich von 900 bis 1000 °C eine einheitliche Aktivierungsenergie gefunden wurde.

Der Einfluss, den die Flussgeschwindigkeit des Spülgases auf die Sauerstoffpermeation ausübt, wird in Abbildung S4 der Hintergrundinformationen gezeigt. Erwartungsgemäß steigt die Sauerstoffpermeation mit dem Sauerstoffgradienten über die Membran, was durch den schnellen Abtransport von Sauerstoff über eine einfache Erhöhung der Flussgeschwindigkeit des Spülgases erreicht werden kann.

Abbildung 6 zeigt die Sauerstoffpermeation durch eine 40NFO-60CGO-Membran während einer Langzeitmessung bei 1000 °C. Im Lauf des Experiments wurde ein gleichbleibender Sauerstoff-Fluss von $0.30 \text{ mL min}^{-1} \text{cm}^{-2}$ gemessen. Nach dem Experiment wurde die Probe mit XRD untersucht. Abbildung 1 c zeigt, dass die Zweiphasenstruktur erhalten blieb, was die ausgezeichnete Stabilität von 40NFO-60CGO-Membranen in CO_2 -haltigen Atmosphären ein weiteres Mal belegt. Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit den

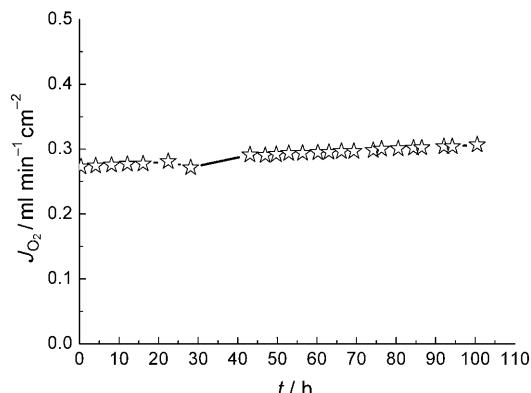


Abbildung 6. Sauerstoffpermeation J_{O_2} durch die Eintopf-40NFO-60CGO-Membran bei 1000 °C in einem Langzeitexperiment. Bedingungen: $29 \text{ mL min}^{-1} \text{ CO}_2$ als Spülgas, $1 \text{ mL min}^{-1} \text{ Ne}$ als interner Standard, 150 mL min^{-1} Luft auf der Zufuhrseite.

Befunden aus der In-situ-XRD-Messung, die ebenfalls die CO_2 -Stabilität von 40NFO-60CGO nachweist. Anders als bei der 40NFO-60CGO-Membran bilden sich in Barium- und Strontium-haltigen Perowskit-Materialien wie $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSFZ) oder $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) rasch Carbonate, und der Sauerstoff-Fluss bricht zusammen, sobald CO_2 dem Spülgas zugeführt wird.

Neuartige CO_2 -stabile cobalfreie Zweiphasenmembranen aus 40 Gew.-% NiFe_2O_4 und 60 Gew.-% $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (40NFO-60CGO) wurden über eine direkte Sol-Gel-Eintopfmethode sowie durch Mörsern der gepulverten Komponenten synthetisiert. Hochtemperatur-in-situ-XRD belegt, dass die beiden Phasen NFO und CGO während wiederholter Zyklen von Heizen und Abkühlen zwischen Raumtemperatur und 1000 °C sowohl an Luft als auch in einer Atmosphäre mit 50 Vol.-% CO_2 stabil bleiben. EDXS und BSEM zeigen die Aggregation von Körnern des gleichen Typs in Membranen, die durch Mischen der beiden Pulver hergestellt wurden. An der Eintopf-Membran wurden mit reinem He und CO_2 als Spülgas Sauerstoff-Flüsse von 0.31 bzw. $0.27 \text{ mL min}^{-1} \text{cm}^{-2}$ gemessen. Diese Werte sind vergleichbar mit denen von $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ und $\text{La}_2\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$, die als vielversprechende CO_2 -stabile Membranen gelten.^[24] Im Lauf einer Langzeitmessung über 100 h wurde kein Absinken der Sauerstoffpermeation beobachtet. Dies beweist die CO_2 -Stabilität unserer Zweiphasenmembran.

Eingegangen am 18. Juni 2010,
veränderte Fassung am 30. August 2010
Online veröffentlicht am 22. Dezember 2010

Stichwörter: Kohlendioxid · Membranen · Oxidmembranen · Sauerstoffabtrennung

- [1] R. Kneer, D. Toporov, M. Förster, D. Christ, C. Broeckmann, E. Pfaff, M. Zwick, S. Engels, M. Modigell, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 198–207.
- [2] a) H. Q. Jiang, Z. W. Cao, S. Schirrmeister, T. Schiestel, J. Caro, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5790–5794; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5656–5660; b) H. Q. Jiang, H. H. Wang, F. Y. Liang, S.

- Werth, T. Schiestel, J. Caro, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3027–3030; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2983–2986; c) H. Q. Jiang, H. H. Wang, S. Werth, T. Schiestel, J. Caro, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9481–9484; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9341–9344; d) H. H. Wang, Y. Cong, W. S. Yang, *Chem. Commun.* **2002**, 1468–1469; e) H. Q. Jiang, F. Y. Liang, O. Czuprat, K. Efimov, A. Feldhoff, S. Schirrmeister, T. Schiestel, H. H. Wang, J. Caro, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7898–7903; f) H. Q. Jiang, L. Xing, O. Czuprat, H. H. Wang, S. Schirrmeister, T. Schiestel, J. Caro, *Chem. Commun.* **2009**, 6738–6740; g) J. Pérez-Ramírez, B. Vieland, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1136–1139; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1112–1115.
- [3] a) H. H. Wang, S. Werth, T. Schiestel, J. Caro, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7066–7069; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6906–6909; b) G. A. Richards, K. H. Casleton, B. T. Chorpeling, *Proc. IMechE Part A* **2005**, *219*, 121–126; c) S. Rezvani, Y. Huang, D. McIlveen-Wright, N. Hewitt, J. D. Mondol, *Fuel* **2009**, *88*, 2463–2472; d) B. J. P. Buhre, L. K. Elliott, C. D. Sheng, R. P. Gupta, T. F. Wall, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2005**, *31*, 283–307.
- [4] a) W. J. Jin, C. Zhang, X. F. Chang, Y. Q. Fan, W. H. Xin, N. P. Xu, *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 3064–3068; b) W. Q. Jin, C. Zhang, P. Zhang, Y. Q. Fan, N. P. Xu, *AICHE J.* **2006**, *52*, 2545–2550.
- [5] a) C. S. Chen, S. J. Feng, S. Ran, D. C. Zhu, W. Liu, H. J. M. Bouwmeester, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5354–5356; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5196–5198; b) X. Y. Tan, Y. T. Liu, K. L., *AICHE J.* **2005**, *51*, 1991–2000; c) Z. P. Shao, W. S. Yang, Y. Cong, H. Dong, J. H. Tong, G. X. Xiong, *J. Membr. Sci.* **2000**, *172*, 177–188.
- [6] a) H. H. Wang, C. Tablet, A. Feldhoff, J. Caro, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1785–1788; b) X. F. Zhu, H. H. Wang, W. S. Yang, *Chem. Commun.* **2004**, 1130–1131; c) K. Watanabe, M. Yuasa, T. Kida, Y. Teraoka, N. Yamazoe, K. Shimano, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 2367–2370; d) K. Efimov, T. Halfer, A. Kuhn, P. Heitjans, J. Caro, A. Feldhoff, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1540–1544.
- [7] a) J. Martynczuk, K. Efimov, L. Robben, A. Feldhoff, *J. Membr. Sci.* **2009**, *344*, 62–70; b) M. Arnold, H. H. Wang, A. Feldhoff, *J. Membr. Sci.* **2007**, *293*, 44–52.
- [8] J. Beckers, G. Rothenberg, *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 223–225.
- [9] C. Zhang, X. Chang, Y. Fan, W. Jin, N. Xu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 2000–2005.
- [10] a) I. Kagomiya, T. Iijima, H. Takamura, *J. Membr. Sci.* **2006**, *286*, 180–184; b) S. G. Lia, W. Q. Jin, N. P. Xu, J. Shi, *J. Membr. Sci.* **2001**, *186*, 195–204; c) J. Sunarso, S. Baumann, J. M. Serra, W. A. Meulenberg, S. Liu, Y. S. Lin, J. C. Diniz da Costa, *J. Membr. Sci.* **2008**, *320*, 13–41.
- [11] K. Wu, S. Xie, G. S. Jiang, W. Liu, C. S. Chen, *J. Membr. Sci.* **2001**, *188*, 189–193.
- [12] a) F. T. Akin, Y. S. J. Lin, *J. Membr. Sci.* **2004**, *231*, 133–146; b) J. Kim, Y. S. Lin, *J. Membr. Sci.* **2003**, *167*, 123–133.
- [13] J. E. ten Elshof, N. Q. Nguyen, M. W. den Otter, H. J. M. Bouwmeester, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 4361–4366.
- [14] K. Kobayashi, T. Tsunoda, *Solid State Ionics* **2004**, *175*, 405–408.
- [15] C. S. Chen, Dissertation, Universität Twente, Niederlande, **1994**.
- [16] a) V. V. Kharton, A. V. Kovalevsky, A. P. Viskup, F. M. Figueiredo, A. A. Yaremchenko, E. N. Naumovich, F. M. B. Marques, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 2814–2821; b) A. L. Shaula, V. V. Kharton, F. M. B. Marques, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *24*, 2631–2639; c) V. V. Kharton, A. V. Kovalevsky, A. P. Viskup, A. L. Shaula, F. M. Figueiredo, E. N. Naumovich, F. M. B. Marques, *Solid State Ionics* **2003**, *160*, 247–258.
- [17] a) Q. M. Li, X. F. Zhu, W. S. Yang, *J. Membr. Sci.* **2008**, *325*, 11–15; b) X. F. Zhu, Q. M. Li, Y. Cong, W. S. Yang, *Catal. Commun.* **2008**, *10*, 309–312; c) H. H. Wang, W. S. Yang, Y. Cong, X. F. Zhu, Y. S. Lin, *J. Membr. Sci.* **2003**, *224*, 107–115.
- [18] a) J. X. Yi, Y. B. Zuo, W. Liu, L. Winnubst, C. S. Chen, *J. Membr. Sci.* **2006**, *280*, 849–855; b) W. Li, T. F. Tian, F. Y. Shi, Y. S. Wang, C. S. Chen, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 5789–5793; c) B. Wang, M. Zhan, D. C. Zhu, W. Liu, C. S. Chen, *J. Solid State Electrochem.* **2006**, *10*, 625–628; d) W. Li, J. J. Liu, C. S. Chen, *J. Membr. Sci.* **2009**, *340*, 266–271.
- [19] a) K. Efimov, M. Arnold, J. Martynczuk, A. Feldhoff, *J. Am. Ceram. Soc.* **2008**, *92*, 876–880; b) A. Feldhoff, M. Arnold, J. Martynczuk, T. M. Gesing, H. Wang, *Solid State Sci.* **2008**, *10*, 689–701.
- [20] S. Liu, R. Ma, R. Jiang, F. Luo, *J. Cryst. Growth* **1999**, *206*, 88–92.
- [21] X. F. Zhu, H. H. Wang, W. S. Yang, *J. Membr. Sci.* **2008**, *309*, 120–127.
- [22] a) J. A. Lane, J. A. Kilner, *Solid State Ionics* **2000**, *136–137*, 927–932; b) K. Yashiro, S. Onuma, A. Kaimai, Y. Nigara, T. Kawada, J. Mizusaki, K. Kawamura, T. Horita, H. Yokokawa, *Solid State Ionics* **2002**, *152–153*, 469–476; c) J. E. ten Elshof, H. J. M. Bouwmeester, H. Verweij, *Solid State Ionics* **1996**, *89*, 81–92.
- [23] J. H. Tong, W. S. Yang, B. C. Zhu, R. Cai, *J. Membr. Sci.* **2002**, *203*, 175–189.
- [24] V. V. Kharton, E. V. Tsipis, E. N. Naumovich, A. Thursfield, M. V. Patrakeev, V. A. Kolotygin, J. C. Waerenborgh, I. S. Metcalfe, *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 1425–1433.