

Eine zweiphasige Keramikmembran mit extrem hohem Wasserstoff-Fluss durch Entmischung einer keramischen Vorstufe

Shunfan Cheng, Yanjie Wang, Libin Zhuang, Jian Xue, Yanying Wei,* Armin Feldhoff, Jürgen Caro* und Haihui Wang*

Abstract: Ein neues Konzept für die Synthese mehrphasiger Kompositkeramiken, das auf der Entmischung einer gemeinsamen keramischen Vorstufe beruht, wurde entwickelt und auf die Synthese einer zweiphasigen wasserstofftransportierenden Keramikmembran angewendet. Die Vorstufe $BaCe_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ zerfällt während eines 10-stündigen Kalzinierens bei 1370°C paritätisch in zwei thermodynamisch stabile Mischoxide mit Perowskitstruktur: In das Cer-reiche $BaCe_{0.85}Fe_{0.15}O_{3-\delta}$ (BCF8515) zu 50 Mol-% und in das Eisen-reiche $BaCe_{0.15}Fe_{0.85}O_{3-\delta}$ (BCF1585) zu 50 Mol-%. Im resultierenden Kompositmaterial übt die orthorhombische Perowskitphase BCF8515 hauptsächlich die Funktion des Protonenleiters aus, die kubische Perowskitphase BCF1585 ist dagegen der hauptsächliche Elektronenleiter. Die zweiphasige keramische Kompositmembran zeigt den extrem hohen Wasserstoff-Fluss von $0.76 \text{ mL min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ bei 950°C und 1.0 mm Membrandicke. Das Prinzip der Selbstentmischung einer Vorstufe in einen Protonen- und einen Elektronenleiter sollte auch auf die Synthese anderer ionen- und elektronentransportierender Keramiken anwendbar sein.

Gegenwärtig erfahren keramische Protonen-Elektronen-Gemischleiter große Aufmerksamkeit wegen ihres möglichen Einsatzes als Wasserstoff-^[1a-c] oder Feuchtesensor^[1d,e] ebenso wie als Wasserstoffpumpe.^[1f,g] Diese Protonen-Elektronen-Gemischleiter können als Membran zur Wasserstoffabtrennung^[1h-k] wie auch in katalytischen Membranreaktoren Verwendung finden.^[1l] Auch der Einsatz in Brennstoffzellen,^[1m-q] als Festelektrolyt in der Ammoniaksynthese^[1r,s] oder als Photokatalysator in der Wasserspaltung sind denkbar.^[1t]

[*] S. Cheng, Y. Wang, L. Zhuang, Dr. Y. Wei, Prof. H. Wang
School of Chemistry and Chemical Engineering
South China University of Technology
510640 Guangzhou (China)
E-Mail: ceyywei@scut.edu.cn
hhwang@scut.edu.cn

Dr. J. Xue, Dr. Y. Wei, Prof. A. Feldhoff, Prof. J. Caro
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
Callinstraße 3A, 30167 Hannover (Deutschland)
E-Mail: juergen.caro@pci.uni-hannover.de

Prof. H. Wang
School of Chemical Engineering
The University of Adelaide
Adelaide, SA 5005 (Australien)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter:
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201604035> zu finden.

Die meisten dieser Protonen-Elektronen-Gemischleiter sind ABO_3 -Perowskite wie $SrCeO_3$, $BaCeO_3$, $SrZrO_3$, $CaZrO_3$ und $SrTiO_3$. Die mit diesen keramischen Membranen selbst bei hohen Temperaturen (800–950°C) erreichbaren Wasserstoff-Flüsse liegen noch weit unter industriellen Anforderungen, besonders wegen ihrer ungenügenden elektronischen Leitfähigkeit.^[2-4] Um die Wasserstoff-Flüsse durch solche Membranen zu erhöhen, wurden die entsprechenden Materialien zur Erhöhung der elektronischen Leitfähigkeit auf der B-Position durch Dotieren mit dreiwertigen Elementen, insbesondere mit Seltenen Erden, modifiziert. Beispiele sind das Dotieren von $SrCeO_3$ und $BaCeO_3$ mit Eu, Sm, Mn und Nd.^[5-7] Die Wasserstoff-Flüsse durch Membranen dieser modifizierten Gemischleiter liegen aber immer noch unter $0.03 \text{ mL min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, da die elektronische Leitfähigkeit zwar verbessert wurde, aber nicht in ausreichendem Maße. Ein alternativer Weg, den Wasserstoff-Fluss zu erhöhen, ist die Entwicklung zweiphasiger Materialien: Ein Protonenleiter und ein Elektronenleiter, vorzugsweise ein Metall wie Nickel, bilden jeweils ein Perkolationsnetzwerk für Protonen und Elektronen. Beispiele für solche Keramik-Metall-Komposite (Cermets) sind $Ni-BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$,^[8] $Ni-BaCe_{0.95}Tb_{0.05}O_{3-\delta}$,^[9] und $Ni-BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$.^[10] Der Wasserstoff-Fluss durch diese Cermets konnte um etwa eine Größenordnung gegenüber dem in vollkeramischen Protonen-Elektronen-Gemischleitern erhöht werden. Die Keramik-Metall-Materialkompatibilität erwies sich aber als Schwachpunkt; mechanische Probleme treten beim Temperaturwechsel auf, auch kommt es zu chemischen Reaktionen zwischen Metall und Keramik.

Als Alternative zu den bekannten einphasigen keramischen Protonen-Elektronen-Gemischleitern und den zweiphasigen Cermets wurden zweiphasige keramische Membranen entwickelt, z.B. $La_{5.5}WO_{11.25-\delta}-La_{0.87}Sr_{0.13}CrO_{3-\delta}$,^[1h] $BaCe_{0.2}Zr_{0.7}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ (BCZY27)- $Sr_{0.95}Ti_{0.9}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$ (STN95).^[11] Für ihre Herstellung wird normalerweise jede Oxidphase getrennt synthetisiert, und die beiden Oxidphasen werden anschließend homogenisiert, üblicherweise durch Kugelmahlen.^[1h,i,11,12] Als problematisch stellte sich das Langzeitverhalten dieser Materialien bei der Einsatztemperatur von 800–950°C heraus: Die Phasenreinheit ging verloren, die beiden Phasen reagierten miteinander, und es kam zum Ionenaustausch durch Festkörperpermeationdiffusion. Neue Fremdphasen tauchten beispielsweise für das zweiphasige Kompositmaterial BCZY27 als Protonenleiter und STN95 als Elektronenleiter auf.^[11] Auch in der Kontaktzone zwischen $Ce_{0.85}Gd_{0.1}Cu_{0.05}O_{2-\delta}$ (CGCO) und $La_{0.6}Ca_{0.4}FeO_{3-\delta}$ (LCF) wurde bei CGCO-LCF-Kompositmembranen eine Kationendiffusionszone gefunden.^[13] Mit dem Ziel, die Leitfähigkeit

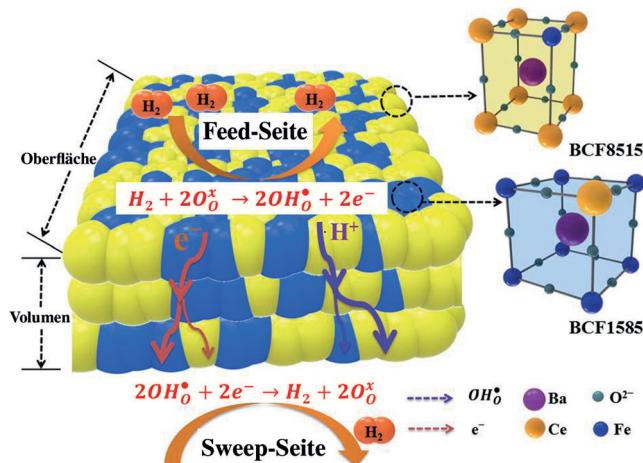


Abbildung 1. Konzept der zweiphasigen protonen- und elektronenleitenden Kompositmembran. Die beiden Perkolationsnetzwerke bauen sich selbstständig auf. Die keramische Vorstufe $\text{BaCe}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ zerfällt beim Kalzinieren in die Cer-reiche Oxidphase $\text{BaCe}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ (BCF8515) als Protonenleiter und die Eisen-reiche Oxidphase $\text{BaCe}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{O}_{3-\delta}$ (BCF1585) als Elektronenleiter. $\text{OH}_\text{o}^\bullet$ ist der protonierte Gittersauerstoff.

keit einer Korngrenzenphase zu erhöhen, wurde von Lin et al.^[12] auch versucht, solche Korngrenzenphasen gezielt zu synthetisieren. Liu et al.^[14] berichteten, dass auch Nanopartikel in der Korngrenze die Leitfähigkeit erhöhen und zugleich die Stabilität verbessern können. Daher erweist es sich als zentrales Problem, die Kationenmigration zwischen den beiden koexistierenden Phasen zu unterbinden, damit es nicht zum Konzentrationsausgleich kommt.

Hier stellen wir ein neues Konzept zur Präparation mehrphasiger Keramiken vor, besonders zur Synthese zweiphasiger keramischer Membranen. Die beiden koexistierenden Phasen enthalten dieselben chemischen Elemente, aber in unterschiedlichen Konzentrationen und in verschiedener kristallographischer Symmetrie. Eisen-haltiges Bariumcerat $\text{BaCe}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ wurde wegen seiner hohen Protonenleitfähigkeit als praxisrelevantes Modellsystem gewählt.^[15] Eine keramische Vorstufe der Ausgangszusammensetzung $\text{BaCe}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ zerfällt beim Kalzinieren äquimolar in zwei thermodynamisch stabile Phasen: in den Cer-reichen Perowskit $\text{BaCe}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ (BCF8515) und den Eisen-reichen Perowskit $\text{BaCe}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{O}_{3-\delta}$ (BCF1585). Die resultierende Kompositkeramik besteht zu gleichen molaren Anteilen aus der orthorhombischen Perowskitphase BCF8515 und der kubischen Perowskitphase BCF1585 (Abbildung 1). In dieser Zusammensetzung ist die BCF8515-Phase der hauptsächliche Protonenleiter und die BCF1585-Phase der hauptsächliche Elektronenleiter. Dieses Zusammenspiel von Protonen- und Elektronenleitung gewährleistet hohe Wasserstoff-Flüsse. Wie bereits oben festgestellt, erfolgt keine Kationenmigration, sodass die beiden Phasen langzeitstabil koexistent sind. Abbildung 1 zeigt, dass Protonen und Elektronen durch ein sich bildendes Perkolationsnetzwerk transportiert werden können. Auf der Feed-Seite der Membran wird Wasserstoff in einer Oberflächenreaktion als protonierter Gittersauerstoff in die Keramik eingebaut [Gl. (1)].



Die keramische Vorstufe mit der molaren Ausgangszusammensetzung $\text{BaCe}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ wurde bei 1370°C kalziniert. Die Analyse der Röntgenbeugungs(XRD)-Daten (Abbildung 2) zeigt, dass sich diese Vorstufe äquimolar in die beiden Phasen BCF8515 und BCF1585 zersetzt hat. BCF8515 ist ein orthorhombischer Perowskit, BCF1585 ein kubischer Perowskit.

Zum Vergleich mit der Entmischungstechnik wurde die Kompositkeramik BCF8515-BCF1585 auch klassisch präpariert. Dies heißt, die beiden Perowskite BCF8515 und BCF1585 wurden getrennt synthetisiert, als Pulver äquimolar gemischt, durch Kugelmahlen homogenisiert und bei 1370°C an Luft kalziniert. Die XRD der beiden Komposite, einmal klassisch wie beschrieben präpariert (Probe iii) und einmal durch die Entmischung der $\text{BaCe}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ -Vorstufe präpariert (Probe iv), sind identisch (Abbildung 2).

Darüber hinaus wurde eine Probenserie mit unterschiedlichem Cer/Eisen-Verhältnis $\text{BaCe}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 0.9$) präpariert. Nach dem Kalzinieren bei 1370°C wurden die entstehenden Phasen röntgenographisch analysiert. Auch die Ergebnisse dieser Analyse befinden sich in völliger Übereinstimmung mit unserer Entmischungshypothese. Ist der Eisengehalt des Mischoxids $\text{BaCe}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ unter 0.15 oder über 0.85, zeigt die XRD nur einen einphasigen Perowskit (Abbildung S1 der Hintergrundinformationen). Für Eisengehalte zwischen 0.15 und 0.85 werden nach dem Kalzinieren die koexistierenden orthorhombischen BCF8515- und kubischen BCF1585-Perowskitphasen nachgewiesen (Abbildung S2).

Wir halten die unterschiedlichen Ionenradien als ursächlich für die beobachtete Entmischung der Vorstufe: Ce^{3+} und Ce^{4+} mit 1.15 bzw. 1.01 Å; Fe^{2+} , Fe^{3+} und Fe^{4+} mit 0.92 , 0.785 bzw. 0.725 Å.^[16,17] Die unterschiedlichen Ionenradien sind unseres Erachtens der Grund für den beobachteten Zerfall der Vorstufe $\text{BaCe}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.15 \leq x \leq 0.85$) in die beiden

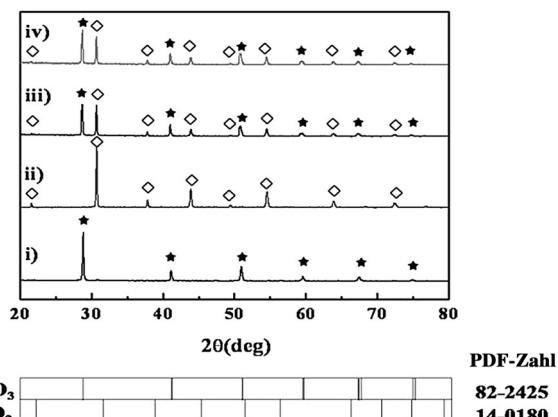


Abbildung 2. XRD verschiedener Eisen-haltiger Bariumcerat-Keramiken. i) BCF8515 als Einzelphase; ii) BCF1585 als Einzelphase; iii) BCF8515-BCF1585-Kompositmembran, hergestellt durch Kugelmahlen und nachfolgendes Kalzinieren der Einzelphasen BCF8515 und BCF1585; iv) BCF8515-BCF1585-Kompositmembran, hergestellt durch Zerfall der Vorstufe BCF5050. Alle Proben wurden 10 h bei 1370°C an Luft kalziniert.

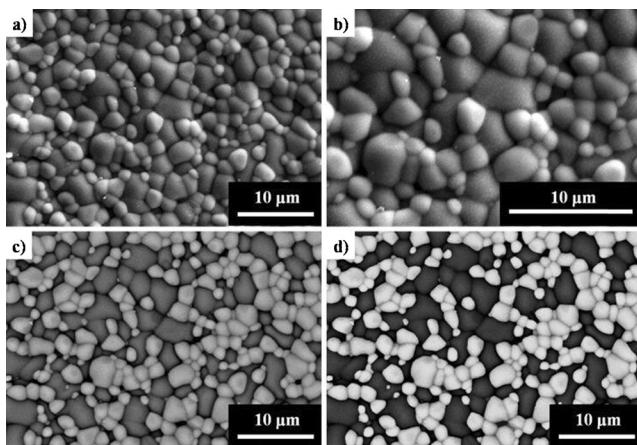


Abbildung 3. Rasterelektronenmikroskopie (SEM) der zweiphasigen Kompositmembran BCF8515-BCF1585. a) Sekundärelektronen-SEM bei schwach erregter Linse. b) Sekundärelektronen-SEM bei stark erregter Linse. c) Rückstreu-SEM (back scattered electron micrographs, BSEM) und d) bearbeitete BSEM-Aufnahme von (c). Die hellen Partikel sind BCF8515, die dunklen Partikel sind BCF1585.

Phasen BCF1585 und BCF8515. Abbildung 3 zeigt, dass sich die BCF8515- und BCF1585-Partikel deutlich unterscheiden und keine zusätzliche Korngrenzenphase existiert.

Abbildung 4 zeigt die Wasserstoff-Flüsse durch die zweiphasige BCF8515-BCF1585-Kompositmembran und im Vergleich durch die einphasigen BCF8515- und BCF1585-Keramikmembranen als Funktion der Temperatur (Membrandicke jeweils 1 mm). Für die zweiphasige BCF8515-BCF1585-Kompositkeramik wird der extrem hohe Wasserstoff-Fluss von $0.76 \text{ mL min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ bei 950°C gefunden. Dies ist der höchste bisher an Keramiken gemessene Wasserstoff-Fluss. Wie zu erwarten ist, liegen die Wasserstoff-Flüsse der beiden reinen Keramiken BCF8515 und BCF1585 weit unter dem Wert der zweiphasigen Kompositmembran (Abbildung 4). Im Fall der einphasigen Membran BCF8515 ist die Elektronenleitfähigkeit und im Fall der BCF1585-Membran die Protonenleitung limitierend. Detaillierte Untersuchungen zur Leitfähigkeit der einphasigen Keramiken BCF8515 und BCF1585 sowie der zweiphasigen Kompositkeramik BCF8515-BCF1585 sind in Abbildung S5 zu finden.

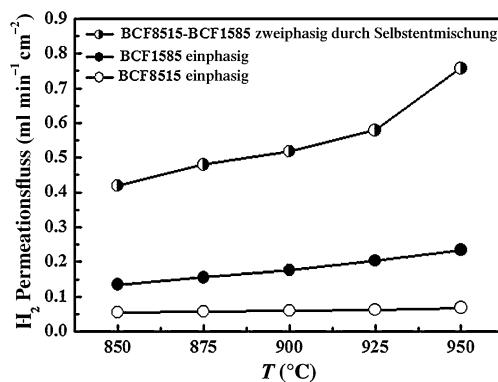


Abbildung 4. Vergleich der Wasserstoff-Flüsse durch jeweils 1 mm dicke Keramikscheiben. Feed-Seite der Membranen: $50 \text{ mL min}^{-1} \text{ H}_2 + 50 \text{ mL min}^{-1} \text{ He}$ (Gesamtfluss 100 mL min^{-1} eines 50:50-H₂/He-Gemisches). Spülgas-Seite: 60 mL min^{-1} Ar. Membrandicke 1.0 mm.

Die durch Entmischung entstandene zweiphasige BCF8515-BCF1585-Kompositkeramik zeigt sowohl Sauerstoffionen- als auch Protonenleitung (Abbildung S6). Der gefundene Sauerstoff-Fluss der Kompositmembran beträgt bei 950°C etwa $0.12 \text{ mL min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ bei 950°C ; dies ist allerdings ein eher geringer Wert. Ein Sauerstoff- wie auch Wasserstofftransport wurde ebenfalls für die Keramikmembran $\text{Ce}_{0.85}\text{Tb}_{0.05}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ^[18] gefunden. Die Variation der Gaszusammensetzung auf der Feed-Seite der Membran zeigt, dass der Wasserstoff-Fluss durch die Gegenwart anderer Gase nicht beeinflusst wird (Abbildung S7). Dieser experimentelle Befund belegt, dass Sauerstoffionenleiter auch mögliche Protonenleiter sind, vorausgesetzt, sie sind in reduzierender Atmosphäre chemisch hinreichend stabil.

Abbildung 5 und Tabelle S1 geben einen Vergleich der Wasserstoff-Flüsse verschiedener ein- und zweiphasiger Keramiken wie auch diverser Cermets. Auch wenn die experimentellen Bedingungen der Membranausprüfung nicht immer identisch waren, folgt doch deutlich, dass der Wasserstoff-Fluss der durch Entmischen präparierten zweiphasigen BCF8515-BCF1585-Keramikmembran weit über dem anderer wasserstofftransportierender Membranen liegt. Noch höhere Wasserstoff-Flüsse lassen sich erzielen, wenn die Membrandicke von gegenwärtig 1 mm reduziert wird, z. B. als Dünnschicht auf einem porösen inerten Träger. Auch eine Vergrößerung der spezifischen Oberfläche der Zweiphasenkeramik durch Aufbau einer porösen Schicht kann die Geschwindigkeit des Wasserstoffeinbaus und -ausbaus in die bzw. aus der Keramik beschleunigen.

Wir haben hier eine neue Strategie zur Präparation mehrphasiger Keramiken vorgestellt. Im konkreten Fall zerfällt die keramische Vorstufe $\text{BaCe}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ durch Kalzinieren bei 1370°C in zwei Phasen: in die orthorhombische

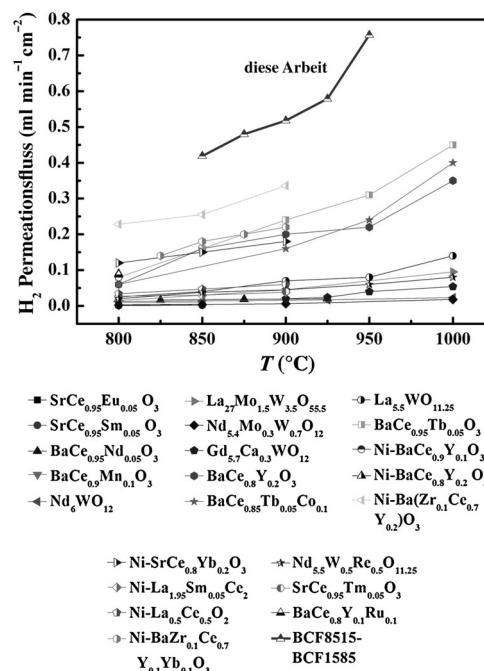


Abbildung 5. Vergleich der Wasserstoff-Flüsse durch keramische Membranen: Ein- und Zweiphasenkeramiken sowie Cermets.^[5-7, 8, 10, 18, 19] Details siehe Tabelle S1.

Cer-reiche Perowskitphase $\text{BaCe}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ (BCF8515) und in die kubische Eisen-reiche Perowskitphase $\text{BaCe}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{O}_{3-\delta}$ (BCF1585). Während der mehrwöchigen Ausprüfung der zweiphasigen Kompositkeramik erwies sich die Koexistenz beider Phasen als langzeitstabil. Es treten scharfe Korngrenzen ohne eine zusätzliche Korngrenzenphase auf. Entsprechend der Zusammensetzung der keramischen Vorstufe $\text{BaCe}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ zerfällt diese paritätisch in 50 Mol-% BCF8515 und 50 Mol-% BCF1585. Die entstehende zweiphasige Kompositkeramik zeigt den extrem hohen Wasserstoff-Fluss von $0.76 \text{ mL min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ bei 950°C und einer Membrandicke von 1 mm. Dieses Selbstentmischungskonzept ist prinzipiell geeignet, mehrphasige Keramiken mit Ionen- und Elektronenleitung zu präparieren, nicht nur solche mit Protonen-, sondern auch mit Sauerstoffionenleitung.

Danksagung

Diese Arbeiten wurden finanziert durch die Natural Science Foundation of China for Distinguished Young Scholars of China (no. 21225625), die Natural Science Foundation of China (21536005) und die Natural Science Foundation of the Guangdong Province (2014A030312007). Wir danken auch dem Sino-German Center for Science Promotion, Projekt GZ 911, Beijing. Y.W. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung. Frank Steinbach (Hannover) und Hongbin Chen (Guangzhou) wird für technische Unterstützung gedankt.

Stichwörter: Elektronenleiter · Keramikmembranen · Protonenleiter · Wasserstoffpermeation · Zweiphasenkomposit

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 10895–10898
Angew. Chem. **2016**, *128*, 11055–11058

- [1] a) H. Iwahara, Y. Asakura, K. Katahira, M. Tanaka, *Solid State Ionics* **2004**, *168*, 299–310; b) N. Taniguchi, T. Kuroha, C. Nishimura, K. Lijima, *Solid State Ionics* **2005**, *176*, 2979–2983; c) Z. Y. Tang, X. G. Li, J. H. Yang, J. Yu, J. Wang, Z. N. Tang, *Sens. Actuators B* **2014**, *195*, 520–525; d) W. S. Wang, A. Vitae, A. V. Virkar, *Sens. Actuators B* **2004**, *98*, 282–290; e) J. Zhao, Y. P. Liu, X. W. Li, G. Y. Lu, L. You, X. S. Liang, F. M. Liu, T. Zhang, Y. Du, *Sens. Actuators B* **2013**, *181*, 802–809; f) H. Uchida, H. Kimura, H. Iwahara, *J. Appl. Electrochem.* **1990**, *20*, 390–394; g) Y. Kawamura, K. Isobe, T. Yamanishi, *Fusion Eng. Des.* **2007**, *82*, 113–121; h) S. Escolástico, C. Solís, C. Kjølseth, J. M. Serra, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 3736–3746; i) E. Rebollo, C. Mortalo, S. Escolástico, S. Boldrini, S. Barison, J. M. Serra, M. Fabrizio, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 3675–3686; j) Y. Wei, J. Xue, H. Wang, J. Caro, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 11619–11621; k) Y. Wei, J. Xue, W. Fang, Y. Chen, H. Wang, J. Caro, *J. Membr. Sci.* **2015**, *488*, 173–181; l) Y. T. Liu, X. Y. Tan, K. Li, *Cat. Rev.* **2006**, *48*, 145–198; m) L. Yang, S. Wang, K. Blinn, M. Liu, Z. Liu, Z. Cheng, M. Liu, *Science* **2009**, *326*, 126–129; n) L. Bi, E. Fabbri, Z. Q. Sun, E. Traversa, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 409–412; o) L. Bi, E. Fabbri, Z. Q. Sun, E. Traversa, *Solid State Ionics* **2011**, *196*, 59–64; p) E. Fabbri, B. Lei, D. Pergolesi, E. Traversa, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 195–208; q) T. Yajima, K. Koide, H. Takai, N. Fukatsu, H. Iwahara, *Solid State Ionics* **1995**, *79*, 333–337; r) Z. J. Li, R. Q. Liu, J. D. Wang, Y. H. Xie, F. Yue, *J. Solid State Electrochem.* **2005**, *9*, 201–204; s) J. L.

- Yin, X. W. Wang, J. H. Xu, H. T. Wang, F. Zhang, G. L. Ma, *Solid State Ionics* **2011**, *185*, 6–10; t) K. M. Parida, K. H. Reddy, S. Martha, D. P. Das, N. Biswal, *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 12161–12168.
[2] R. C. T. Slade, N. Singh, *Solid State Ionics* **1993**, *61*, 111–114.
[3] H. Iwahara, T. Yajima, T. Hibino, K. Ozaki, H. Suzuki, *Solid State Ionics* **1993**, *61*, 65–69.
[4] N. Sata, K. Hiramoto, M. Ishigame, S. Hosoya, N. Niimura, S. Shin, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 15795–15799.
[5] S. J. Song, E. D. Wachsman, J. Rhodes, S. E. Dorris, U. Balachandran, *Solid State Ionics* **2004**, *167*, 99–105.
[6] G. T. Li, G. X. Xiong, S. S. Sheng, W. S. Yang, *Chin. Chem. Lett.* **2001**, *12*, 937–940.
[7] M. Y. Cai, S. Liu, K. Efimov, J. Caro, A. Feldhoff, H. H. Wang, *J. Membr. Sci.* **2009**, *343*, 90–96.
[8] H. Kim, B. Kim, J. Lee, K. Ahn, H. R. Kim, K. J. Yoon, B. K. Kim, Y. W. Cho, H. W. Lee, J. H. Lee, *Ceram. Int.* **2014**, *40*, 4117–4126.
[9] X. X. Meng, J. Song, N. T. Yang, B. Meng, X. Y. Tan, Z. F. Ma, K. Li, *J. Membr. Sci.* **2012**, *401*, 300–305.
[10] S. M. Fang, K. Brinkman, F. L. Chen, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 725–730.
[11] J. S. Fish, S. Ricote, F. Lenrick, L. R. Wallenberg, T. C. Holgate, R. O'Hayre, N. Bonanos, *J. Mater. Sci.* **2013**, *48*, 6177–6185.
[12] Y. Lin, S. M. Fang, D. Su, K. S. Brinkman, F. L. Chen, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6824.
[13] W. Fang, F. Y. Liang, Z. W. Cao, F. Steinbach, A. Feldhoff, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4847–4850; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4929–4932.
[14] Y. Liu, X. F. Zhu, M. R. Li, R. P. O'Hayre, W. S. Yang, *Nano Lett.* **2015**, *15*, 7678–7683.
[15] H. Iwahara, Y. Asakura, K. Katahira, M. Tanaka, *Solid State Ionics* **2004**, *168*, 299–310.
[16] X. F. Zhu, H. H. Wang, W. S. Yang, *Chem. Commun.* **2004**, 1130–1131.
[17] X. F. Zhu, Y. Cong, W. S. Yang, *J. Membr. Sci.* **2006**, *283*, 158–163.
[18] J. Song, L. Li, X. Tan, K. Li, *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 7904–7912.
[19] a) S. Escolástico, V. B. Vert, J. M. Serra, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3079–3089; b) E. Vøllestad, C. K. Vigen, A. Magrasó, R. Haugsrud, *J. Membr. Sci.* **2014**, *461*, 81–88; c) Z. A. Li, C. Kjølseth, R. Haugsrud, *J. Membr. Sci.* **2015**, *476*, 105–111; d) W. Xing, P. Rauwel, C. H. Hervoches, Z. A. Li, R. Haugsrud, *Solid State Ionics* **2014**, *261*, 87–94; e) X. H. Tan, X. Y. Tan, N. T. Yang, B. Meng, K. Zhang, S. M. Liu, *Ceram. Int.* **2014**, *40*, 3131–3138; f) M. Marrony, *Proton Conducting Ceramics: From Fundamentals to Applied Research*, CRC Press, **2015**; g) S. Escolástico, C. Solís, T. Scherb, G. Schumacher, J. M. Serra, *J. Membr. Sci.* **2013**, *444*, 276–284; h) X. Y. Tan, J. Song, X. X. Meng, B. Meng, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2012**, *32*, 2351–2357; i) C. D. Zuo, S. E. Dorris, U. Balachandran, M. L. Liu, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4647–4650; j) Z. W. Zhu, W. P. Sun, L. T. Yan, W. F. Liu, W. Liu, *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 6337–6342; k) S. J. Song, T. H. Lee, E. D. Wachsman, L. Chen, S. E. Dorris, U. Balachandran, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, J125–J129; l) L. T. Yan, W. P. Sun, L. Bi, S. M. Fang, Z. T. Tao, W. Liu, *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 4508–4511; m) Z. W. Zhu, L. T. Yan, H. W. Liu, W. P. Sun, Q. P. Zhang, W. Liu, *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 12708–12713; n) S. Escolástico, S. Somacescu, J. M. Serra, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 982–992; o) X. W. Qi, Y. S. Lin, *Solid State Ionics* **2000**, *130*, 149–156; p) H. Matsumoto, T. Shimura, T. Higuchi, *J. Electroanal. Chem.* **2005**, *592*, A488–A492.

Eingegangen am 26. April 2016
Online veröffentlicht am 27. Juli 2016