

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA**

**Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais**

**Priscila Lemes Rachadel**

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS SUPORTADAS DE  
BSCF PARA SEPARAÇÃO DE OXIGÊNIO**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Dachamir Hotza, EQA/UFSC

Coorientador: Ricardo Antonio Francisco Machado, EQA/UFSC

Supervisor no exterior: João Carlos Diniz da Costa, The University of Queensland

**Florianópolis  
2014**

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Rachadel, Priscila Lemes

Desenvolvimento de Membranas Suportadas de BSCF para Separação de Oxigênio / Priscila Lemes Rachadel ; orientador, Dachamir Hotza ; coorientador, Ricardo Antonio Francisco Machado. Florianópolis – SC, 2014. 113p.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Membranas BSCF. 3. Suportes porosos. 4. Membranas suportadas. 5. Fluxo de oxigênio. I. Hotza, Dachamir. II. Machado, Ricardo Antonio Francisco. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

**Priscila Lemes Rachadel**

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS SUPORTADAS DE  
BSCF PARA SEPARAÇÃO DE OXIGÊNIO**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 28 de fevereiro de 2014

---

Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira  
Coordenador do Programa

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Dachamir Hotza  
Orientador  
EQA/UFSC

---

Prof. Dr. Ricardo A. F. Machado  
Coorientador  
EQA/UFSC

---

Prof. Dr. João C. Diniz da Costa  
Supervisor no exterior  
UQ, Austrália

---

Prof. Dr.  
Wander Luiz Vasconcelos  
DEMET/UFMG

---

Prof.<sup>da</sup>. Dr.<sup>a</sup>.  
Célia de Fraga Malfatti  
DEMET/UFRGS

---

Prof. Dr.  
Antonio Pedro Novaes de Oliveira  
EMC/UFSC

---

Prof. Dr. Márcio Celso Fredel  
EMC/UFSC

---

Prof. Dr. Carlos Renato Rambo  
EMC/UFSC



*Aos meus pais, Djalma e Lígia,  
Ao meu querido marido Leandro  
e às nossas filhas, Rá e Tatá,  
com muito orgulho.*



## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus que me deu forças para concluir esta tese e com sua bondade infinita me carregou no colo nos momentos mais difíceis.

À Nossa Senhora Desatadora dos Nós que foi minha grande intercessora nesta jornada.

À toda minha família, especialmente meus pais, Djalma e Lígia, meu marido Leandro e nossas filhas Raíssa e Thaís, que não mediram esforços para que pudessem me ajudar a tornar este sonho realidade.

Ao meu orientador Dachamir Hotza, por me proporcionar as melhores oportunidades e me ensinar a crescer profissionalmente com honestidade e dignidade; por todo apoio, confiança e esforço para o melhor desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu supervisor no exterior Prof. Joe da Costa, por toda atenção e conhecimento transmitido e por permitir o desenvolvimento de parte do meu trabalho sob sua supervisão no laboratório de filmes e membranas inorgânicas (FIMLab) da Universidade de Queensland, na Austrália, os quais foram imprescindíveis para a concretização deste trabalho.

Ao Dr. Julius Motuzas, por sua coorientação no exterior, pelo conhecimento transmitido e por me ensinar a ter segurança no que faço. Aos membros do FIMLab por todo apoio e atenção.

Ao Prof. Ricardo Machado, por sua coorientação e incentivo na parte inicial desta pesquisa junto ao Laboratório de Controle de Processos (LCP).

Ao PGMAT, na pessoa do Prof. Antônio Pedro Novaes de Oliveira, ao Rogério e a todos funcionários que confiaram no meu trabalho e foram sempre prestativos e compreensivos meu muito obrigada.

Agradeço também à agência de fomento CAPES pelo fornecimento da bolsa de estudos no Brasil e no exterior e à Petrobrás pela parceria e suporte financeiro.

Ao Professor Márcio Celso Fredel, obrigada por sua atenção, disponibilidade e contribuição para a realização deste trabalho junto ao laboratório de materiais cerâmicos (CERMAT).

Aos membros da banca examinadora, obrigada por aceitarem o convite e participarem da defesa e discussão desta tese.

Ao pessoal do CERMAT, LABMAT, LCME, LMPT, LCP e NANOTEC, que possibilitaram em seus laboratórios a realização de

análises e uso de materiais contribuindo consideravelmente para o desenvolvimento e conclusão deste estudo.

Aos meus amigos Alysson, Carol e Edgar pela amizade lá na Austrália. Às minhas amigas e companheiras de trabalho, Verônica e Grazi, pessoas especiais que sempre estiveram por perto pro que der e vier.

Por fim, a todos os meus amigos e familiares, que de forma direta ou indireta contribuíram na conclusão desta jornada.

A todos, meu muito obrigada!



## RESUMO

Este trabalho mostra a influência da porosidade do suporte poroso no fluxo de oxigênio de membranas suportadas de composição  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$  (BSCF) utilizadas para separação de oxigênio do ar. Por meio de um modelamento, é mostrada uma prova do efeito de poros não-conectados e relações importantes para os fluxos de oxigênio. Assim, existe uma hipótese e uma forte prova da hipótese. Para essa pesquisa foram produzidas e caracterizadas membranas densas, suportes porosos e membranas suportadas do sistema BSCF de estrutura perovskita. As membranas densas, bem como os suportes porosos, foram produzidos por prensagem uniaxial e co-sinterização. Os suportes porosos foram produzidos utilizando dois diferentes agentes formadores de poros: copolímero em bloco de polioxietileno-polioxipropileno e carbono ativado. Camadas porosas de ativação utilizando carbono ativado como formador de poros também foram produzidas e depositadas sobre as membranas BSCF. Foi encontrado que o copolímero gera uma porosidade não interconectada, prejudicando o desempenho das membranas mais finas depositadas sobre o suporte. A limitação exercida pelo suporte reduziu o fluxo de oxigênio em torno de 30%, o que coincidiu com a redução na condutividade elétrica entre a membrana densa e o suporte (33%) e com o valor da porosidade (35%). Um modelo matemático foi proposto para explicar o transporte de oxigênio por meio do suporte de porosidade não conectada, o qual coincidiu com os resultados experimentais, relacionando a dependência do fluxo com a geometria dos poros, a espessura do suporte e a temperatura. Foi também observado que o carbono ativado gera uma porosidade interconectada, mas não homogênea em toda sua estrutura. As camadas de ativação auxiliaram no aumento significativo do fluxo de oxigênio e, por fim, foi observado que o novo suporte ainda exerceu uma influência negativa no fluxo total de oxigênio, no entanto, de 17% contra aproximadamente 30% em relação ao suporte poroso produzido anteriormente. As membranas densas, os suportes porosos e as membranas suportadas foram também avaliadas sob ensaios de microdureza. Foi observada a forte influência da porosidade nos resultados. Positivamente, foi observado que o ensaio não danificou as membranas assimétricas, mostrando a boa integridade das mesmas, as quais apresentaram valores similares de microdureza àqueles observados nas membranas densas.



## ABSTRACT

This work shows the porosity influence of the porous support in the oxygen flux of supported  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) membranes composition for oxygen separation from air. Considering a modeling, it is shown a proof of the effect of non-connected pores and important relations to oxygen fluxes. Hence, there is a hypothesis and a strong proof of the hypothesis. For this research, dense membranes, porous supports and supported membranes of BSCF system and perovskite structure were produced and characterized. Dense membranes as well as porous supports were produced by dry pressing and co-firing. The porous substrates were fabricated using two different pore forming agents polyoxyethylene-polyoxypropylene block copolymer and activated carbon. Porous activation layers using activated carbon as pore former were also produced and coated on BSCF membranes. It was found that the copolymer generates a non-interconnected porosity, which impairs the performance of the thinner membranes on porous substrates in relation to the oxygen flux. The limitation exerted by the porous support reduced the oxygen flux by 30 %, which matched well with the reduction in electrical conductivity between the dense membrane and support (33 %) and the porosity (35 %). A mathematical model was proposed to explain the transport of oxygen through the non-connected pores, which matched well with the experimental results, by relating the dependence of the overall oxygen flux with the geometry of the pores, the support thickness and the temperature. It was also observed that the activated carbon creates an interconnected porosity, although not homogeneous throughout its structure. The activation layers assisted in a significant increase of oxygen flux and finally, it was also observed that the new support still exerted a negative influence on the oxygen flux, however, 17 %, against approximately 30% compared to the previously produced porous support. Dense membranes, porous substrates and supported membranes were also evaluated under micro hardness tests. It was observed the strong influence of the porosity in the results. Positively, it was observed that the test did not compromise the integrity of the asymmetric membranes, showing good integrity of those, which have presented similar micro hardness values to those observed for the dense membranes.



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1</b> Emissões de CO <sub>2</sub> por setor de produção [2]. .....	21
<b>Figura 1.2</b> Esquema de uma estação de energia <i>oxyfuel</i> utilizando uma unidade <i>MIEC</i> [4]. .....	23
<b>Figura 2.1.1</b> Estrutura geral de uma perovskita (a) e a mesma estrutura visualizada a partir dos octaedros BO <sub>6</sub> (b) (Figura adaptada) [20] .....	31
<b>Figura 2.1.2</b> Transporte de oxigênio através de uma membrana <i>MIEC</i> [33]	
<b>Figura 2.1.3</b> Variação do fator limitante difusão em volume para reação de troca na superfície em função da redução na espessura da membrana (Figura adaptada) [4] .....	34
<b>Figura 2.1.4</b> Condutividade elétrica das membranas sinterizadas em diferentes temperaturas (Figura adaptada) [54] .....	39
<b>Figura 2.1.5</b> Permeação de fluxo de oxigênio em diferentes espessuras de membranas (Figura adaptada) [58] .....	41
<b>Figure 2.2.1</b> Schematic representation of O <sub>2</sub> transport in dense ceramic MIEC membranes [7]. .....	50
<b>Figure 2.2.2</b> General structure of perovskite [1]. .....	51
<b>Figure 2.2.3</b> Oxygen transport through a MIEC membrane. ....	52
<b>Figure 2.2.4</b> Fracture cross-sections (SEM images) of two membranes after oxygen permeation measurements: (a and b) without oxygen activity layer and (c and d) with an oxygen activation layer. <sup>20</sup> .....	57
<b>Figura 3.1.1</b> Fluxograma das etapas de síntese do pó BSCF. ....	66
<b>Figure 4.1.1</b> Oxygen permeation cell. ....	76
<b>Figure 4.1.2</b> SEM images of BSCF sintered supports containing (a) 50 wt.% and (b) 30 wt.% poregen. ....	77
<b>Figure 4.1.3</b> SEM images of cross section (a) and the dense layer surface (b) of the sintered supported BSCF membranes. ....	78
<b>Figure 4.1.4</b> XRD patterns for sintered BSCF dense membrane .....	79
and porous support. ....	79
<b>Figure 4.1.5</b> Oxygen stoichiometry in BSCF materials as a function ..	80
of temperature. ....	80
<b>Figure 4.1.6</b> Electrical conductivity of BSCF dense membrane and porous substrate as a function of the temperature. ....	81
<b>Figure 4.1.7</b> Oxygen flux evolution as a function of temperature for dense and porous supported membranes. ....	82
<b>Figure 4.1.8</b> Oxygen flux evolution as a function of temperature for membranes on different substrate thickness. ....	83

<b>Figure 4.1.9</b> Simulate results (symbols) versus experimental oxygen flux results (lines) for membranes containing a dense layer (0.5mm) and porous layers with varying thickness. ....	85
<b>Figure 4.1.10</b> Computer tomography micrographs of the same pore at different cross sections.....	87
<b>Figure 4.1.11</b> Schematic model for ion diffusion: (a) dense layer and porous substrate, and (b) oxygen transport within the porous substrate. ....	88
<b>Figure 4.2.1</b> XRD patterns for sintered BSCF porous support.....	95
<b>Figure 4.2.2</b> FE-SEM images of BSCF sintered support containing 20 wt% porogen: (a) surface and (b) cross section. ....	96
<b>Figure 4.2.3</b> FE-SEM images of coated non-supported BSCF membrane after oxygen permeation test (a) interface between dense and thin porous activation layer (50 wt% porogen) and (b) surface of the activation layer. ....	96
<b>Figure 4.2.4</b> 3D view of porous structure in a BSCF support: (a) surface and (b) internal.....	98
<b>Figure 4.2.5</b> Pore size distribution throughout the porous BSCF support. ....	98
<b>Figure 4.2.6</b> Oxygen flux evolution for coated membranes with and without support as a function of temperature comparing to the uncoated dense membrane.....	100
<b>Figure 4.2.7</b> Oxygen flux evolution for coated non-supported membranes with different concentrations of porogen in activation layers as a function of temperature.....	101
<b>Figure 4.3.1</b> Optical micrographs of the typical indents after Vickers hardness tests on: (a) the surface of the dense membrane B; (b) the surface of the porous support A; and (c) the surface of the dense layer of supported membrane A.....	106
<b>Figure 4.3.2</b> Micro hardness behavior as a function of the nature and thickness of the samples.....	107

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 2.1.1</b> Composição e propriedades típicas de membranas MIEC planares para separação de oxigênio .....	42
<b>Table 2.2.1.</b> MIEC membranes on porous substrates: materials and properties.....	55
<b>Tabela 3.1.1</b> Matérias primas utilizadas na fabricação das membranas e dos suportes de BSCF .....	65
<b>Tabela 3.2.1</b> Caracterização dos materiais e amostras produzidas .....	69
<b>Table 4.1.1</b> List of membranes prepared as dense, or as porous substrate (30wt.% porogen), or as supported membranes. ....	78
<b>Table 4.2.1</b> Porosity of BSCF support.....	97
<b>Table 4.2.2</b> Connectivity values in the porous BSCF supports .....	99
<b>Table 4.3.1</b> Membranes, supports and supported membranes prepared for Vickers micro hardness test with varying thickness. ....	105





## LISTA DE ABREVIATURAS

AC	<i>Activated carbon</i>
ANOVA	<i>Analysis of Variance</i>
BSCF	<i>Barium Strontium Cobalt Iron</i>
CCS	<i>Carbon Capture and Storage</i>
CP	<i>Co-precipitation</i>
CT	<i>Computerized Tomography</i>
EC	<i>EDTA-citrate</i>
EDTA	<i>Ethylenediamine tetra acetic acid</i>
GC	<i>Gas Chromatography</i>
HV	<i>Vickers hardness</i>
IGCC	<i>Integrated Gasification Combined Cycle</i>
Lc	<i>Critical length</i>
LSCF	<i>Lanthanum Strontium Cobalt Iron</i>
MIEC	<i>Mixed ionic-electronic conducting</i>
Pluronic® F-68	<i>polyoxyethylene-polyoxypropylene block copolymer</i>
PSA	<i>Pressure-Swing-Adsorption</i>
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
SP	<i>Spray pyrolysis</i>
SS	<i>Solid State</i>
TEC	<i>Thermal Expansion Coefficient</i>
TGA	<i>Thermogravimetric analysis</i>
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i>



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>21</b>
1.1 Motivação.....	21
1.2 Contribuição de caráter inovador e justificativas .....	22
1.3 Objetivos .....	24
1.3.1 Objetivo geral.....	24
1.3.2 Objetivos específicos .....	24
1.4 Estrutura da tese .....	25
1.5 Referências.....	27
<b>2. REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>28</b>
2.1 Membranas de Condução Mista Iônica e Eletrônica ( <i>MIEC</i> ): ....	29
Composições, Preparação e Desempenho.....	29
2.1.1 Introdução .....	29
2.1.2 Conceito de MIEC .....	30
2.1.3 Métodos de Preparação das Membranas .....	35
2.1.4 Desempenho das Membranas.....	40
2.1.5 Conclusão.....	42
2.1.6 Referências.....	43
2.2 Current developments of mixed conducting membranes on porous substrates.....	48
2.2.1 Introduction.....	48
2.2.2 MIEC Membranes.....	49
2.2.3 Supported MIEC membranes.....	54
2.2.4 Conclusions.....	58
2.2.5 References.....	59
<b>3. METODOLOGIA GERAL</b> .....	<b>65</b>
3.1 Materiais e Métodos.....	65
3.2 Caracterização.....	67
3.3 Parcerias.....	68

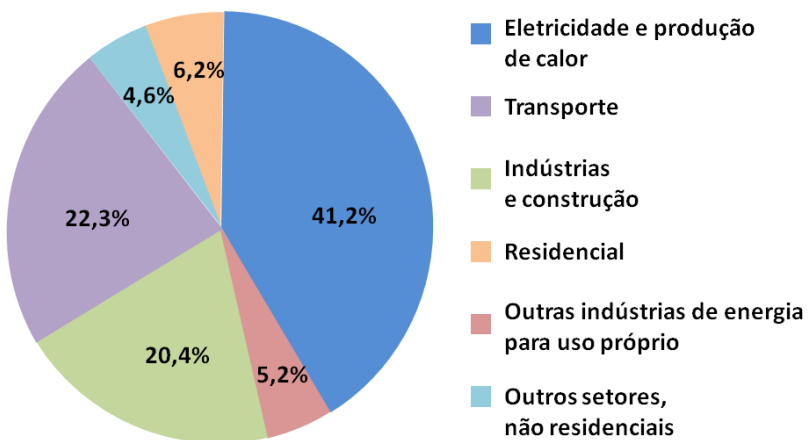
3.4 Referências .....	69
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>71</b>
4.1 The effect of non-ionic porous domains on supported Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> Co <sub>0.8</sub> Fe <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub> membranes for O <sub>2</sub> separation .....	71
4.1.1 Introduction .....	71
4.1.2 Experimental.....	73
4.1.3 Results and Discussion .....	77
4.1.4 Conclusions .....	88
4.1.5 References .....	89
4.2 Influence of porous support on O <sub>2</sub> flux of BSCF asymmetric membranes .....	92
4.2.1 Introduction .....	92
4.2.2 Experimental.....	93
4.2.3 Results and Discussion .....	95
4.2.4 Conclusions .....	101
4.2.5 References .....	101
4.3 Micro hardness behavior of Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> Co <sub>0.8</sub> Fe <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub> membranes for O <sub>2</sub> separation with varying thickness .....	104
4.3.1 Introduction .....	104
4.3.2 Experimental.....	105
4.3.3 Results and Discussion .....	106
4.3.4 Conclusions .....	108
4.3.5 References .....	108
<b>5. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>111</b>
<b>6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>113</b>

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 Motivação

A separação de oxigênio ( $O_2$ ) do ar por membranas cerâmicas densas de condução mista (iônica e eletrônica) é uma tecnologia que se expandiu intensamente nas últimas décadas no campo de pesquisa por ser um meio mais econômico, limpo e eficiente de obtenção de oxigênio e outras misturas gasosas contendo oxigênio. O oxigênio está entre os produtos químicos mais utilizados em todo o mundo com diversas aplicações nos setores industriais [1].

O oxigênio enriquecido ou purificado é empregado nas indústrias de geração de energia por meio do processo de combustão, possibilitando o aumento da eficiência de geração de energia utilizando a mesma quantidade de combustível, devido à maior contribuição da combustão completa. Além disso, pode favorecer a captura e armazenamento de dióxido de carbono ( $CO_2$ ). A Figura 1.1 mostra que a geração de eletricidade e calor a partir de combustíveis fósseis (carvão, petróleo, gás natural) é o setor de maior contribuição nas emissões de  $CO_2$  para a atmosfera, contribuindo significativamente com o aquecimento global.



**Figura 1.1** Emissões de  $CO_2$  por setor de produção [2].

Atualmente, existem três diferentes possibilidades para a geração de energia a partir de combustíveis fósseis que utilizam oxigênio e auxiliam na redução de  $\text{CO}_2$  nos gases de combustão, facilitando o seu sequestro e posterior armazenamento [3]:

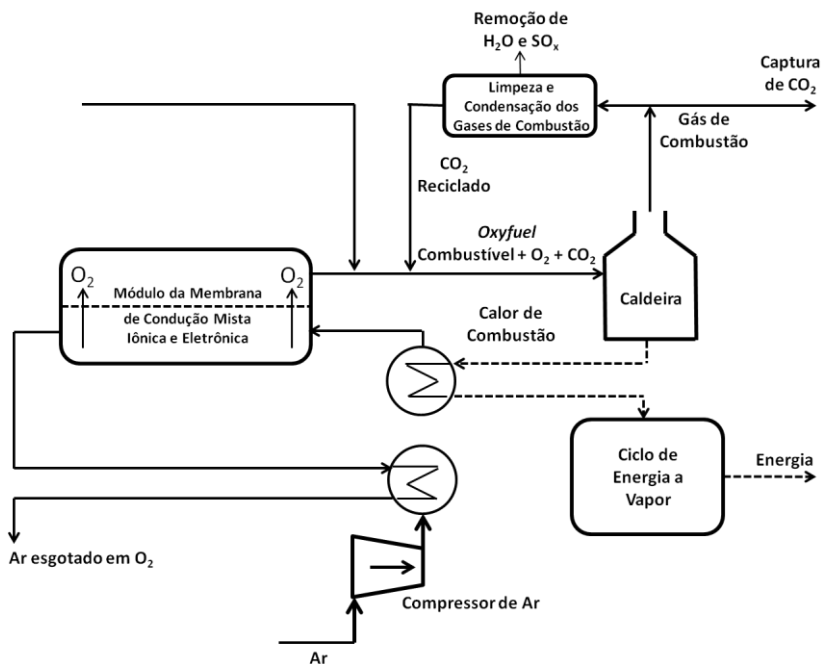
- Pré-combustão ou *IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle)*: o combustível é primeiramente gaseificado com o oxigênio para produzir um gás de síntese. Este gás é então quimicamente convertido em fluxos separados de dióxido de carbono e hidrogênio.
- Oxi-combustão (*Oxyfuel combustion*): a combustão ocorre com oxigênio puro e resulta em uma corrente composta essencialmente de vapor de água e  $\text{CO}_2$ , de modo que o dióxido de carbono pode ser facilmente separado do gás de combustão.
- Pós-combustão (*post-combustion*): o  $\text{CO}_2$  é separado do gás de combustão após a combustão, através de um agente de lavagem, como amina.

Dentre os processos citados, o *oxyfuel* se destaca por reduzir primeiramente a geração de poluentes ( $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ), ao invés de tratá-lo posteriormente. Desta forma, é uma das mais promissoras alternativas no aumento da eficiência energética e na redução da emissão de  $\text{CO}_2$  para a atmosfera. O oxigênio puro necessário para a queima do combustível provém das membranas cerâmicas densas de condução mista, que têm uma alta seletividade para separação de oxigênio do ar quando expostas a altas temperaturas e gradientes de pressão parcial de oxigênio.

## 1.2 Contribuição de caráter inovador e justificativas

A Figura 1.2 representa o funcionamento de uma estação de energia que utiliza uma unidade de uma membrana cerâmica densa de condução mista iônica e eletrônica ou mais conhecida como membrana *MIEC (mixed ionic-electronic conducting)* para separação de  $\text{O}_2$  do ar. Neste modelo proposto, um pequeno compressor de ar é utilizado para pressurizar o ar até 10 bar. A separação do oxigênio do ar se dá quando o ar e a membrana são expostos a temperaturas da ordem de 800-900°C. Para tal, o calor necessário pode ser extraído a partir de uma combinação de compressão do ar, reciclagem dos gases de combustão e

trocas de calor oriunda de uma caldeira. O módulo da membrana *MIEC* pode ser integrado à extremidade frontal da planta e usar uma corrente de  $\text{CO}_2$  reciclado (do processo de combustão) para manter uma queda de pressão parcial constante de  $\text{O}_2$  por meio da membrana que se traduz numa alta força motriz. Na unidade da membrana, o  $\text{O}_2$  permeia seletivamente a partir do lado do ar comprimido para a corrente de  $\text{CO}_2$  reciclado, enriquecendo-a. A corrente de  $\text{CO}_2$  enriquecida em  $\text{O}_2$  pode ser queimada diretamente na caldeira, que produz vapor superaquecido para movimentar as turbinas, produzindo eletricidade [4].



**Figura 1.2** Esquema de uma estação de energia *oxyfuel* utilizando uma unidade *MIEC* [4].

Os processos comerciais existentes de separação de  $\text{O}_2$  são a destilação criogênica e o método de adsorção dada pelo processo de *PSA* (*Pressure-Swing-Adsorption*), que demandam uma grande quantidade de energia, devido às baixas temperaturas e elevadas pressões respectivamente. Ainda assim, estes processos tradicionais de separação

de  $O_2$  têm permanecido como tecnologias dominantes devido a sua eficácia de separação e confiabilidade.

Neste trabalho, foram produzidas membranas cerâmicas densas (*MIEC*) de composição  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$  (BSCF) por esta apresentar os melhores resultados de permeabilidade ao oxigênio encontrados na literatura. A síntese do pó cerâmico para obtenção desta composição foi realizada através da rota de complexação EDTA-citrato devido as suas vantagens relacionadas à pureza, homogeneidade e alta densidade relativa pesquisados na literatura [5].

Para resistir às elevadas temperaturas e elevados gradientes de pressão parcial de oxigênio, a fabricação de suportes porosos servindo de apoio mecânico para as membranas *MIEC* tornou-se um campo de intenso estudo nas últimas décadas [6]. A limitação exercida por parte dos suportes porosos ao fluxo de oxigênio gerado pelas membranas *MIEC* em operação é de grande interesse nesta área e explicar este comportamento nos diversos tipos de suportes existentes e produzidos é um grande desafio.

Portanto, neste estudo foram produzidos diferentes tipos de suportes porosos (para membranas *MIEC* densas) a fim de analisar o comportamento do fluxo de oxigênio. Particularmente e extremamente inovador, foi proposto um modelamento para explicar a dependência do fluxo de oxigênio com a geometria dos poros, com a espessura do suporte e a temperatura em membranas BSCF suportadas por substratos porosos de mesma composição  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$  (a fim de evitar problemas típicos de diferenças de coeficiente de expansão térmica entre a membrana e o suporte).

## 1.3 Objetivos

### 1.3.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi produzir e caracterizar membranas *MIEC* planares do sistema BSCF (Ba, Sr, Co, Fe) sobre suportes porosos e analisar a influência destes nos fluxos de oxigênio a altas temperaturas.

### 1.3.2 Objetivos específicos

Foram objetivos específicos deste trabalho:



- Síntese e caracterização do pó cerâmico do sistema BSCF de composição  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$  através da rota de complexação EDTA-citrato.
- Produção de membranas *MIEC* planares de diferentes espessuras via prensagem uniaxial para avaliação dos fluxos de oxigênio bem como caracterização cristalográfica, estequiométrica e elétrica.
- Produção de diferentes suportes porosos para membranas *MIEC* mais finas via prensagem uniaxial utilizando a técnica de agente de sacrifício para formação de poros e caracterização cristalográfica, elétrica e microestrutural.
- Formação e otimização das membranas *MIEC* sobre os suportes porosos produzidos via prensagem e co-sinterização e caracterização microestrutural.
- Deposição de camadas de ativação sobre membranas BSCF suportadas e não suportadas para avaliação da influência destas no desempenho das membranas com relação à cinética de troca nas superfícies.
- Avaliação do desempenho das membranas BSCF produzidas, suportadas e não suportadas, com ou sem camada de ativação, quanto ao fluxo de  $O_2$  e comparação dos resultados com foco na análise da influência dos suportes porosos produzidos no fluxo total de oxigênio das membranas.
- Avaliação do comportamento mecânico das membranas densas, dos suportes porosos e principalmente das membranas mais finas depositadas sobre os suportes porosos sob ensaios de microdureza Vickers.

#### 1.4 Estrutura da tese

Este documento foi formatado em artigos. O conteúdo geral dos capítulos é descrito a seguir:

- Capítulo 2: trata-se da revisão bibliográfica do assunto em questão, dividido em dois artigos:

2.1 – Membranas de Condução Mista Iônica e Eletrônica (*MIEC*): Composições, Preparação e Desempenho – Artigo publicado na Revista Química Nova, disponível em <http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/2014/vol37n2/18->

RV13236.pdf. É feita uma revisão geral sobre as membranas *MIEC* quanto ao seu conceito, estrutura, composições, mecanismos de transporte de  $O_2$ , métodos de preparação e desempenho.

2.2 – *Current Developments of Mixed Conducting Membranes on Porous Substrates* – Artigo publicado na *Materials Research*, disponível em <http://materialsresearch.org.br/files/v17n1/v17n1a32.pdf>. É feita uma abordagem acerca do conceito e propriedades estruturais e de transporte das membranas *MIEC* com foco na produção destas sobre suportes porosos, comparando diferentes métodos de produção de membranas suportadas planares, suas características e desempenho quanto ao fluxo de  $O_2$ .

- Capítulo 3: corresponde a metodologia experimental geral desenvolvida em todo este trabalho, a qual se apresenta mais detalhada em cada artigo experimental do capítulo seguinte, que corresponde aos resultados e discussões deste trabalho.
- Capítulo 4: trata-se dos resultados e discussão desta tese, que está dividido em três artigos experimentais:

4.1 – *The effect of non-ionic porous domains on supported  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  membranes for  $O_2$  separation* – Artigo publicado no *Journal of Membrane Science*, disponível em <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738813009502>. Trata-se do efeito da porosidade não interconectada no fluxo de oxigênio de membranas assimétricas com espessuras variadas.

4.2 – *Influence of porous support on  $O_2$  flux of BSCF asymmetric membranes* – Artigo a ser submetido. Trata-se da influência de um distinto suporte poroso no fluxo de oxigênio bem como de camadas de ativação.

4.3 – *Micro hardness behavior of  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  membranes for  $O_2$  separation* – Artigo a ser submetido. Trata-se da análise do comportamento mecânico de membranas densas, suportes porosos e membranas sob ensaios de microdureza Vickers.

- Capítulo 5: são descritas as conclusões e considerações finais.
- Capítulo 6: relata as sugestões para trabalhos futuros.

## 1.5 Referências

- [1] BURGGRAAF, A. J.; COT, L. **Fundamentals of inorganic membrane science and technology**. Amsterdam ; New York: Elsevier, 1996. xviii, 690 p.
- [2] IEA, International Energy Agency. Statistics & Balances. Disponível em: < <http://www.iea.org/stats/index.asp> >. Acesso em: 21 de novembro de 2013.
- [3] SMART, S. et al. Ceramic membranes for gas processing in coal gasification. **Energy & Environmental Science**, v. 3, p. 268-278, 2010.
- [4] LEO, A.; LIU, S.; COSTA, J. C. D. D. Development of mixed conducting membranes for clean coal energy delivery. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 3, n. 4, p. 357-367, 2009.
- [5] SUNARSO, J. et al. Mixed ionic–electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation. **Journal of Membrane Science**, v. 320, n. 1-2, p. 13-41, 2008.
- [6] LEMES-RACHADEL, P. et al. Current developments of mixed conducting membranes on porous substrates. **Materials Research**, v. 17, n. 1, p. 242-249, 2014.



## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Membranas de Condução Mista Iônica e Eletrônica (MIEC): Composições, Preparação e Desempenho

#### 2.1.1 Introdução

A separação de oxigênio do ar para uso industrial é um grande negócio, produzindo aproximadamente 100 milhões de toneladas de  $O_2$  a cada ano. Esse mercado deverá expandir a curto prazo, pois virtualmente todas as tecnologias de energia limpa em grande escala precisam de gás oxigênio [1]. Isso se reflete em várias políticas nacionais e internacionais para manter o suprimento de energia e reduzir os gases de efeito estufa. Preocupações mundiais sobre mudanças climáticas de origem antropológica levaram a um esforço concentrado no desenvolvimento de tecnologias para permitir a captura e sequestro de gases de efeito estufa. Em particular, uma série de opções de tecnologia de “carvão limpo” (*clean coal*) está sendo investigadas, incluindo oxidação e gaseificação do carvão, muitas das quais exigem uma alimentação de oxigênio puro [2].

Atualmente, a separação de  $O_2$  em grande escala é feita por um processo criogênico. Além de sua complexidade, esse processo necessita de grande quantidade de energia, pois opera a temperaturas muito baixas ( $-185^\circ\text{C}$ ) e pressões elevadas. Acoplar uma unidade criogênica de separação de ar a uma planta termoeletrica ainda reduz as eficiências de geração de energia atuais em cerca de 30 a 40% [3].

Uma tecnologia com potencial aplicação para separar o  $O_2$  do ar no suprimento de energia limpa é a de membranas cerâmicas densas. Essas membranas, conhecidas como MIEC (*mixed ionic–electronic conducting*, de condução mista iônica e eletrônica), têm atraído uma grande atenção nas últimas três décadas [4]. Por exemplo, no caso de geração de energia a partir do carvão, as membranas cerâmicas densas podem reduzir os custos de energia de  $O_2$  em 35% [5, 6], quando se comparam a processos convencionais de produção de oxigênio. Apesar dos avanços, as membranas MIEC, assim como outras membranas inorgânicas [7], ainda não tiveram uma utilização comercial ampla, devido à baixa estabilidade mecânica e química, as limitações da geometria e de métodos de selagem a alta temperatura [8].

Membranas de separação de  $O_2$  podem ser aplicadas em vários processos industriais que requerem uma alimentação de  $O_2$ . Cada aplicação impõe um conjunto único de requisitos na membrana óxida

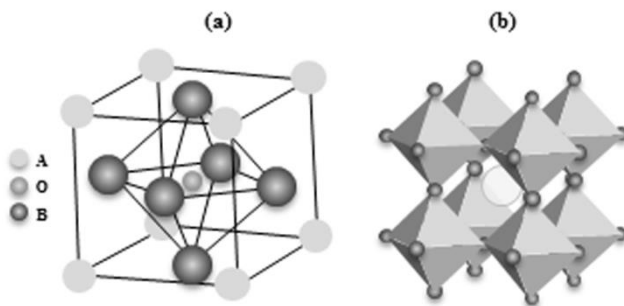
escolhida. Este artigo pretende, a partir das pesquisas mais recentes com membranas à base de perovskitas com alta permeação de oxigênio, descrever os métodos de fabricação e comparar o desempenho das membranas sintetizadas.

### ***2.1.2 Conceito de MIEC***

O tipo mais comum de material que exhibe propriedades de condução tanto iônica quanto eletrônica são as perovskitas [9]. A altas temperaturas e na presença de um gradiente de pressão parcial de oxigênio através da membrana, íons de oxigênio com seletividade de 100% podem permear sem a aplicação de qualquer campo elétrico externo [10]. As perovskitas são de especial interesse devido ao fato de apresentarem condutividade eletrônica e iônica, com excelente estabilidade química, em uma ampla faixa de temperaturas.

As perovskitas são materiais estratégicos devido a suas propriedades catalíticas, eletrônicas e magnéticas, as quais são influenciadas pelas condições de síntese e calcinação. Perovskitas tem sido sintetizadas para uso em vários processos químicos como oxidação de propano e CO [11], oxidação parcial de metano [12], oxidação total de etanol [13], redução de NO com CO [14], produção de gás de síntese [15], entre outros. Para a síntese das perovskitas, diversos métodos têm sido empregados, como Pechini (ou precursores poliméricos) [16], reação no estado sólido [12], sol-gel [17], spray-pirólise [18], gel proteico [15], autocombustão [19], entre outros.

A estrutura cristalina de uma perovskita ideal pertence ao grupo espacial cúbico, possuindo uma estequiometria  $ABO_3$ , que consiste em unidades de octaedros ( $BO_6$ ) compartilhando os vértices, como mostrado na Figura 2.1.1 (a e b) [20]. O cátion B corresponde a um metal de transição, como Fe, Co, Ni ou Cu e o cátion A corresponde a um íon de terras raras, alcalino ou alcalino-terroso, como por exemplo, La, Na, Ca, Sr ou Ba.

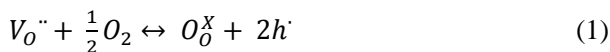


**Figura 2.1.1** Estrutura geral de uma perovskita (a) e a mesma estrutura visualizada a partir dos octaedros  $\text{BO}_6$  (b) (Figura adaptada) [20]

Em perovskitas com fórmula  $\text{A}_x\text{A}'_{1-x}\text{B}_y\text{B}'_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ , onde A: La, Ba, A': Sr, Ca; B: Cr, Co, Mn, Ga e B': Ni, Fe, Cu; uma substituição heterovalente de La por um metal alcalino-terroso é necessária para criar vacâncias de íons na rede, melhorando o transporte de íons oxigênio; enquanto que os íons de metais de transição em B e B' geram condutividade elétrica. As propriedades de transporte através da membrana são principalmente controladas pela difusão em volume dos íons oxigênio através da membrana. Portanto, além do material em si, do gradiente de pressão de oxigênio e da temperatura, a espessura da membrana é um dos principais parâmetros envolvidos no aumento das taxas de permeação. No entanto, para uma camada muito fina de algumas *MIEC*, as reações de troca na superfície da membrana podem influenciar significativamente na taxa de permeação de oxigênio e, neste caso, camadas de catalisador devem ser depositadas [10].

A difusão dos íons óxidos é proporcionada pelas imperfeições ou defeitos presentes dentro da estrutura perovskita, pois a estrutura ideal ( $\text{ABO}_3$ ) não tem capacidade de conduzir estes íons. A presença dos defeitos é devida à não estequiometria para que a condução ou difusão ocorra. Vários estudos têm sido direcionados a materiais de estruturas perovskíticas devido à sua alta tolerância à não estequiometria, o que os permite obter uma alta condução iônica de oxigênio. Em outras palavras, devido aos defeitos pré-existentes na fase cristalina, a concentração destes depende da temperatura e da pressão. Porém, o fluxo de oxigênio irá aumentar conforme o aumento da temperatura devido à difusão volumétrica ou à troca cinética na superfície.

Quando o sítio A da perovskita é dopado com um íon metálico de menor estado de valência (tal como uma substituição parcial de  $\text{La}^{+3}$  por  $\text{Sr}^{+2}$  em  $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ ), vacâncias de oxigênio, bem como uma mudança no estado de valência dos íons B na rede, ocorrerão a fim de manter a neutralidade eletrônica. Deve-se notar que o termo  $\delta$  é dito como a quantidade de vacâncias ou defeitos; por isso, quanto maior o número de vacâncias, maior é o fluxo de permeação de oxigênio [21]. A elevadas temperaturas, o oxigênio é incorporado na estrutura cristalina da perovskita, resultando na aniquilação de uma vacância de oxigênio e a formação de dois elétrons-buracos, como expresso Eq. (1).



onde  $V_O^{\cdot\cdot}$  representa a vacância de oxigênio,  $O_O^X$  o oxigênio na rede e  $h^{\cdot}$  o elétron-buraco.

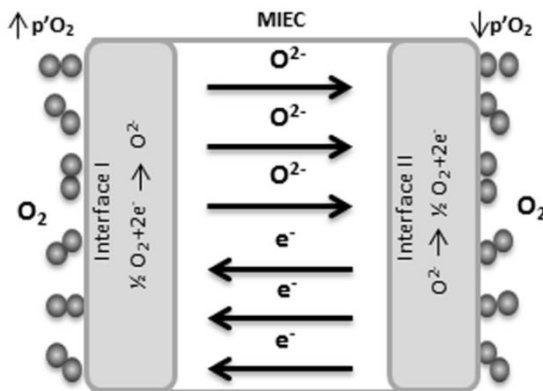
As membranas *MIEC*, quando expostas a elevadas temperaturas (700–900°C), exibem alta condutividade eletrônica. A condutividade eletrônica tipicamente excede a condutividade iônica em algumas ordens de grandeza na maioria das membranas *MIECs*. Por exemplo,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  a 800°C em ar, apresenta uma condutividade eletrônica de  $10^2$ - $10^3 \text{ Scm}^{-1}$ , enquanto a condutividade iônica permanece de  $10^{-2}$  a  $1 \text{ Scm}^{-1}$ . Em resumo, a condutividade nas membranas de condução mista é definida como a soma da condutividade iônica mais a condutividade eletrônica [3].

As membranas *MIEC* precisam ser densas e impermeáveis a gases, permitindo apenas o transporte iônico do oxigênio. O  $\text{O}_2$  é transportado pela membrana *MIEC* de uma região com uma maior pressão parcial de  $\text{O}_2$  para uma região com uma menor pressão parcial. O transporte de oxigênio através de uma membrana *MIEC* tipicamente ocorre por meio de cinco etapas, como descrito a seguir e mostrado na Figura 2.1.2 [22-25].

- Transferência de massa de  $\text{O}_2$  gasoso da corrente de gás para a superfície da membrana (lado de alta pressão parcial de oxigênio,  $\uparrow p(\text{O}_2)$ ).
- Adsorção de moléculas de  $\text{O}_2$  seguida de dissociação em íons e incorporação no corpo da membrana (reação de superfície na interface I).
- Transporte de íons oxigênio através da membrana *MIEC* (difusão volumétrica).

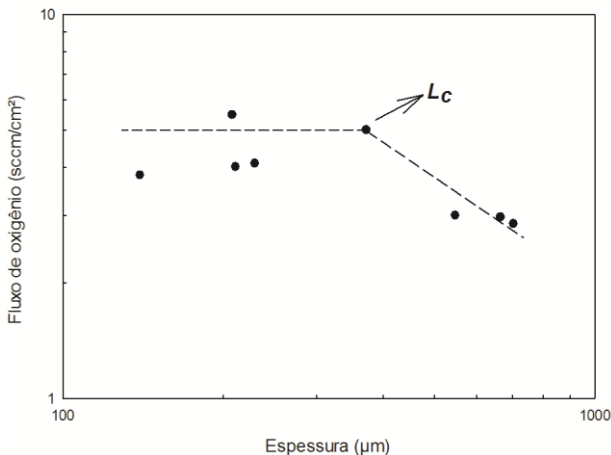


- Associação de íons oxigênio seguida de dessorção de moléculas de oxigênio (reação de superfície na interface II).
- Transferência de massa de  $O_2$  da superfície da membrana para a corrente de gás (lado de baixa pressão parcial de oxigênio,  $\downarrow p'O_2$ ).



**Figura 2.1.2** Transporte de oxigênio através de uma membrana *MIEC*

Isto posto, o fluxo de oxigênio através das membranas *MIEC* pode ser limitado pela cinética de troca na superfície das membranas e pela difusão em volume [26-28]. É importante ressaltar que a difusão volumétrica será a etapa de controle quando a membrana for relativamente espessa. Assim, para uma dada membrana, reduzindo a sua espessura, a resistência à condução de íons oxigênio será menor até certo limite, conhecido como espessura característica da membrana ( $L_c$ ), que é altamente dependente das condições de operação e significa o ponto onde a resistência a difusão em volume é igual a resistência exercida pela cinética de troca na superfície da membrana (Figura 2.1.3). Abaixo deste valor o fator limitante passa a ser as reações de troca na superfície da membrana *MIEC*. O  $L_c$  da maioria das perovskitas (*MIEC*) tipicamente está na faixa de 20 a 3000  $\mu\text{m}$  dependendo da composição e das condições de operação, como temperatura e pressão parcial de oxigênio [29].



**Figura 2.1.3** Variação do fator limitante difusão em volume para reação de troca na superfície em função da redução na espessura da membrana (Figura adaptada) [4]

### *Composição das membranas*

As perovskitas apresentam um alto nível de permeação de  $O_2$  e resistência a altas temperaturas, mas o material sofre de uma baixa estabilidade química e estrutural em atmosfera redutora, bem como quando exposto a altos níveis de  $CO_2$  [30-31]. Além disso, algumas composições de estrutura perovskita apresentam baixa resistência mecânica.

Dentre vários materiais perovskíticos dopados, duas composições são típicas:  $Ba_{1-x}Sr_xCo_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$  (BSCF) e  $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$  (LSCF), devido ao alto fluxo de oxigênio e boa estabilidade química. A Tabela 2.1.1 apresenta desenvolvimentos recentes de membranas MIEC de estrutura perovskita, planares e tubulares, para separação de oxigênio dos sistemas LSCF e BSCF e suas respectivas propriedades. Pode-se observar, para os diferentes materiais, que os valores de fluxo aumentam com a redução da espessura, mas também é válido ressaltar que correspondem a diferentes composições químicas e diferentes condições de operação.

### 2.1.3 Métodos de Preparação das Membranas

A técnica selecionada para preparar membranas cerâmicas finas deve preencher os seguintes requisitos: (i) ser ao mesmo tempo simples e ter bom custo-benefício, (ii) fornecer a estrutura desejada com uma composição adequada; (iii) evitar completamente rachaduras que causariam vazamento e (iv) garantir a resistência da camada sob tratamentos a altas temperaturas. Muitos estudos podem ser encontrados na literatura sobre as técnicas de preparação de membranas inorgânicas densas, sejam porosas ou finas, e de várias aplicações [32]. No entanto, as tentativas de produzir membranas finas e densas de perovskita para a separação de oxigênio em suportes porosos são escassas.

Para a preparação das membranas, diversos métodos têm sido desenvolvidos e empregados [4], dentre eles se destacam o método convencional no estado sólido (SS, do inglês *solid state*); coprecipitação (CP); método sol-gel com rota de complexação EDTA-citrato (EC), também conhecido como método Pechini; síntese hidrotérmica; atomização (*spray drying*) e liofilização (*freeze drying*). A seguir, esses métodos são apresentados resumidamente.

#### *Método convencional no estado sólido*

O método de misturas de pó é o processo mais comum de síntese para produzir pós convencionais, também chamado de reação no estado sólido (SS, *solid state*). Emprega a reação completa de óxidos mistos, carbonatos, hidróxidos ou sais. Faz-se uma calcinação em temperaturas de pelo menos dois terços do ponto de fusão por períodos de até 10 h. O tamanho das partículas é controlado pela mistura mecânica de matérias-primas e processos de moagem. A homogeneidade e pureza do pó são consideradas pobres, para não mencionar a sua ampla distribuição de tamanho de partículas. Além disso, esse processo tem um alto consumo energético por causa da alta temperatura. Estruturas à base de perovskitas foram extensivamente preparadas usando essas reações [33-36].

#### *Coprecipitação*

A coprecipitação (CP) é uma das mais antigas técnicas de mistura composta de uma solução aquosa contendo os cátions desejados e outra solução que age como agente de precipitação. Filtração, secagem e decomposição térmica são usadas para se obter os produtos desejados.

As propriedades dos produtos são ajustadas de acordo com pH, temperatura e concentração. Normalmente, a morfologia e o controle da composição são adequados, embora diferentes taxas de precipitação resultem em heterogeneidades. Um agente de dopagem pode ser adicionado para se alcançar composições homogêneas. O composto resultante requer uma menor temperatura de sinterização do que aquelas empregadas no método de pó convencional ou reações no estado sólido, devido à elevada dispersão no precipitado. O tamanho de partícula é geralmente na faixa de poucos nanômetros, que é obtido pela cuidadosa precipitação utilizando apropriados agentes surfactantes e tamponantes. Estruturas à base de perovskitas têm sido obtidas a partir desse método [37-40].

### *Sol-gel*

Técnicas de sol-gel envolvem a produção de um gel amorfo seguido de desidratação a baixas temperaturas. Essas técnicas proporcionam elevado grau de pureza e excelente controle da composição. Dentre as rotas de preparação de estruturas através do sol-gel, destaca-se a rota de complexação EDTA-citrato (EC), também conhecida como método Pechini. Esta técnica tem sido amplamente utilizada devido às suas vantagens como compostos quimicamente homogêneos e de alta densidade relativa. Essa rota envolve complexação de íons metálicos em EDTA/ácido cítrico, seguida pela evaporação da água e decomposição térmica do solvente e do complexo com a formação subsequente da fase perovskita. Um agente quelante (EDTA, ácido etilenodiamino tetra-acético) é usado para prevenir a segregação parcial de componentes metálicos, o que poderia ocorrer no caso de diferentes estabilidades com os cátions metálicos em solução. Geralmente, o pH pode ser ajustado para controlar o grau de complexação. Várias estruturas à base de perovskitas têm sido sintetizadas utilizando essa rota [41-44].

### *Síntese hidrotérmica*

A síntese hidrotérmica é aplicada para produzir óxidos mistos avançados com características específicas na sua composição, tais como pigmentos para a eletrônica. Esse processo usa geralmente temperaturas entre o ponto de ebulição da água e a temperatura crítica dos materiais (normalmente acima dos 300 °C), enquanto que a pressão pode estar até 15 MPa. Consequentemente, a etapa de calcinação necessária por outros

passos discutidos anteriormente não é necessária neste caso. A síntese hidrotérmica pode ser usada para auxiliar a técnica sol-gel a controlar o tamanho das partículas. Os materiais utilizados geralmente são de baixo custo, e fáceis de controlar em termos de tamanho, forma e estequiometria. A eliminação de impurezas associadas resulta em pós muito finos e altamente reativos. Esse método ainda se encontra em seus estágios iniciais de desenvolvimento [45-48].

### *Atomização e liofilização*

A atomização ou secagem por *spray* (*spray drying*) consiste em uma rápida vaporização do solvente em pequenas gotas contendo soluções necessárias de cátions. A atomização permite a obtenção de pós finos e homogêneos. Uma variante da atomização é a pirólise em *spray* ou *spray* pirólise (SP, *spray pyrolysis*) que é uma técnica muito empregada para deposição de filmes em um substrato; no caso de produção de pós, há uma decomposição química por meio do calor (pirólise) a partir da atomização de precursores em solução, diferentemente da atomização simples, no qual ocorre apenas um processo físico (secagem). Por outro lado, a liofilização ou crio-secagem (*freeze drying*) envolve a sublimação lenta do solvente. Os passos importantes na liofilização são a pulverização de gotículas de solução em nitrogênio líquido e a sublimação do solvente em ausência de fase líquida. Estruturas de perovskitas têm sido preparadas usando ambos os métodos [49-51].

### *Comparação entre os métodos*

Pesquisas recentes indicam que em condições operacionais semelhantes, diferentes formas de preparo de uma membrana cerâmica com determinada composição resultam em valores diferentes de fluxo de oxigênio. Isso é causado principalmente pelo efeito da microestrutura única obtida em cada método, que reflete sobre suas propriedades físicas e de transporte. Diferentes métodos de preparação levam a pós com propriedades distintas, como área superficial e porosidade.

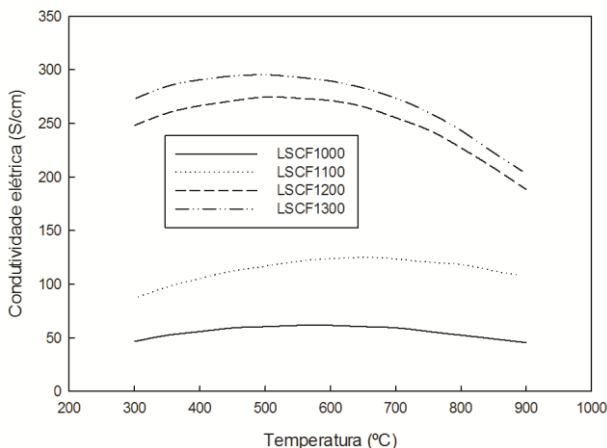
A coprecipitação, por exemplo, proporciona maior densidade para membranas de composição  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$ , seguida pelo método de preparação no estado sólido e *spray* pirólise. Para cerâmica microcristalina com condutividade eletrônica predominante, aumentando-se o tamanho de grão, encontram-se efeitos positivos para a condutividade iônica devido à diminuição da concentração de contornos

de grão. Isso sugere que uma maior resistividade está associada ao volume de contornos de grão, geralmente superior à resistividade do volume de grãos propriamente ditos [4].

Kharton e Marques [52] mostraram que a microestrutura tem um impacto significativo nas propriedades de transporte elétrico e permeação de oxigênio dos materiais eletrólitos sólidos. Perovskitas do tipo  $\text{LaCoO}_{3-\delta}$  e  $\text{SrCo}_{0,6}\text{Fe}_{0,25}\text{Cu}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$  com tamanho de grão na escala de micrometros tendem a apresentar melhores fluxos de oxigênio para maiores tamanhos de grãos, no caso em que o transporte iônico é limitado pela difusão volumétrica.

Perovskitas do tipo  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$  foram sintetizadas por meio de quatro métodos: estado sólido (SS), coprecipitação (CP), EDTA-citrato (EC) e *spray* pirólise (SP), para estudar o efeito de suas microestruturas em relação às suas propriedades de permeação elétrica e oxigênio [53]. O tamanho de grão final aumentou na ordem seguinte:  $\text{SP} < \text{CP} < \text{SS}$  (1, 3 e 5  $\mu\text{m}$ ), embora nenhum contorno de grão claro tenha sido observado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para os materiais resultantes do processo de EC. A condutividade elétrica melhorou na ordem  $\text{CP} < \text{SS} < \text{EC} < \text{SP}$ ; já a condutividade de oxigênio seguiu a ordem  $\text{CP} < \text{EC} < \text{SS} < \text{SP}$ . Além disso, a tendência de energia de ativação foi  $\text{CP} < \text{EC} < \text{SS} < \text{SP}$ . O método de *spray* pirólise exibe o maior fluxo de oxigênio apenas para regiões de altas temperaturas. A composição de membrana foi o fator mais importante e o desvio da composição desejada foi a principal razão para a discrepância entre a magnitude do fluxo de oxigênio. Diferenças nas microestruturas ainda causaram diferenças nas propriedades de transporte, como mostrado pela tendência em relação à redução da energia de ativação com o aumento do tamanho de grão [4].

Em estudo realizado por Zeng et al. [54] com membranas de  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$  se reforça o fato de que o contorno de grão tem uma condutividade elétrica muito menor do que a fase volumétrica. O aumento da temperatura de sinterização leva ao aumento do tamanho de grão, acompanhado por um aumento significativo de condutividade elétrica, que corresponde à soma das condutividades eletrônica e iônica, bem como por uma redução da energia de ativação, resultando em maior fluxo de oxigênio. A Figura 2.1.4 mostra valores de condutividade eletrônica numa faixa de 300 a 900°C dessas membranas sinterizadas em diferentes temperaturas onde vê-se claramente que a condutividade eletrônica praticamente dobrou a 900°C entre as temperaturas de sinterização de 1100 para 1200°C.



**Figura 2.1.4** Condutividade elétrica das membranas sinterizadas em diferentes temperaturas (Figura adaptada) [54]

Além disso, diferentes métodos podem produzir morfologias de grãos distintas, como encontrado para a composição  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ , preparada pelo método do estado sólido modificado com citrato (MC) e por método de complexação citrato-EDTA (EC) [55]. Análises dos materiais resultantes mostram estruturas cristalinas diferentes, mesmo apresentando quase a mesma distribuição de tamanho de partículas. O fluxo de oxigênio para esses compostos aumentou na ordem  $EC < MC < SS$ . O uso de diferentes condições de sinterização de  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$  resultou em um aumento do fluxo de oxigênio com o tamanho de grão, como observado por Wang et al [56].

Zhu et al. [57] investigaram o desempenho do fluxo de permeação de oxigênio em membranas cerâmicas densas de  $BaCe_{0,15}Fe_{0,85}O_{3-\delta}$  (BCF1585) sintetizadas pelo método de reação em estado sólido (SS) e pelo método de complexação ácido cítrico-EDTA (EC). As membranas sintetizadas pelo método SS apresentaram maiores fluxos do que as fabricadas por EC ao longo de toda a faixa de temperatura considerada. O fluxo de permeação de oxigênio da membrana sintetizada por SS foi de  $0,92 \text{ ml}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$  enquanto que o da membrana sintetizada por EC foi de  $0,71 \text{ ml}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ , ambos a  $940 \text{ }^\circ\text{C}$ . O tamanho de grão da membrana sintetizada por SS foi maior do que

o da membrana sintetizada por EC, o que sugere a melhoria de desempenho do fluxo de permeação de oxigênio.

Xu et al. [55] também relataram que o fluxo de permeação de oxigênio de membranas densas de  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$  sintetizadas por SS foi maior quando comparado ao método EC. Nota-se que diferentes métodos de síntese de pós de óxidos mistos levam a variados tamanhos de partículas, atividades de sinterização e composições químicas, e, conseqüentemente, a distintas microestruturas. Isso resulta em diferentes desempenhos de fluxo de permeação de oxigênio [55-57].

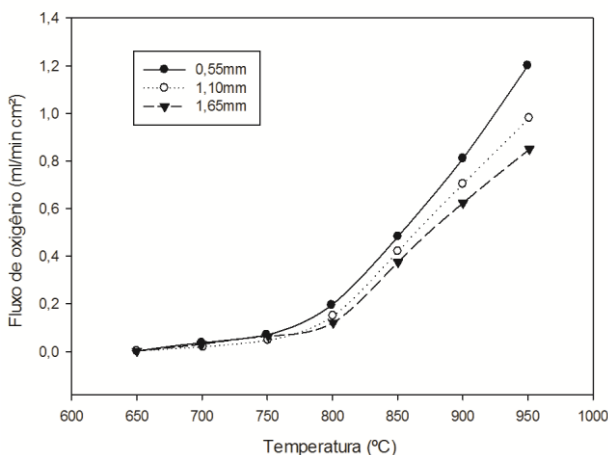
### **2.1.4 Desempenho das Membranas**

Várias estratégias têm sido adotadas para melhorar o fluxo de membranas com estrutura perovskita, incluindo a fabricação de geometrias não planas, o revestimento de camadas porosas e catalíticas sobre a superfície da membrana, e a adaptação da composição da membrana. Várias pesquisas têm se dedicado a substituir parcialmente elementos no sítio A e/ou B de modo a: (i) melhorar a estabilidade térmica e química da estrutura de perovskita cúbica, (ii) adaptar a concentração de vacâncias de oxigênio, e (iii) aumentar a condutividade iônica. Trabalhos recentes têm se focado na introdução de pequenas quantidades de cátions (5 mol%) no sítio B, com o objetivo de melhorar a permeabilidade ao oxigênio do material. Exemplos incluem a substituição parcial por cério em  $BaFeO_{3-\delta}$  e por zircônio em  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ , que resultaram na estabilização da estrutura cúbica e desempenhos mais elevados em quantidades baixas de substituição (5 e 3 mol%, respectivamente). Além disso, resultados positivos semelhantes foram relatados para a substituição parcial tanto no sítio A quanto B, incluindo bismuto por cobalto (5% mol) em  $BaBi_{0,05}Sc_{0,1}Co_{0,85}O_{3-\delta}$ , e ítrio (5% mol) em  $SrCoO_{3-\delta}$ . Um outro efeito positivo da dopagem dos sítios A e/ou B foi a melhora nos fluxos de oxigênio a temperaturas elevadas (800-900°C) [2].

A dependência do fluxo de permeação de oxigênio em função da espessura da membrana em forma de disco (0,55; 1,10 e 1,65 mm) foi observada por Sunarso et al.[58]. Como pode ser visto na Figura 2.1.5, o fluxo de permeação de oxigênio foi insignificante quando a temperatura foi inferior a 600°C. No entanto, em temperaturas acima de 650°C, um valor considerável de fluxo de permeação de oxigênio foi obtido. O aumento acentuado do fluxo de permeação de oxigênio foi obtido para temperaturas acima de 800°C, devido à melhoria da difusão do oxigênio iônico e/ou da taxa de reação de superfície. Foi observado



um aumento de seis vezes (de 0,2 para 1,2  $\text{ml}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ ) em membranas de disco com espessura igual a 0,55 mm para um incremento de temperatura de 800 para 950°C. Curiosamente, foi observado que o aumento do fluxo de permeação de oxigênio não foi inversamente proporcional à redução da espessura da membrana. Isso pode ser explicado pela redução pela metade da espessura do disco da membrana (de 1,10 a 0,55 mm). Como resultado, o aumento do fluxo de permeação de oxigênio foi de apenas 20%, ao invés de 100%. A partir dos resultados obtidos, Sunarso et al.[58] sugeriram que tanto a difusão em massa quanto a cinética na superfície de troca foram os passos limitantes para o transporte de oxigênio através das membranas. Uma observação semelhante foi relatada por Watanabe et al [59].



**Figura 2.1.5** Permeação de fluxo de oxigênio em diferentes espessuras de membranas (Figura adaptada) [58]

Por outro lado, o fluxo do gás de arraste também desempenha um papel importante. Li et al.[60] estudaram o desempenho do fluxo de permeação de oxigênio em uma membrana ultrafina de  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ , investigando os efeitos de temperaturas de funcionamento e taxa de fluxo de gás de varredura (hélio) sobre os fluxos de permeação de oxigênio. Eles observaram que o fluxo de permeação de oxigênio aumenta com a temperatura de operação. Uma tendência similar ocorre com o aumento das taxas de fluxo de gás de varredura. A diferença de pressão parcial de oxigênio através da membrana de fibra oca aumenta com a taxa de fluxo do gás. O gradiente

de pressão parcial de oxigênio age como força motriz para o transporte de oxigênio através da membrana e, portanto, há um acentuado aumento no fluxo de permeação de oxigênio. A redução da espessura da membrana contribui para melhorar o fluxo de permeação de oxigênio. É importante notar que a reação na superfície de troca e a difusão em massa são dois fatores que contribuem para a resistência ao transporte no que diz respeito à temperatura de funcionamento. A reação na superfície de troca é o passo limitante a baixas temperaturas; inversamente, a difusão volumétrica torna-se o passo limitante com o aumento da temperatura.

**Tabela 2.1.1** Composição e propriedades típicas de membranas MIEC planares para separação de oxigênio

Composto	Temperatura (°C)	Espessura (µm)	Forma	Fluxo de O <sub>2</sub> (ml min <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> )	Ref.
LSCF	850	1500	Tubular	0,13	[61]
LSCF	950	1000	Planar	2,40	[62, 63]
LSCF	900	800	Planar	3,20	[64]
BSCF	850	1500	Planar	2,96	[65]
BSCF	900	1100	Planar	3,06	[66]
BSCF	925	500	Tubular	9,5	[67]

### 2.1.5 Conclusão

O desenvolvimento de membranas cerâmicas de condução mista iônica e eletrônica (MIEC) para separação do oxigênio do ar vem avançando muito nos últimos anos, e diversas composições com estrutura perovskita vem sendo sintetizadas devido à alta estabilidade desta estrutura a altas temperaturas. A manutenção da neutralidade elétrica ao conduzir íons de oxigênio e elétrons em direções opostas é uma grande funcionalidade das membranas MIEC. Os vários métodos de preparação existentes para essas membranas apontam diversos parâmetros a serem controlados para obtenção de uma membrana final com estrutura propícia a uma boa condutividade iônica e eletrônica a altas temperaturas. O artigo demonstra claramente que a forma e tamanho de partícula final do pó produzido, bem como o controle da microestrutura, tamanho de grão, volume de contornos de grãos influenciam significativamente no fluxo de oxigênio de membrana final produzida, que precisa além de tudo ser densa, permitindo apenas o

transporte de íons oxigênio. O fluxo de oxigênio das membranas MIEC também é limitado por vários fatores, em especial pela difusão em volume dos íons oxigênio no caso de membranas relativamente espessas e pela cinética de troca na superfície, no caso de membranas mais finas. A busca por melhores desempenhos levou a diversos estudos relativos à mudança na geometria das membranas, na composição das mesmas, e mais recentemente na deposição de camadas ultrafinas de membranas MIEC sobre suportes porosos e/ou deposição de camadas catalíticas. A seleção adequada do método de preparação dos materiais, do material em si, da forma e processo de sinterização e das condições de operação como temperatura e pressão parcial de O<sub>2</sub> são ainda um grande desafio que se encontra em intenso estudo na comunidade científica.

### **2.1.6 Referências**

- [1] EMSLEY, J. **Nature's building blocks : an A-Z guide to the elements**. Oxford ; New York: Oxford University Press, 2001. viii, 538 p.
- [2] HAWORTH, P. et al. Yttrium doped BSCF membranes for oxygen separation. **Separation and Purification Technology**, v. 81, n. 1, p. 88-93, Sep 5 2011.
- [3] LEO, A.; LIU, S.; COSTA, J. C. D. D. Development of mixed conducting membranes for clean coal energy delivery. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 3, n. 4, p. 357-367, 2009.
- [4] SUNARSO, J. et al. Mixed ionic–electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation. **Journal of Membrane Science**, v. 320, n. 1-2, p. 13-41, 2008.
- [5] DOUKELIS, A. et al. Economic implications of oxyfuel application in a lignite-fired power plant. **Fuel**, v. 86, n. 14, p. 2151-2158, Sep 2007.
- [6] JOHANNESSEN, E.; JORDAL, K. Study of a H-2 separating membrane reactor for methane steam reforming at conditions relevant for power processes with CO<sub>2</sub> capture. **Energy Conversion and Management**, v. 46, n. 7-8, p. 1059-1071, May 2005.
- [7] RANGEL, M. C. Membranas Inorgânicas e reatores catalíticos. **Química Nova**, v. 20, n.5, p. 486-492. 1997.
- [8] YANG, W. S. et al. Development and application of oxygen permeable membrane in selective oxidation of light alkanes. **Topics in Catalysis**, v. 35, n. 1-2, p. 155-167, Jun 2005.
- [9] MUCCILLO, E. N. S. Condutores de íons oxigênio: uma breve revisão. **Cerâmica**, v.54, n. 330, p. 129-144.

- [10] ABRUTIS, A. et al. Preparation of dense, ultra-thin MIEC ceramic membranes by atmospheric spray-pyrolysis technique. **Journal of Membrane Science**, v. 240, n. 1-2, p. 113-122, 2004.
- [11] Silva, P. R. N. **Química Nova**, v. 27, p.35.
- [12] NORONHA, F.B. et al. **Materials Research**, v. 7, p. 309, 2004.
- [13] SOARES, A. B.; SILVA, P. R. N.; FREITAS, J. C. C.; ALMEIDA, C. M. **Química Nova**, v. 30, p. 1061, 2007.
- [14] TANABE, E. Y.; ASSAF, E. M.; **Química Nova**, v. 32, p. 1129, 2009.
- [15] SANTOS, J. C. et al. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v 23, p. 1858, 2012.
- [16] GASPAROTTO, G. et al. **Cerâmica**, v. 49, p. 110, 2009.
- [17] Bouyssières, L. et al. Journal of the Chilean **Chemical Society**, v. 50, p.407, 2005.
- [18] RABELO, S. S. et al. **Matéria**, v. 12, p.44, 2007.
- [19] SILVA, A. L. A.; CONCEIÇÃO, L.; ROCCO, A. M.; SOUZA, M. M. V. M.; **Cerâmica**, v.58, p. 521, 2012.
- [20] BURGGRAAF, A. J.; COT, L. **Fundamentals of inorganic membrane science and technology**. Amsterdam ; New York: Elsevier, 1996. xviii, 690 p.
- [21] YANG, W. S.; WANG, H. H.; CONG, Y. Oxygen permeation study in a tubular Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> oxygen permeable membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 210, n. 2, p. 259-271, Dec 15 2002.
- [22] MANNING, P. S.; SIRMAN, J. D.; KILNER, J. A. Oxygen self-diffusion and surface exchange studies of oxide electrolytes having the fluorite structure. **Solid State Ionics**, v. 93, n. 1-2, p. 125-132, Dec 1996.
- [23] ISHIHARA, T. et al. Oxygen surface exchange and diffusion in LaGaO<sub>3</sub> based perovskite type oxides. **Solid State Ionics**, v. 113, p. 593-600, Dec 1998.
- [24] RUIZ-TREJO, E. et al. Oxygen ion diffusivity, surface exchange and ionic conductivity in single crystal Gadolinia doped Ceria. **Solid State Ionics**, v. 113, p. 565-569, Dec 1998.
- [25] LANE, J. A.; KILNER, J. A. Oxygen surface exchange on gadolinia doped ceria. **Solid State Ionics**, v. 136, p. 927-932, Nov 2000.
- [26] JACOBSON, A. J. et al. Diffusion and surface exchange coefficients in mixed ionic electronic conducting oxides from the pressure dependence of oxygen permeation. **Solid State Ionics**, v. 106, n. 3-4, p. 189-195, Feb 1998.

- [27] LIN, Y. S.; WANG, W.; HAN, J. Oxygen Permeation through Thin Mixed-Conducting Solid Oxide Membranes (Vol 40, Pg 786, 1994). **Aiche Journal**, v. 40, n. 7, p. 1117-1117, Jul 1994.
- [28] LI, K.; TAN, X. Y.; LIU, Y. T. Mixed conducting ceramic hollow-fiber membranes for air separation. **Aiche Journal**, v. 51, n. 7, p. 1991-2000, Jul 2005. ISSN 0001-1541.
- [29] AASLAND, S. et al. Oxygen permeation of SrFe<sub>0.67</sub>Co<sub>0.33</sub>O<sub>3-d</sub>. **Solid State Ionics**, v. 135, n. 1-4, p. 713-717, Nov 2000.
- [30] ARNOLD, M.; WANG, H. H.; FELDHOF, A. Influence of CO<sub>2</sub> on the oxygen permeation performance and the microstructure of perovskite-type (Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>)(Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>)O<sub>3-δ</sub> membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 293, n. 1-2, p. 44-52, Apr 20 2007.
- [31] YAN, A. Y. et al. Investigation of a Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-delta</sub> based cathode SOFCII. The effect of CO<sub>2</sub> on the chemical stability. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 76, n. 3-4, p. 320-327, Nov 15 2007.
- [32] COT, L. et al. Inorganic membranes and solid state sciences. **Solid State Sciences**, v. 2, n. 3, p. 313-334, May 2000.
- [33] CAPOEN, E. et al. Oxygen permeation in bismuth-based materials. Part I: Sintering and oxygen permeation fluxes. **Solid State Ionics**, v. 177, n. 5-6, p. 483-488, Feb 2006.
- [34] NIGARA, Y.; MIZUSAKI, J.; ISHIGAME, M. Measurement of Oxygen Permeability in Ce<sub>2</sub> Doped Cs<sub>z</sub>. **Solid State Ionics**, v. 79, p. 208-211, Jul 1995.
- [35] QIU, L. et al. Oxygen Permeation Studies of Srco<sub>0.8</sub>fe<sub>0.2</sub>o<sub>3-delta</sub>. **Solid State Ionics**, v. 76, n. 3-4, p. 321-329, Mar 1995.
- [36] ISHIHARA, T. et al. Mixed electronic-oxide ionic conductivity and oxygen permeating property of Fe-, Co- or Ni-doped LaGaO<sub>3</sub> perovskite oxide. **Solid State Ionics**, v. 135, n. 1-4, p. 631-636, Nov 2000.
- [37] TANG, J. L. et al. Synthesis of fine Pb(Fe<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> perovskite powders by coprecipitation method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 101, n. 2-3, p. 475-479, Feb 15 2007.
- [38] ZHANG, F.; KARAKI, T.; ADACHI, M. Synthesis of nanosized (Pb,Sr)TiO<sub>3</sub> perovskite powders by coprecipitation processing. **Powder Technology**, v. 159, n. 1, p. 13-16, Nov 2 2005.
- [39] YASUKAWA, M. et al. Thermoelectric properties of La-doped SrPbO<sub>3</sub> ceramics prepared by coprecipitation method. **Materials Letters**, v. 58, n. 27-28, p. 3536-3539, Nov 2004.

- [40] MORI, M.; SAMMES, N. M.; TOMPSETT, G. A. Fabrication processing condition for dense sintered  $\text{La}_{0.6}\text{AE}_{0.4}\text{MnO}_3$  perovskites synthesized by the coprecipitation method (AE = Ca and Sr). **Journal of Power Sources**, v. 86, n. 1-2, p. 395-400, Mar 2000.
- [41] HAN, J. H.; ZENG, Y. X.; LIN, Y. S. Oxygen permeation through fluorite-type bismuth-yttrium-copper oxide membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 132, n. 2, p. 235-243, Sep 3 1997.
- [42] LIN, Y. S.; KIM, J. Synthesis and oxygen permeation properties of ceramic-metal dual-phase membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 167, n. 1, p. 123-133, Mar 14 2000.
- [43] YANG, W. S. et al. Investigation of the permeation behavior and stability of a  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  oxygen membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 172, n. 1-2, p. 177-188, Jul 1 2000.
- [44] LI, K. et al. Synthesis of strontium cerates-based perovskite ceramics via water-soluble complex precursor routes. **Ceramics International**, v. 28, n. 3, p. 327-335, 2002.
- [45] WU, L. Y. et al. Hydrothermal synthesis and (121)Sb Mossbauer characterization of perovskite-type oxides:  $\text{Ba}_2\text{SbLnO}_6$  (Ln=Pr, Nd, Sm, Eu). **Materials Characterization**, v. 61, n. 5, p. 548-553, May 2010.
- [46] WU, L. Y.; MEI, X. Y.; ZHENG, W. J. Hydrothermal synthesis and characterization of double perovskite  $\text{Ba}_2\text{YSbO}_6$ . **Materials Letters**, v. 60, n. 19, p. 2326-2330, Aug 2006.
- [47] CHEN, C. et al. Hydrothermal synthesis of perovskite bismuth ferrite crystallites. **Journal of Crystal Growth**, v. 291, n. 1, p. 135-139, May 15 2006.
- [48] WANG, D. et al. Hydrothermal synthesis of perovskite-type solid solution of  $(1-x)\text{BaTiO}_3 \cdot x\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ . **Solid State Ionics**, v. 151, n. 1-4, p. 329-333, Nov 2002.
- [49] LOPEZ, R.; GONZALEZ, F.; VILLAFUERTE-CASTREJON, M. E. Structural and electrical characterization of  $(\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52})_{0.96}\text{Li}_{0.04}\text{Nb}_{0.85}\text{Ta}_{0.15}\text{O}_3$  synthesized by spray drying. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, n. 6, p. 1549-1553, Apr 2010.
- [50] KIRCHNEROVA, J.; KLVANA, D. Synthesis and characterization of perovskite catalysts. **Solid State Ionics**, v. 123, n. 1-4, p. 307-317, Aug 1999.
- [51] COSTA, A. L.; GALASSI, C.; RONCARI, E. Direct synthesis of PMN samples by spray-drying. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, n. 13, p. 2093-2100, Dec 2002.

- [52] KHARTON, V. V.; MARQUES, F. M. B. Mixed ionic-electronic conductors: effects of ceramic microstructure on transport properties. **Current Opinion in Solid State & Materials Science**, v. 6, n. 3, p. 261-269, Jun 2002.
- [53] QI, X.; LIN, Y.S.; SWARTZ, S.L. Electric transport and oxygen permeation properties of lanthanum cobaltite membranes synthesized by different methods, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 39 p. 646, 2000.
- [54] ZENG, P. Y. et al. Significant effects of sintering temperature on the performance of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  oxygen selective membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 302, n. 1-2, p. 171-179, Sep 15 2007.
- [55] XU, N. P. et al. Influence of powder synthesis methods on microstructure and oxygen permeation performance of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite-type membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 212, n. 1-2, p. 157-165, Feb 15 2003.
- [56] WANG, H. H. et al. Investigation of phase structure, sintering, and permeability of perovskite-type  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 262, n. 1-2, p. 20-26, Oct 1 2005.
- [57] YANG, W. S.; ZHU, X. F.; CONG, Y. Effects of synthesis methods on oxygen permeability of  $\text{BaCe}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{O}_{3-\delta}$  ceramic membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 283, n. 1-2, p. 158-163, Oct 20 2006.
- [58] SUNARSO, J. et al. Oxygen permeation performance of  $\text{BaBiO}(3-\delta)$  ceramic membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 344, n. 1-2, p. 281-287, Nov 15 2009.
- [59] WATANABE, K. et al. Oxygen Permeation Properties of Co-Free Perovskite-Type Oxide Membranes Based on  $\text{BaFe}(1-y)\text{Zr}(y)\text{O}(3-\delta)$ . **Journal of the Electrochemical Society**, v. 156, n. 5, p. E81-E85, 2009.
- [60] LI, K.; ZYDORCZAK, B.; WU, Z. T. Fabrication of ultrathin  $\text{La}(0.6)\text{Sr}(0.4)\text{Co}(0.2)\text{Fe}(0.8)\text{O}(3-\delta)$  hollow fibre membranes for oxygen permeation. **Chemical Engineering Science**, v. 64, n. 21, p. 4383-4388, Nov 1 2009.
- [61] XU, N., LI, S.J., WANQIN, SHI, J., LIN, Y.S. Experimental and modeling study on tubular dense membranes for oxygen permeation. **American Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 12, p. 2519, 1999.
- [62] TERAOKA, Y.; ZHANG, H. M.; YAMAZOE, N. Oxygen-Sorptive Properties of Defect Perovskite-Type  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ . **Chemistry Letters**, n. 9, p. 1367-1370, 1985.

[63] TERAOKA, Y. et al. Oxygen Permeation through Perovskite-Type Oxides. **Chemistry Letters**, n. 11, p. 1743-1746, 1985.

[64] KUSABA, H. et al. Surface effect on oxygen permeation through dense membrane of mixed-conductive LSCF perovskite-type oxide. **Solid State Ionics**, v. 177, n. 26-32, p. 2249-2253, Oct 31 2006.

[65] TAN, L. et al. Influence of sintering condition on crystal structure, microstructure, and oxygen permeability of perovskite-related type  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 32, n. 1-3, p. 307-312, Jul 1 2003.

[66] CHEN, Z. H. et al. Assessment of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $y=0.0-1.0$ ) for prospective application as cathode for IT-SOFCs or oxygen permeating membrane. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 25, p. 7343-7351, Sep 2007.

[67] ZHU, X.F.; SUN, S.M.; CONG, Y.; YANG, W.S. Operation of perovskite membrane under vacuum and elevated pressures for high-purity oxygen production, **Journal of Membrane Science**, v. 345 p. 47-52, 2009.

## 2.2 Current developments of mixed conducting membranes on porous substrates

### 2.2.1 Introduction

The reduction of  $\text{CO}_2$  emissions due to electric power generation is one of the global challenges currently. Carbon capture and storage (CCS) is an approach to relieve global warming by capturing  $\text{CO}_2$  and storing it instead of releasing it into the atmosphere [1-4]. Different fossil fuel power plant concepts for CCS are currently being developed, such as oxyfuel power plants. In this process, the fossil fuel is combusted using pure oxygen and the result is a gas stream with almost pure  $\text{CO}_2$  (90-95%) in the dried flue gas. The  $\text{CO}_2$  can then be captured more easily than when air is used in the combustion process and stored in a safe geological site [5].

Mixed ionic-electronic conducting (MIEC) membranes are promising alternatives for oxyfuel power plants due to their high selectivity for oxygen separation and their significantly lowest efficiency losses compared with currently existing cryogenic distillation technology for oxygen separation [6]. The MIEC family is rich in



structures and the perovskite structure is within them. The perovskite structure exhibits good ionic and electronic conductivity leading to attractive oxygen flux [7]. In the last decade, intensive research has been dedicated to the preparation and characterization of MIEC membranes [1-18]. However, a few reports can be found regarding to the preparation of crack-free membranes for planar or tubular geometries.

Based on the Wagner equation [7], the oxygen flux through a mixed-conducting dense membrane can be increased by reducing the thickness of the membrane until its thickness becomes less than a characteristic value named critical length ( $L_c$ ) at which the oxygen flux is simultaneously determined by the bulk diffusion and surface exchange kinetics. The surface exchange kinetics involves different elementary steps such as: adsorption, dissociation and reduction of  $O_2$  [19]. Therefore, the improvement of  $O_2$  permeation flux in the controlled surface system involves increasing the available surface area for the exchange process as well as the increase of catalytic properties of the membrane top layer. In this case, when the membrane thickness becomes very low, a porous support is needed for mechanical stability, particularly in the case of planar membranes. Thin porous catalytic layers can be also deposited on the other side of surface membrane to assist the increase of the available surface area for the exchange process.

Hence, in recent years the interest in the supported MIEC membranes has increased. The membranes that have been investigated vary widely in terms of thickness (10–500  $\mu\text{m}$ ) and chemical composition [20]. Catalytic layers are also employed in some cases. A major challenge in processing supported MIEC membranes is the selection of a suitable fabrication method and material for the porous substrate, taking into account requirements as chemical compatibility, similar thermal expansion coefficient (TEC), good mechanical strength and porosity for adequate diffusion of gas.

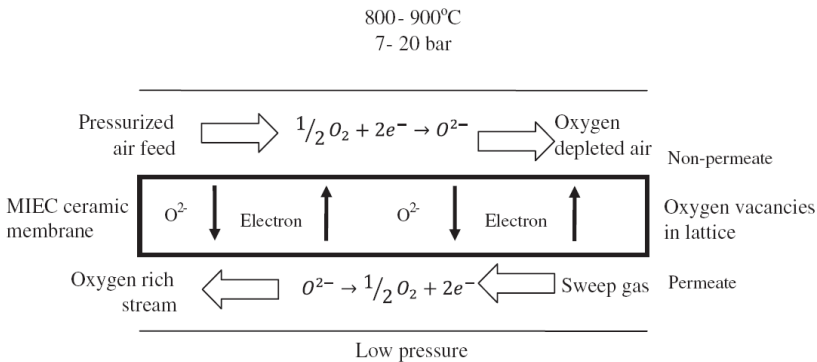
This review paper aims to assess the concepts of perovskite MIEC membranes and relate them to the manufacturing process of MIEC membranes on porous substrates. Recent works on supported MIEC membranes as well as main fabrication methods are reported and discussed.

### ***2.2.2 MIEC Membranes***

#### *Concept*

The two main types of oxygen separation systems based on ceramic membranes are mixed ionic–electronic conducting membranes (MIEC membranes) and pure oxygen conducting membranes for example, solid electrolytes for solid oxide fuel cells (SOFC electrolytes). An advantage of the MIEC membranes is that those membranes require no electrodes to operate as in SOFC electrolytes [7, 21]. The MIEC membranes also stand out due to its potential application of high purity oxygen production.

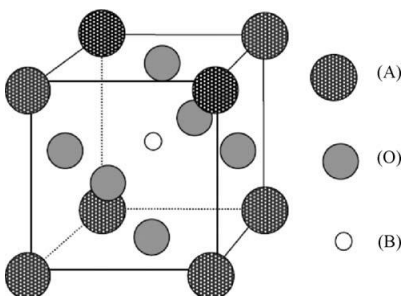
The oxygen separation is performed at high temperatures, typically 800-900°C and high  $O_2$  flux are observed in dense membranes and with a perovskite structure [22]. As shown in Figure 2.2.1, the electronic conductivity is presented as a small internal circuit involving oxygen partial pressure gradient. The  $O_2$  permeates from the high oxygen partial pressure side to the low oxygen partial pressure side, while the overall charge neutrality is maintained by opposite movement of electron flow [23].



**Figure 2.2.1** Schematic representation of  $O_2$  transport in dense ceramic MIEC membranes [7].

### Structure

The general crystal structure of an ideal perovskite,  $ABO_3$ , is cubic and is shown in Figure 2.2.2. The A-site ion may be a rare earth, alkali or alkaline earth ion, such as La, Na, Ca, Sr or Ba. The B-site ion is a transition metal, such as Fe, Co, Ni or Cu [22].



**Figure 2.2.2** General structure of perovskite [1].

The relative sizes of the A and B ions dictate the shape of the crystal structure. The perovskite structure is maintained if the value of tolerance factor ( $t$ ) is between 0.75 and 1 (Equation 1) as proposed by Goldschmidt in 1927 [24]:

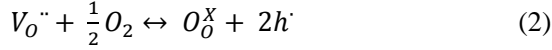
$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (1)$$

where  $R_A$ ,  $R_B$  e  $R_O$  are the ratios of A-site, B-site and oxygen ions, respectively.

In crystals several types of defects can be present including zero dimensional or point defects. Those defects are generally separated into vacancies (particles missing in the lattice), interstitial particles (particles on lattice sites which are not normally occupied) and substitutional particles (lattice site that are occupied by foreign particles). The diffusion of oxygen ions is provided by vacancy defects present in the perovskite structure, because the ideal structure is unable of conducting those ions [22, 25]. The presence of vacancies is due to the high tolerance of perovskite materials to non-stoichiometric structures, which allows obtaining a high ionic conduction of oxygen [26].

When the A-site of the perovskite is doped with a metal ion with lower valence state, oxygen vacancies are created as well as a change in valence state of ions B occurs, in order to maintain electronic neutrality. The stability of perovskite structure oxides is also improved by doping B-site with a more stable ion to produce  $A_xA'_{1-x}B_yB'_{1-y}O_{3-\delta}$ . It is important to note that the term  $\delta$  is regarded as the number of vacancies or defects; therefore, the higher number of vacancies, higher will be oxygen permeation flux [27]. A large number of oxygen vacancies can be formed in perovskite crystals by doping of ions with

different valences. At high temperatures, oxygen is incorporated into perovskite crystal structure resulting in the annihilation of an oxygen vacancy and the formation of two electron holes, as expressed as in Equation 2.

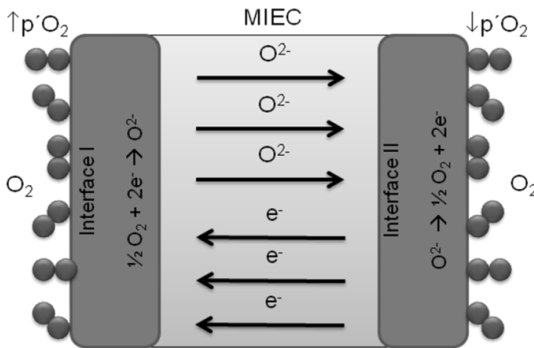


where  $V_{O^{\bullet\bullet}}$  is the oxygen vacancy,  $O_O^X$  is the lattice oxygen e  $h^{\bullet}$  is the electron hole [25].

### Transport mechanism

According to the literature [28-31], the oxygen transport through a MIEC membrane can occur by five stages, as follows (Figure 2.2.3):

- Mass transfer of gaseous  $O_2$  from the gas stream to the membrane surface (high-pressure side.  $\uparrow p'_{O_2}$ );
- Adsorption of  $O_2$  molecules followed by dissociation into ions (surface reaction of interface I);
- Transport of oxygen ions through the membrane (bulk diffusion in MIEC);
- Association of oxygen ions followed by desorption of oxygen molecules (surface reaction of interface II);
- Mass transfer of  $O_2$  from the membrane surface to the gas stream (low-pressure side.  $\downarrow p'_{O_2}$ ).



**Figure 2.2.3** Oxygen transport through a MIEC membrane.

The stages *b*, *c*, and *d* are the most important in this process. Stages *b* and *d* are governed by the kinetics surface exchange reactions (interfaces I and II) and stage *c* by the properties of bulk transport (bulk diffusion). For a MIEC membrane, the factor that limits the rate of O<sub>2</sub> permeation is the region at which the highest resistance occurs. The level of resistance in the interfaces I and II is affected by the nature of the material, such as the composition of perovskite or the exposed surface area. The resistance across the bulk diffusion is proportional to the thickness. For a relative thick membrane, the region of highest resistance is the region of the bulk diffusion. The oxygen permeation flux based on bulk diffusion can be expressed by Wagner equation [7]:

$$J_{O_2} = \frac{RT}{16F^2L} \int_{p''_{O_2}}^{p'_{O_2}} \sigma_{amb}(pO_2) d \ln pO_2 \quad (3)$$

where  $J_{O_2}$  is the oxygen permeation flux in mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>;  $R$  is the gas constant;  $F$  is the Faraday constant;  $L$  is the membrane thickness;  $\sigma_{amb}$  is the ambipolar conductivity; and  $p'_{O_2}$  and  $p''_{O_2}$  are the oxygen partial pressures at the high pressure side and low pressure side, respectively.

Consequently, reducing membrane thickness will lead an increasing of O<sub>2</sub> permeation rate. However, for thinner membranes, the resistance to oxygen ion conduction will be decreased until a certain limit, known as the characteristic thickness of the membrane ( $L_c$ ), which also depends on the operating conditions such as temperature and O<sub>2</sub> partial pressure. The  $L_c$  of most MIEC membranes typically range from 20 to 3000 μm [32]. For a thickness under  $L_c$ , the region of higher resistance becomes the interfaces I and II that are the surfaces with exchange reactions. The Wagner equation is not applicable when the oxygen flux becomes determined by the surface reaction.

Other mechanisms and relations have been proposed to explain the oxygen flux within this regime [33, 34]. Surface exchange reactions are expected to be composed of sequential steps which might limit the overall rate. They may consist of adsorption from the gas phase, charge transfer reaction between the adsorbed species and bulk, including the reversed reactions [19].<sup>19</sup> For this point, a big challenge is finding a mathematical model to explain explicitly both the limiting cases such as bulk diffusion and surface exchange reactions, especially in the case of dense and thin planar MIEC membranes deposited on porous supports and / or modified surfaces.

### 2.2.3 Supported MIEC membranes

To increase the mechanical strength of thinner ceramic membranes in operational conditions as elevated temperatures and high O<sub>2</sub> partial pressure gradients, an alternative proposed by Bouwmeester et al. [35] is the membrane deposition via different techniques on porous substrates specially prepared. As previously mentioned, the porous substrate strongly influences the properties of the thin MIEC membrane layer, regardless of which deposition technique is used and must satisfy the following requisites:

- Chemical stability at fabrication temperature and in the fabrication atmosphere;
- Similar TEC to membrane layer materials;
- Chemical stability at membrane application temperature (800–900°C) under operation atmosphere;
- Permeability that does not dominate the rate of permeation for gas diffusion;
- High mechanical strength at membrane application temperature.

Thin perovskites MIEC membrane have been deposited on porous substrates using different techniques, e.g. dry pressing [36-44], dip coating [45-48], screen printing [49, 50], spray pyrolysis [51], slip casting [52], tape casting [20, 53-56] and others [57-63]. Table 2.2.1 lists some of these studies including membrane and support fabrication method, material used for both components, as well as their thickness, pore-forming agent and pore size of the support and oxygen permeation fluxes in different operating conditions.

**Table 2.2.1.** MIEC membranes on porous substrates: materials and properties.

Membrane Support Materials*	Membrane Support Process	Pore former	Pore size ( $\mu\text{m}$ )	Membrane Support thickness ( $\mu\text{m}$ )	$\text{J}_{\text{O}_2}$ ( $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Ref.
SCFZ-0.4MgO/MgO-0.4SCFZ	Dry pressing	Active carbon	0.8	200/1000	$2.02\times 10^{-7}$ (900°C)	[37]
BSCF	Dry pressing	Inorganic	1.18	200/1300	$6.17\times 10^{-7}$ (850°C)	[39]
SCFZ	Dry pressing	Graphite starch	5-30	500/1400	$1.78\times 10^{-7}$ (930°C)	[43]
BSCF	Dry pressing	Graphite	3-20	170/1050	$1.2\times 10^{-6}$ (900°C)	[44]
LSTF	Dry pressing	Organic	10	50-70/400	$8.41\times 10^{-6}$ (1000°C)	[48]
LSCF	Screen printing/ Warm pressing	Organic	1.4	10-20/1200	$0.5\times 10^{-7}$ (900°C)	[49]
LSCF	Slip casting/ Dry pressing	Methyl cellulose	0.5	200/1500	$1.41\times 10^{-7}$ (800°C)	[51]
BSCF	Tape casting	Starch	2-25	70/830	$5.04\times 10^{-5}$ (900°C)	[20]
LSFG/LSF	Tape casting	Starch	8-20	80/1000	$1.19\times 10^{-8}$ (900°C)	[55]
LSFG	Tape casting	Starch	8-20	120/820	$1.12\times 10^{-7}$ (920°C)	[56]
CSTF	Spin coating/ Dry pressing	Carbon black	10-50	35/500	$1.56\times 10^{-6}$ (950°C)	[57]
LCC	Slurry dropping/ Dry pressing	Oxalate	1-3	10/1200	$3.54\times 10^{-6}$ (930°C)	[59]
LCC-BFZ/ LCC	Slurry dropping/ Dry pressing	Oxalate	1-3	30/1200	$1.19\times 10^{-6}$ (780°C)	[60]
BLF	Slurry dropping/ Dry pressing	Oxalate	1-2	46/ 500-1000	$1.78\times 10^{-5}$ (930°C)	[61]

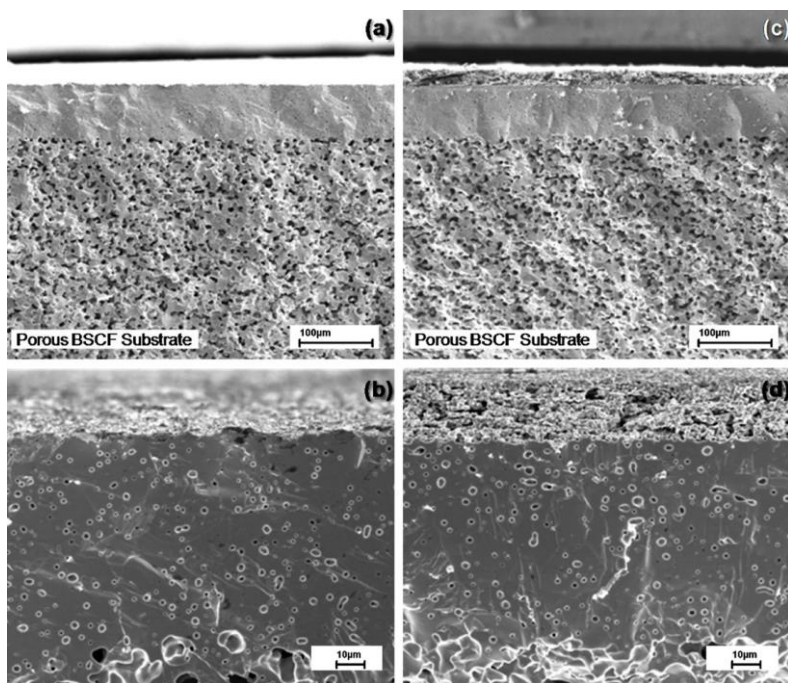
\* BFZ =  $\text{BaFe}_{0.975}\text{Zr}_{0.025}\text{O}_{3-\delta}$ ; BLF =  $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$ ; BSCF =  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ; CSTF =  $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ ; LCC =  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ ; LSCF =  $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ ; LSF =  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ ; LSFG =  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ; LSTF =  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ ; SCFZ =  $\text{SrCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.5}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

Chang et al. [37] produced crack-free dense MIEC membranes on porous supports via dry pressing by embedding 40% SCFZ ( $\text{SrCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.5}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ) onto MgO-based support and 40% MgO onto SCFZ membrane to avoid TEC problems between both materials. It was observed that the  $\text{O}_2$  flux is ten times higher in the supported MIEC membrane than in the self-supported membrane due to reducing of thickness. In another work [36] this group verified that  $\text{O}_2$  flux is also dependent on the direction of the permeation, i.e., the oxygen flux is higher when permeates in the support-membrane direction, due to increasing surface exchange rate on the dense layer in the high partial pressure side. In other groups an improvement of the oxygen permeation flux in supported MIEC membranes produced by dry pressing was also observed by modifying the microstructure of porous support to straight pores in order to favor gas diffusion [41], by adding a thin porous activity layer in the permeate membrane side which helps the kinetic exchange of the oxygen ions by increasing the surface area available for the re-association of the oxygen molecules in the low pressure side [39]. Kawahara et al. [48] employed dip coating to produce thin and dense perovskite membranes on porous substrates produced by dry pressing. It was noticed that higher  $\text{O}_2$  fluxes were achieved by reducing membrane thickness and controlling porosity in the porous substrate.

Baumann et al. [20] produced thin (70  $\mu\text{m}$ ) perovskite membranes on porous supports via tape casting and co-firing. In this case, the porous substrate offered a certain resistance to  $\text{O}_2$  flux and the deposition of a thin porous activity layer improved drastically the  $\text{O}_2$  permeation flux by varying operational conditions as temperature,  $\text{O}_2$  partial pressure and gas flow rates. Figure 2.2.4 (a-d) shows SEM images of the cross-sections of those membranes after oxygen permeation measurements. A suitable adhesion of the dense membrane on porous support may be observed, Figure 2.2.4 (a-b), as well as the thin (17  $\mu\text{m}$ ) porous active layer deposited by screen printing, Figure 2.2.4 (c-d). The highest  $\text{O}_2$  fluxes values achieved in the case of porous activity layer deposition are due to increased available surface area in the membrane, since the limiting factor becomes the surface exchange reaction when the membrane thickness is too thin, depending on the characteristic value ( $L_c$ ) of each material. Watanabe et al. [59] have used slurry dropping deposition technique to produce thinner (10-30  $\mu\text{m}$ ) perovskite membranes on porous support. Higher  $\text{O}_2$  fluxes were measured in supported MIEC membranes with porous active layer deposited on the low partial pressure side when compared with



supported membranes without active layer and even lower values for self-supported membranes.



**Figure 2.2.4** Fracture cross-sections (SEM images) of two membranes after oxygen permeation measurements: (a and b) without oxygen activity layer and (c and d) with an oxygen activation layer.<sup>20</sup>

In almost all revised works, such as in those with highest oxygen permeation fluxes showed in Table 1, the authors used the same material for membrane and substrate. The same approach was applied to active layers to avoid differences of thermal expansion coefficient (TEC), thereby preventing delamination and cracks during sintering and operating conditions. Table 1 also shows that the average pore size in the support materials varies from  $<1\mu\text{m}$  to around  $50\mu\text{m}$ . Within this range it can be observed high oxygen flux results either for smaller ( $1\text{-}2\mu\text{m}$ ) [61] or larger pores ( $5\text{-}25\mu\text{m}$ ) [20], at similar experimental conditions, which leads an understanding of the dependence of the oxygen flux among other factors, with the pore geometry.

An important aspect is to ensure an open and interconnected porosity, providing the adequate permeability for gas diffusion. The

most of studies employed the sacrificial template technique to create porosity in support material. This concept is based on incorporating an organic agent in the material composition to be removed in a slow thermal treatment after shaping and before sintering. In this context, it is interesting to select available routes for processing macroporous ceramics in order to find an inexpensive, environmentally friendly and suitable method for the manufacture of porous supports. An extensive review on processing techniques of macroporous ceramics and its relationship to control the porosity was made by Studart et al. [64] Further information can be found elsewhere [65-70].

A more recent and innovative method to fabricate ultra-thin MIEC membranes, different of those proposed for planar configurations, is the formation of asymmetric hollow fibers via an immersion induced phase inversion and sintering techniques. These hollow fibers might be processed with very thin and dense skin layer integrated on the porous support of the same perovskite material. In addition to its ability to support very thin walled membranes, the hollow fiber geometry also maximizes the surface area per unit volume. Recent developments show large improvements in oxygen permeation rates in hollow fibers [1, 12, 13, 15, 17, 18] compared with flat, self-supported membranes. Similar results might be compared with some of the best results in the literature on flat supported membranes. Hollow fiber membranes can be fabricated using simple processing steps, without the use of porous substrate. Perovskite capillaries with an outer diameter from 0.5 to 3 mm and wall thicknesses from 50 to 500  $\mu\text{m}$  have been manufactured [12, 13]. However, material strength limitation prevents wall thickness of hollow fiber membranes to be reduced further below 200  $\mu\text{m}$ .

#### **2.2.4 Conclusions**

Dense perovskite membranes are promising alternatives to  $\text{O}_2$  separation in oxy-combustion plants. Improvements in the design of these membranes are being intensively studied and flat configurations of supported MIEC membranes produced with the same material adding a thin porous activity layer has achieved good improvements regarding oxygen flux. The deposition of the membrane may be accomplished by simple methods as dip coating, tape casting and slurry dropping. Besides the need for chemical compatibility and mechanical strength at operating conditions, the porous substrate must be engineered in order not to limit diffusion of gas by controlling its porosity and microstructure. The key point for further improvements in the planar

supported MIEC membranes is the definition of an explicit model for explaining the surface exchange reactions of these supported membranes and controlling the porosity and microstructure of the porous substrate.

### 2.2.5 References

- [1] LEO, A.; LIU, S.; COSTA, J. C. D. D. Development of mixed conducting membranes for clean coal energy delivery. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 3, n. 4, p. 357-367, 2009.
- [2] CHEN, Z., RAN, R., SHAO, Z., YU, HAI., DINIZ DA COSTA, J.C., LIU, S. Further performance improvement of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> perovskite membranes for air separation. v. 35, p. 2455-2461, 2009.
- [3] BAUMANN, S. et al. Influence of sintering conditions on microstructure and oxygen permeation of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> (BSCF) oxygen transport membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 359, n. 1-2, p. 102-109, 2010.
- [4] HAWORTH, P. et al. Yttrium doped BSCF membranes for oxygen separation. **Separation and Purification Technology**, v. 81, n. 1, p. 88-93, 2011.
- [5] STADLER, H. B., F. HABERMEHL, M. PERSIGHEHL, B. KNEER, R. MODIGELL, M. JESCHKE, P. . Oxyfuel coal combustion by efficient integration of oxygen transport membranes. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 5, p. 7-14, 2011.
- [6] CZYPEREK, M. Z., P. BOUWMEESTER, H.J.M. MODIGELL, M. EBERT, K. VOIGT, I. MEULENBERG, W.A. SINGHEISER, L. STÖVER, D. . Gas separation membranes for zeroemission fossil power plants: MEM-BRAIN. **Journal of Membrane Science**, v. 359, p. 149-159, 2010.
- [7] SUNARSO, J. et al. Mixed ionic–electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation. **Journal of Membrane Science**, v. 320, n. 1-2, p. 13-41, 2008.
- [8] BOUWMEESTER, H. J. M., KRUIDHOF, H., BURGGRAAF, A.J., GELLINGS, P.J. . Oxygen semipermeability of erbia-stabilized bismuth oxide. **Solid State Ionics**, v. 53–56, p. 460–468., 1992.
- [9] SKINNER, S. J., KILNER, J.A. . Oxygen diffusion and surface exchange in La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>4+δ</sub>. **Solid State Ionics**, v. 135 p. 709-712, 2000.
- [10] JI, Y., KILNER, J.A., CAROLAN, M.F. . Electrical properties and oxygen diffusion in yttria-stabilised zirconia (YSZ)–La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3±δ</sub> (LSM) composites. **Solid State Ionics**, v. 176, p. 937–943, 2005.

- [11] KHARTON, V. V., KOVALEVSKY, A.V., VISKUP, A.P., SHAULA, A.L., FIGUEIREDO, F.M., NAUMOVICH, E.N., MARQUES, F.M.B. . Oxygen transport in Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub> based composite membranes. **Solid State Ionics**, v. 160 p. 247-258, 2003.
- [12] SCHIESTEL, T., KILGUS, M., PETER, S., CASPARY, K.J., WANG, H., CARO, J. . Hollow fibre perovskite membranes for oxygen separation. **Journal of Membrane Science**, v. 258, p. 1-4, 2005.
- [13] WANG, H., WERTH, S., SCHIESTEL, T., CARO, J. . Perovskite hollow-fibre membranes for the production of oxygen-enriched air. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, p. 6909-16909, 2005.
- [14] BUYSSE, C., KOVALEVSKY, A., SNIJKERS, F., BUEKENHOUDT, A., MULLENS, S., LUYTEN, J. ; J. KRETZSCHMAR, S. L. Fabrication and oxygen permeability of gastight, macrovoid-free Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> capillaries for high temperature gas separation. **Journal of Membrane Science**, v. 359, p. 86-92, 2010.
- [15] LEO, A. et al. High performance perovskite hollow fibres for oxygen separation. **Journal of Membrane Science**, v. 368, n. 1-2, p. 64-68, 2011.
- [16] SERRA, J. M. et al. IT-SOFC supported on mixed oxygen ionic-electronic conducting composites. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 12, p. 3867-3875, Jun 2008.
- [17] LIU, S., GAVALAS, G. R. Oxygen selective ceramic hollow fiber membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 246, p. 103-108, 2005.
- [18] LI, K., TAN, X., LIU, Y. . Single-step fabrication of ceramic hollow fibers for oxygen permeation. **Journal of Membrane Science**, v. 272, p. 1-5, 2006.
- [19] CHEN, C. S. et al. Microstructural development, electrical-properties and oxygen permeation of zirconia-palladium composites. **Solid State Ionics**, v. 76, n. 1-2, p. 23-28, Feb 1995.
- [20] BAUMANN, S. et al. Ultrahigh oxygen permeation flux through supported Ba<sub>(0.5)</sub>Sr<sub>(0.5)</sub>Co<sub>(0.8)</sub>Fe<sub>(0.2)</sub>O<sub>(3-δ)</sub> membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 377, n. 1-2, p. 198-205, Jul 15 2011.
- [21] SMART, S. et al. Ceramic membranes for gas processing in coal gasification. **Energy & Environmental Science**, v. 3, p. 268-278, 2010.
- [22] BURGGRAAF, A. J.; COT, L. **Fundamentals of inorganic membrane science and technology**. Amsterdam ; New York: Elsevier, 1996. xviii, 690 p.

- [23] BADWAL, S. P. S.; CIACCHI, F. T. Ceramic membrane technologies for oxygen separation. **Advanced Materials**, v. 13, n. 12-13, p. 993, Jul 4 2001.
- [24] GOLDSCHMIDT, V. M. **Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente**. Norske Videnskap, Oslo: 1927.
- [25] ADLER, S. B.; CHEN, X. Y.; WILSON, J. R. Mechanisms and rate laws for oxygen exchange on mixed-conducting oxide surfaces. **Journal of Catalysis**, v. 245, n. 1, p. 91-109, Jan 1 2007.
- [26] BHATIA, S.; HASHIM, S. M.; MOHAMED, A. R. Current status of ceramic-based membranes for oxygen separation from air. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 160, n. 1-2, p. 88-100, Oct 15 2010.
- [27] YANG, W. S.; WANG, H. H.; CONG, Y. Oxygen permeation study in a tubular Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> oxygen permeable membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 210, n. 2, p. 259-271, Dec 15 2002.
- [28] ISHIHARA, T. et al. Oxygen surface exchange and diffusion in LaGaO<sub>3</sub> based perovskite type oxides. **Solid State Ionics**, v. 113, p. 593-600, Dec 1998.
- [29] MANNING, P. S.; SIRMAN, J. D.; KILNER, J. A. Oxygen self-diffusion and surface exchange studies of oxide electrolytes having the fluorite structure. **Solid State Ionics**, v. 93, n. 1-2, p. 125-132, Dec 1996.
- [30] RUIZ-TREJO, E. et al. Oxygen ion diffusivity, surface exchange and ionic conductivity in single crystal Gadolinia doped Ceria. **Solid State Ionics**, v. 113, p. 565-569, Dec 1998.
- [31] LANE, J. A.; KILNER, J. A. Oxygen surface exchange on gadolinia doped ceria. **Solid State Ionics**, v. 136, p. 927-932, Nov 2000.
- [32] AASLAND, S. et al. Oxygen permeation of SrFe<sub>0.67</sub>Co<sub>0.33</sub>O<sub>3-d</sub>. **Solid State Ionics**, v. 135, n. 1-4, p. 713-717, Nov 2000.
- [33] LIN, Y. S.; WANG, W. J.; HAN, J. H. Oxygen Permeation through Thin Mixed-Conducting Solide Oxide Membranes. **Aiche Journal**, v. 40, n. 5, p. 786-798, May 1994.
- [34] TAN, X. Y. et al. Theoretical analysis of ion permeation through mixed conducting membranes and its application to dehydrogenation reactions. **Solid State Ionics**, v. 138, n. 1-2, p. 149-159, Dec 2000.
- [35] BOUWMEESTER, H. J. M.; KRUIDHOF, H.; BURGGRAAF, A. J. Importance of the Surface Exchange Kinetics as Rate-Limiting Step in Oxygen Permeation through Mixed-Conducting Oxides. **Solid State Ionics**, v. 72, p. 185-194, Sep 1994.

- [36] CHANG, X. F. et al. Experimental and modeling study of oxygen permeation modes for asymmetric mixed-conducting membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 322, n. 2, p. 429-435, Sep 2008.
- [37] CHANG, X. F. et al. Match of thermal performances between the membrane and the support for supported dense mixed-conducting membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 285, n. 1-2, p. 232-238, Nov 2006.
- [38] CHEN, Z. H. et al. A dense oxygen separation membrane with a layered morphologic structure. **Journal of Membrane Science**, v. 300, n. 1-2, p. 182-190, Aug 15 2007.
- [39] KOVALEVSKY, A. V. et al. Processing and oxygen permeation studies of asymmetric multilayer Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>-delta membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 380, n. 1-2, p. 68-80, Sep 2011.
- [40] KOVALEVSKY, A. V. et al. Oxygen permeability and stability of asymmetric multilayer Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>-delta ceramic membranes. **Solid State Ionics**, v. 192, n. 1, p. 677-681, Jun 2011.
- [41] IKEGUCHI, M. et al. Improving oxygen permeability in SrFeCo<sub>0.5</sub>O<sub>x</sub> asymmetric membranes by modifying support-layer porous structure. **Materials Letters**, v. 59, n. 11, p. 1356-1360, May 2005.
- [42] JIANG, Q. Y.; NORDHEDEN, K. J.; STAGG-WILLIAMS, S. M. Oxygen permeation study and improvement of Ba<sub>(0.5)</sub>Sr<sub>(0.5)</sub>Co<sub>(0.8)</sub>Fe<sub>(0.2)</sub>O<sub>(x)</sub> perovskite ceramic membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 369, n. 1-2, p. 174-181, Mar 1 2011.
- [43] CHANG, X. F. et al. A Comparative Study of the Performance of Symmetric and Asymmetric Mixed-conducting Membranes. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 17, n. 4, p. 562-570, Aug 2009.
- [44] KOVALEVSKY, A. V. et al. Processing and oxygen permeability of asymmetric ferrite-based ceramic membranes. **Solid State Ionics**, v. 179, n. 1-6, p. 61-65, Mar 2008.
- [45] HONG, L.; CHEN, X. F.; CAO, Z. D. Preparation of a perovskite La<sub>0.2</sub>Sr<sub>0.8</sub>CoO<sub>3-x</sub> membrane on a porous MgO substrate. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 12, p. 2207-2215, Oct 2001.
- [46] LEE, S. et al. Thick-film type oxygen transport membrane: Preparation, oxygen permeation and characterization. **Journal of Electroceramics**, v. 17, n. 2-4, p. 719-722, Dec 2006.
- [47] ITO, W.; NAGAI, T.; SAKON, T. Oxygen separation from compressed air using a mixed conducting perovskite-type oxide membrane. **Solid State Ionics**, v. 178, n. 11-12, p. 809-816, May 15 2007.

- [48] KAWAHARA, A. et al. Importance of pore structure control in porous substrate for high oxygen penetration in  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$  thin film for  $\text{CH}_4$  partial oxidation. **Solid State Ionics**, v. 190, n. 1, p. 53-59, May 19 2011.
- [49] XING, Y. et al. Chemical Compatibility Investigation of Thin-Film Oxygen Transport Membranes on Metallic Substrates. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 3, p. 861-866, 2011.
- [50] BUCHLER, O. et al. Preparation and properties of thin  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  perovskitic membranes supported on tailored ceramic substrates. **Solid State Ionics**, v. 178, n. 1-2, p. 91-99, 2007.
- [51] ABRUTIS, A. Preparation of dense, ultra-thin MIEC ceramic membranes by atmospheric spray-pyrolysis technique. **Journal of Membrane Science**, v. 240, n. 1-2, p. 113-122, 2004.
- [52] JIN, W. Q. et al. Preparation of an asymmetric perovskite-type membrane and its oxygen permeability. **Journal of Membrane Science**, v. 185, n. 2, p. 237-243, Apr 2001.
- [53] MIDDLETON, H. et al. Co-casting and co-sintering of porous MgO support plates with thin dense perovskite layers of  $\text{LaSrFeCoO}_3$ . **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 6, p. 1083-1086, 2004.
- [54] FONTAINE, M. L. et al. On the preparation of asymmetric  $\text{CaTi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  membranes by tape-casting and co-sintering process. **Journal of Membrane Science**, v. 326, n. 2, p. 310-315, Jan 2009.
- [55] JULIAN, A. et al. Elaboration of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ / $\text{La}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$  (M = Ca, Sr and Ba) asymmetric membranes by tape-casting and co-firing. **Journal of Membrane Science**, v. 333, n. 1-2, p. 132-140, May 2009.
- [56] ETCHEGOYEN, G.; CHARTIER, T.; DEL-GALLO, P. An architectural approach to the oxygen permeability of a  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite membrane. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 13, p. 2807-2815, Sep 2006.
- [57] ARAKI, S. et al. Synthesis and characterization of mixed ionic-electronic conducting  $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  thin film. **Solid State Ionics**, v. 178, n. 33-34, p. 1740-1745, Jan 31 2008
- [58] ARAKI, S. et al. Synthesis of  $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  thin film membranes and its application to the partial oxidation of methane. **Solid State Ionics**, v. 221, p. 43-49, Aug 2012.
- [59] WATANABE, K. et al. Preparation of oxygen evolution layer/ $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$  dense membrane/porous support asymmetric

structure for high-performance oxygen permeation. **Solid State Ionics**, v. 179, n. 27-32, p. 1377-1381, Sep 2008.

[60] WATENABE, K. et al. Oxygen Permeation of a Dense/Porous Asymmetric Membrane Using  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ - $\text{BaFe}_{0.975}\text{Zr}_{0.025}\text{O}_{3-\delta}$  System. **Chemistry Letters**, v. 38, n. 1, p. 94-95, Jan 2009.

[61] WATENABE, K. et al. High-Performance Oxygen-Permeable Membranes with an Asymmetric Structure Using  $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$  Perovskite-Type Oxide. **Advanced Materials**, v. 22, n. 21, p. 2367-2370, Jun 2010.

[62] MATSUKA, M.; AGRANOVSKI, I. E.; BRADDOCK, R. D. Preparation of asymmetric perovskite-type membranes by a settlement method. **Ceramics International**, v. 36, n. 2, p. 643-651, Mar 2010.

[63] SADYKOV, V. et al. Design of asymmetric multilayer membranes based on mixed ionic–electronic conducting composites supported on Ni–Al foam substrate. **Catalysis Today**, v. 156, n. 3-4, p. 173-180, 2010.

[64] STUDART, A.R.; GONZENBACH, U.T.; TERVOORT, E. and GAUCKLER, L.J. Processing routes to macroporous ceramics: A review. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 6, p. 1771-1789, 2006.

[65] SEPULVEDA, P.; BINNER, J. G. P. Processing of cellular ceramics by foaming and in situ polymerisation of organic monomers. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 19, n. 12, p. 2059-2066, 1999.

[66] INNOCENTINI, M.D.M. et al. Prediction of ceramic foams permeability using Ergun's equation. **Materials Research**, v.2, n. 4, p. 283-289, 1999.

[67] ORTEGA, F.S. et al. Effect of aeration technique on the macrostructure and permeability of gelcast ceramic foams. **Cerâmica**, v.48, n. 306, p. 79-85, 2002.

[68] PRABHAKARAN, K. et al. Preparation of macroporous alumina ceramics using wheat particles as gelling and pore forming agent. **Ceramics International**, v. 33, n. 1, p. 77-81, 2007.

[69] SILVEIRA, C. B. et al. Thermal decomposition of polyurethane foams for manufacturing LZSA cellular glass ceramics. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1104-1107, 2007.

[70] BARG, S. et al. Cellular ceramics by direct foaming of emulsified ceramic powder suspensions. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 9, p. 2823-2829, Sep 2008.



### 3. METODOLOGIA GERAL

#### 3.1 Materiais e Métodos

O sistema BSCF de composição  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$  foi escolhido como material precursor tanto das membranas de separação de  $O_2$  quanto dos suportes porosos produzidos neste trabalho, a fim de evitar problemas típicos de diferenças de coeficiente de expansão térmica entre a membrana e o suporte, como por exemplo trincas e delaminações.

A escolha da composição  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$  para a fabricação das membranas se justifica por esta apresentar os melhores resultados de permeabilidade ao oxigênio a altas temperaturas encontrados na literatura [1]. As matérias-primas utilizadas para produção do pó cerâmico BSCF na fabricação das membranas e para fabricação dos suportes porosos estão listadas na Tabela 3.1.1.

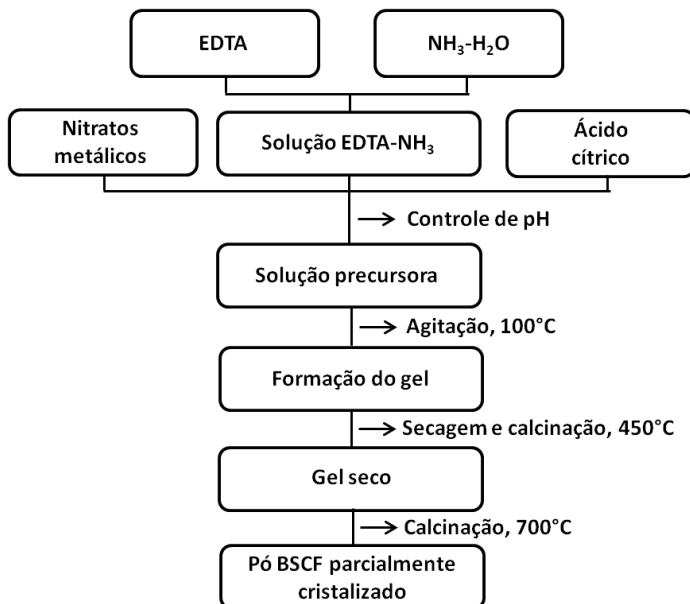
**Tabela 3.1.1** Matérias primas utilizadas na fabricação das membranas e dos suportes de BSCF

Nome – Fórmula Química	Função	Pureza (%)
Ácido cítrico ( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ )	Agente quelante	> 99 m%
Ácido etilenodiaminotetracético (EDTA – $C_{10}H_{16}N_2O_8$ )	Agente quelante	> 99 m%
Hidróxido de amônio ( $NH_4OH$ )	Controle de pH	97 m%
Nitrato de bário ( $Ba(NO_3)_2$ )	Composto metálico	> 99 m%
Nitrato de estrôncio ( $Sr(NO_3)_2$ )	Composto metálico	99 m%
Nitrato de cobalto ( $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ )	Composto metálico	> 98 m%
Nitrato de ferro III ( $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ )	Composto metálico	> 98 m%
Pluronic® F-68* ( $C_3H_6O \cdot C_2H_4O$ ) <sub>x</sub>	Agente formador de poros	-
Carbono ativado (C)	Agente formador de poros	-

\* polyoxyethylene-polyoxypropylene block copolymer,  $M_n \sim 8,400$

A síntese do pó cerâmico BSCF de composição  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$  foi realizada através da rota de complexação EDTA-citrato, também conhecida como método modificado de Pechini

[2], devido as suas vantagens relacionadas a pureza, homogeneidade e alta densidade relativa. A Figura 3.1.1 apresenta um fluxograma que resume cada etapa deste processo de síntese realizada neste trabalho.



**Figura 3.1.1** Fluxograma das etapas de síntese do pó BSCF.

De acordo com a Figura 3.1.1, basicamente realizou-se a mistura dos nitratos metálicos (no caso, de bário, estrôncio, cobalto e ferro) com o ácido cítrico e o EDTA nas proporções molares de 10:20:11. Esta solução foi submetida à agitação com água deionizada até que ficasse homogênea. Em seguida, o pH foi controlado em torno de 5 através da adição de hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) concentrado. Sob aquecimento a  $100^\circ\text{C}$  e agitação a fase líquida foi evaporada restando um gel de coloração roxa. Após a formação do gel, seguiu-se a etapa de secagem e calcinação a  $450^\circ\text{C}$  por 8 h em forno tipo Mufla (Labec, CEMLM) para que o gel se descolasse do béquer. Em seguida, para remoção total da matéria orgânica, seguiu-se mais uma etapa de calcinação a  $700^\circ\text{C}$  por 8 h, a uma taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

O pó BSCF resultante e parcialmente cristalizado passou por uma etapa de moagem a úmido utilizando etanol e esferas de zircônia em um moinho planetário de alta energia (Fritsch, Pulverisette 7) a uma

velocidade de 800 rpm por 30 min. O pó moído foi seco em estufa a 80°C para remoção do etanol.

Todas as amostras utilizadas neste trabalho foram fabricadas no formato de pastilhas. Após moagem, o pó cerâmico BSCF foi compactado em prensa hidráulica (Liftech, 10 ton Bench) por 10 min a 130 MPa para fabricação das membranas BSCF em diferentes espessuras (0,5-1,0mm) e estas sinterizadas para caracterizações. Para fabricação dos suportes porosos, o pó cerâmico BSCF foi primeiramente misturado ao agente formador de poros e o composto compactado da mesma forma das membranas, e mais uma vez em diferentes espessuras (0,9-1,5mm) e suas amostras sinterizadas para análises.

No caso das membranas BSCF suportadas, ou seja, as membranas finas depositadas sobre os suportes, a prensagem se deu em duas etapas: a camada porosa (pó BSCF + agente formador de poros) foi primeiramente depositada e sua superfície levemente nivelada com auxílio do pistão e, após isto, a camada densa foi depositada para prensagem total do corpo seguindo o mesmo procedimento anterior. As membranas suportadas também foram fabricadas em diferentes espessuras tanto da camada densa (0,15-0,5mm) quanto da camada porosa (0,3-0,9mm) e sinterizadas para análises.

A sinterização de todas as amostras produzidas foi realizada em forno tubular de alta temperatura (MTI, GSL1600X), em ar a 1050°C por 8 h, com patamar a 900°C por 8 h e taxas de aquecimento e resfriamento de 5°C/min. No caso dos suportes porosos e das membranas suportadas produzidas, foi realizada uma rampa inicial lenta (1°C/min) em ar até 500°C com patamar de 1 h para remoção total do agente porogênico.

### **3.2 Caracterização**

A caracterização do pó sinterizado BSCF (pastilhas sinterizadas de membranas e suportes moídas) bem como das membranas densas, dos suportes porosos e das membranas suportadas foi realizada mediante a avaliação de diferentes propriedades utilizando várias técnicas de caracterização como apresentado na Tabela 3.2.1. Os parâmetros e procedimentos experimentais de cada uma dessas análises estão devidamente detalhados nos respectivos artigos experimentais do capítulo 4. Importante ressaltar que a densidade relativa ( $\rho_{rel}$ ) foi calculada segundo a razão entre a densidade aparente ( $\rho_{ap}$ ) obtida por picnometria a gás e a densidade teórica do material ( $\rho_t$ ) encontrada na literatura [3] como mostrado na equação 1:

$$\rho_{\text{rel}} = \rho_{\text{ap}} / \rho_{\text{t}} \quad (1)$$

A porosidade aparente do suporte poroso foi calculada de acordo com a equação 2, mostrada a seguir:

$$\varepsilon = 1 - \rho_{\text{rel}} \quad (2)$$

onde  $\varepsilon$  é a porosidade e  $\rho_{\text{rel}}$  a densidade relativa.

### 3.3 Parcerias

A maior parte do trabalho experimental foi desenvolvida durante o estágio no exterior realizado no laboratório de filmes e membranas inorgânicas (*FIMLab Group*) da Universidade de Queensland, na Austrália.

**Tabela 3.2.1** Caracterização dos materiais e amostras produzidas

<b>Material/Produto BSCF</b>	<b>Propriedade</b>	<b>Técnica de caracterização</b>
Pó sinterizado membrana e suporte	Estrutura cristalina (perovskita)	Difração de Raios-X/DRX
Pó sinterizado membrana e suporte	Vacâncias de oxigênio a temperatura ambiente, $\delta$	Titulação Iodométrica
Pó sinterizado membrana e suporte	Vacâncias de oxigênio em função da temperatura, $\delta$	Termogravimetria/ATG
Membranas densas e suportes porosos	Microestrutura	Microscopia Eletrônica de Varredura/MEV
Membranas densas e suportes porosos	Densidade aparente	Picnometria a gás (He)
Membranas densas e suportes porosos	Condutividade elétrica, $\sigma$	Condutividade DC sistema 4 pontos
Suportes porosos	Microestrutura e estrutura interna dos poros	Microtomografia Computadorizada
Suportes porosos	Porosidade aparente	Análise de Imagem
Membranas suportadas	Microestrutura, adesão membrana-suporte	Microscopia Eletrônica de Varredura/MEV
Membranas densas, suportes porosos e membranas suportadas	Fluxo de $O_2$ , $J_{O_2}$	Permeação de Oxigênio por cromatógrafo gasoso
Membranas densas, suportes porosos e membranas suportadas	Microdureza do material, propriedade mecânica	Microdureza Vickers
Membranas densas, suportes porosos e membranas suportadas	Micro indentação	Microscopia Ótica/MO

### 3.4 Referências

[1] SHAO, Z. P. et al. Investigation of the permeation behavior and stability of a  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  oxygen membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 172, n. 1-2, p. 177-188, 2000. ISSN 0376-7388.

[2] PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor.** United States Patent Office. United States of America 1967

[3] WANG, H. et al. Investigation of phase structure, sintering, and permeability of perovskite-type  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 262, n. 1-2, p. 20-26, 2005. ISSN 03767388.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 The effect of non-ionic porous domains on supported $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ membranes for $\text{O}_2$ separation

#### 4.1.1 Introduction

There are several families of dense ceramic materials that separate oxygen from air, including perovskites ( $\text{ABO}_3$ ), fluorites ( $\text{AO}_2$ ), brownmillerites ( $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ), ruddlesden-popper series ( $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ ) and  $\text{Sr}_4\text{Fe}_{6-x}\text{Co}_x\text{O}_{13}$  compounds. These materials can be used to prepare dense ceramic membranes which allow for the conduction of oxygen ions at high temperatures ( $>600^\circ\text{C}$ ) through oxygen vacancy defect sites [1]. As only oxygen ions diffuse through, essentially dense ceramic membranes can produce 100% pure oxygen. However, as oxygen ions flow in one direction, electrical neutrality must be maintained so electrons travel in the opposite direction [2]. This can be achieved by attaching an external electrical circuit to the membrane or by designing special ceramic structures which can conduct both ions and electrons. The latter is known as mixed ionic and electronic conductors (MIEC) after the pioneering work from Teraoka and co-workers [3]. MIEC membranes do not require any external electrical equipment for oxygen separation, and as such are very attractive for industrial application. High performance MIEC membranes are derived from perovskites which exhibit the best combination of ionic and electronic conductivity and deliver high oxygen flux depending on thickness and operating temperature. The optimised  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) possesses the highest oxygen permeability ever reported and is the most studied MIEC membrane by the research community [4 - 7].

Perovskite membranes have been generally prepared by solid state chemistry, where powders are mixed, pressed into discs ( $\sim 1$  mm thick), sintered at high temperatures ( $>1000^\circ\text{C}$ ) and tested for oxygen separation from air. However, oxygen fluxes are inversely proportional to the thickness of membranes as oxygen ion transport is limited by bulk diffusion. Hence, oxygen production can be optimised by reducing the thickness of perovskite membranes. The downside of this approach is the critical thickness ( $L_c$ ), a crossover point where oxygen ionic transport is limited equally by bulk diffusion and surface exchange kinetics. For thicknesses below  $L_c$ , that latter limits oxygen transport

more than the bulk diffusion [8]. The  $L_c$  is between 0.71 and 1.1 mm for BSCF [9] and 0.4 mm for yttrium doped BSCF [10], but this is significantly temperature dependent.

One general approach to reduce the thickness of perovskite flat disc (~1 mm) membranes was the development of hollow fibres with wall thickness of ~250  $\mu\text{m}$  [11 – 14]. As expected, oxygen fluxes increased by two or three fold to ~4-5  $\text{ml cm}^{-2} \text{min}^{-1}$ . Since then, hollow fibres development has surged, particularly by doping BSCF or replacing some of the compounds to increase ionic transport. Examples include the partial substitution of Fe with Zr to form with  $\text{Ba}(\text{Co,Fe,Zr})\text{O}_{3-\delta}$  [15], using sulphur free binder to spin BSCF hollow fiber [16], yttrium doped BSCF [17], or developing a bismuth doped compound  $\text{BaBiScCo}$  (BBSC) [18]. All these membranes delivered even higher oxygen fluxes 7.6, 9.5 and 11.4  $\text{ml min}^{-1} \text{cm}^{-2}$ , respectively. Nevertheless, perovskite hollow fibres are mechanically fragile which is compounded by porosity. The problems associated have been addressed by altering the hollow fibre spinning conditions, so to inhibit the diffusion rates of the solvent into the non-solvent and vice versa during coagulation. These changes led to the production of microvoid free BSCF capillaries [19], though mechanical strength remains a concern.

To address issues related to mechanical strength, inorganic membrane researchers went back to the drawing board and started adapting old concepts to flat membrane geometries. One example is the traditional asymmetric membrane, where a porous substrate provides the mechanical stability for a top thin layer. This concept was demonstrated by Baumann and co-workers [20] by tape casting a thin dense layer on a porous substrate. The advantage here is that the same material BSCF was cast in both dense and porous layers, thus matching thermal expansion and chemical compatibility. Hence, 0.90 mm asymmetric membranes (0.02 mm dense layer plus ~0.90 mm porous support) delivered oxygen fluxes higher than a pure 0.90 mm thick dense membrane [21], though the oxygen fluxes varied as a function of the porosity of the support. These results suggest that the porous support strongly influences the performance of the membrane. However, the porous support must have interlinked porosity to allow the diffusion of molecular oxygen diffusion to the dense layer, which is then responsible for the oxygen separation from air. Porosity is commonly found in many perovskite membranes, which are not interconnected particularly in hollow fibres, though their effect is seldom reported.

In this work, the porosity effect on the performance of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  membranes is investigated. BSCF membranes



were sintered as dense and as asymmetric membranes containing a porous support and a dense layer. The porous support was prepared by mixing BSCF powders with a porogenic agent (Pluronic® F-68). The porous support and the membrane materials were characterized by microscopy, tomography, x-ray diffraction, oxygen stoichiometry, electrical conductivity and oxygen permeation measurements. Membranes were sintered with varied dense layer and porous support thicknesses to elucidate the effect of porosity on oxygen permeation.

#### ***4.1.2 Experimental***

##### *BSCF powder preparation*

BSCF green powders were prepared via the EDTA-citrate method. Stoichiometric amounts of barium nitrate and cobalt nitrate (>99 and >98 wt% A.C.S. reagent, Sigma-Aldrich), strontium nitrate and iron nitrate (99 and >98 wt%, Alfa Aesar), as well as citric acid (>99 wt%, Ajax Finechem) and ethylenediamine-tetra-acetic acid (EDTA, >99 wt%, Ajax Finechem) were added to de-ionised water in a beaker and mixed using a magnetic stirrer. The molar ratios of metal ions, citric acid and EDTA were 10:20:11. The solution was heated to 100°C and ammonia was added at the ratio 10.5 mol NH<sub>3</sub> per mol of metal ions. Heating and stirring was maintained until the solution evaporated sufficiently to form a gel. The gel was then calcined at 450°C for 8 h, dry milled using a mortar and pestle, and further calcined at 700°C for further 8 h to remove organic matter. The heating ramp rate was 5°C min<sup>-1</sup> for both thermal treatments. The resulting BSCF powder was mixed with ethanol (AR grade) and milled for 30 min using zirconia balls in a planetary ball mill (Fritsch Pulverisette 7). The slurry was dried at 80°C to remove the ethanol.

##### *BSCF membrane and support preparation*

Disk shape supported membranes with 16 mm diameter were prepared by mixing a desirable amount of Pluronic® F-68 (polyoxyethylene-polyoxypropylene block copolymer, Sigma-Aldrich) as a porogenic agent in the green BSCF powder followed by dry milling for 5 min in a planetary ball mill. The milled mixture was transferred into a pressing mould and slightly pressed (0.05 kPa) for 10 seconds to form a flat surface. Subsequently, an amount of pure BSCF powder was

added on the top pre-pressed disc and both layers were pressed together for 10 min at 130 MPa. The final dual layer disc was initially sintered in air up to 500°C at a ramping rate of 1°C min<sup>-1</sup> and a dwell time of 1 h. A second sintering process was applied in air up to 900°C at a higher ramping rate of 5°C min<sup>-1</sup> and dwelled for 8 h, followed by further sintering in air up to 1050°C for the same period of time with the ramping rate of 5°C min<sup>-1</sup>. The samples were cooled down at 5°C min<sup>-1</sup>. The pure BSCF dense membranes and the pure polymer/BSCF composite supports were prepared using identical procedures.

### *Materials characterization*

The sintered BSCF dense and polymer/BSCF porous support samples were crashed into powders. The crystal structure of the perovskite was studied by x-ray diffraction (XRD) using a Bruker D8 Advance (40KV, 40mA, Cu K $\alpha$  radiation). The diffraction patterns were measured for diffraction angles 2 $\theta$  between 10° and 105° at room temperature. The surface morphology of the disc membranes was analysed via field emission scanning electron microscopy (SEM) using a JEOL JMS-7001F with a hot (Schottky) electron gun. Platinum was deposited on the surface of sintered disc samples using a Baltek platinum coater. The apparent density of the membranes and the substrates was measured using gas helium pycnometry (Micromeritics AccuPyc 1340). Computerized tomography (CT) was carried out using 3D X-ray microscopy (VersaXRM-500, Xradia, USA) with X-ray voltage 80 kV, X-ray power 7 W (~90uA), resolution of 1.57  $\mu$ m/pixel and a field of view of 1.5 mm  $\times$  1.5 mm  $\times$  1.5mm. Samples were set in a holder mounted on a precision rotation table. Samples were rotated through 360°, and a cone-shaped X-ray was emitted from a 2- $\mu$ m aperture. The X-ray CT raw data were collected every 0.225° for a total of 1600 projections. The CT raw data was then processed into reconstructed 3D images of the sample cross section (1024 $\times$ 1024 pixels).

Iodometric titration was performed to determine the oxygen vacancy content of the calcined samples at room temperature in nitrogen. The powder was dissolved in hydrochloric acid (32 wt%, Ajax Finechem) along with an excess of potassium iodide (>99.0%, Ajax Finechem). Subsequently, the mixture was heated in an oxygen-free environment, and titrated against standardized sodium thiosulphate (0.1 M, Fluka) with the use of a starch indicator (1 wt% in H<sub>2</sub>O, Alfa Aesar). During this process, the cobalt ions (Co<sup>3+</sup>, Co<sup>4+</sup>) were reduced to Co<sup>2+</sup>,

and  $\text{Fe}^{4+}$  to  $\text{Fe}^{3+}$ , while  $\Gamma$  was oxidised to  $\text{I}_2$ . The amount of  $\text{I}_2$  released was determined quantitatively by redox titration. The oxygen stoichiometry was calculated based on the amount of  $\text{I}_2$  formed. Thermo gravimetric analysis (TGA) was carried out using a Shimadzu TGA-50 in between 25 and 900°C to determine the oxygen vacancy concentration at a function of temperature. The samples were heated and cooled down at 2°C min<sup>-1</sup> in air (oxygen partial pressure  $\text{PO}_2 \sim 0.20$  kPa) at 60 ml min<sup>-1</sup>.

### *Electrical conductivity*

Electrical conductivity measurements were carried out by painting silver conductive paste (Sigma-Aldrich) electrodes onto sample bars (1 mm × 6 mm × 35 mm) with silver wires. The bars were placed in a tubular furnace, and platinum wires were connected to the bars to a Keithley 2601A sourcemeter. Four-point DC conductivity measurements were performed over the temperature range 550–850°C (ramp rate 2°C min<sup>-1</sup>) at step of 50°C. At each temperature step, 20 min was allowed for stabilization before measurements. For each measurement, the supplied current was cycled 9 times between -10 mA and +10 mA, with each step taking 10 ms. The voltage was measured each time as a function of the current, and the conductivity was calculated based as follows:

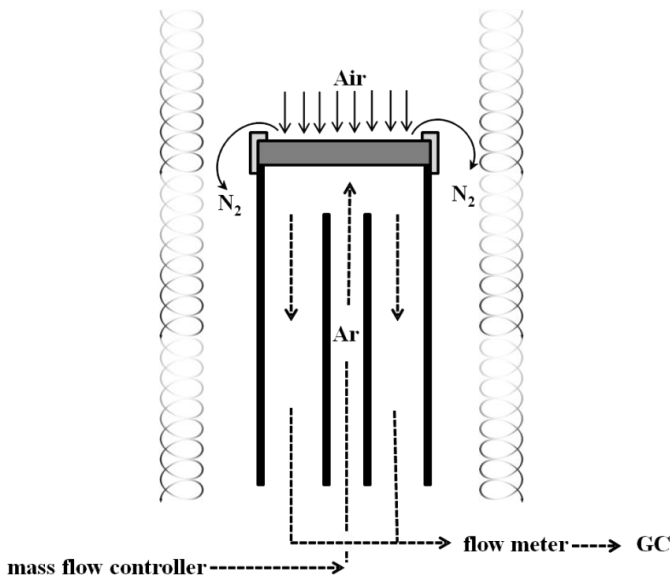
$$\sigma = \frac{LI}{AV} \quad (1)$$

where  $\sigma$  is the electrical conductivity (S cm<sup>-1</sup>),  $L$  is the distance between the inner electrodes (cm),  $A$  is the cross-sectional area (cm<sup>2</sup>) of the bar,  $I$  is the supplied current (A) and  $V$  is the measured voltage (V).

### *Oxygen permeation*

The BSCF membranes were tested in the oxygen permeation apparatus shown schematically in Fig. 4.1.1. A membrane disc ( $d_{12.0} \pm 0.2$  mm) was sealed to an outer quartz tube using ceramic glaze seal. The exposed area of the disc membranes for oxygen permeation was  $\sim 0.9$  cm<sup>2</sup>. Oxygen permeation measurements were carried from 850 to 550°C at intervals of 50°C using an equilibrium time of 10 min at each temperature set. The cooling rate was 3°C min<sup>-1</sup>. During the

experiments, the feed side of the membrane was exposed to atmospheric air, whilst argon (>99.999 mol%, Coregas) was used as a sweep gas in the permeate stream to provide the oxygen partial pressure difference between the feed and permeate sides of the disc membrane. The argon flow rate was set at 200 ml min<sup>-1</sup> at each temperature set. The dense layer of the disc membrane always faced the atmosphere feed air and the support side to the argon atmosphere.



**Figure 4.1.1** Oxygen permeation cell.

The permeate stream was analysed using a gas chromatograph (Shimadzu GC-2014 with 5 Å molecular sieve column) in which argon was used as the carrier gas. The permeate flow rate was measured via a bubble flow meter, and any ingress of molecular air was deducted from the oxygen flux using equation 2:

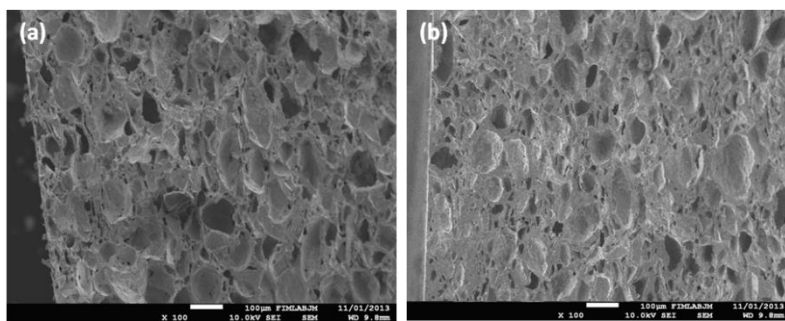
$$J_{O_2} = \left( x_{O_2} - \frac{21}{79} x_{N_2} \right) \frac{F}{A} \quad (2)$$

where  $J_{O_2}$  is the oxygen permeation flux (ml min<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>) which corresponds to the ionic transport of oxygen,  $F$  is the flow rate of permeate stream (ml min<sup>-1</sup>) and  $A$  is the membrane area (cm<sup>2</sup>).

### 4.1.3 Results and Discussion

#### *Material characterisation*

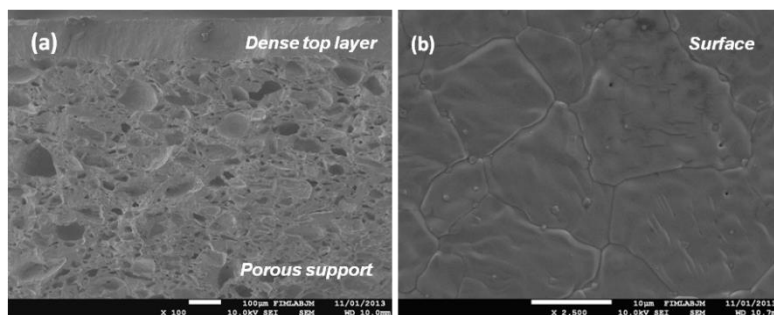
Dense membranes produced in this work has presented a relative density around 90%, as calculated by using equation 1, section 3.2. Initial work showed that discs containing in excess of 60 wt% porogens were extremely fragile after pressing. For this reason, the porogen concentration in the supports produced in this work varied between 5-50 wt.%. Representative SEM micrographs in Fig. 4.1.2 show an inhomogeneous pore size formation and the porosity increases as a function of the porogen concentration. Hence, the sample containing 50 wt.% porogen (Fig. 4.1.2a) has a higher porosity than the 30% porogen sample (Fig. 4.1.2b). The sintered porous supports prepared with high porogen concentrations (40 and 50 wt%) proved to be mechanically weak attributed to the high porosity. Suitable mechanical strength was attained with supports containing 30 wt% porogen, which gave a reasonable high 35% porosity (Fig 4.1.2b) as measured by equation 2, section 3.2. Owing to these properties, 30 wt% porogen was chosen to prepare porous support membranes of varying thickness as listed in Table 4.1.1.



**Figure 4.1.2** SEM images of BSCF sintered supports containing (a) 50 wt.% and (b) 30 wt.% porogen.

**Table 4.1.1** List of membranes prepared as dense, or as porous substrate (30wt.% porogen), or as supported membranes.

Membrane	Thickness (mm)	
	Membrane	Substrate
A	1	0
B	0.15	0.9
C	0.3	0.9
D	0.5	0.9
E	0.5	0.5
F	0.5	0.3
G	0.5	0
Support	0	0.9

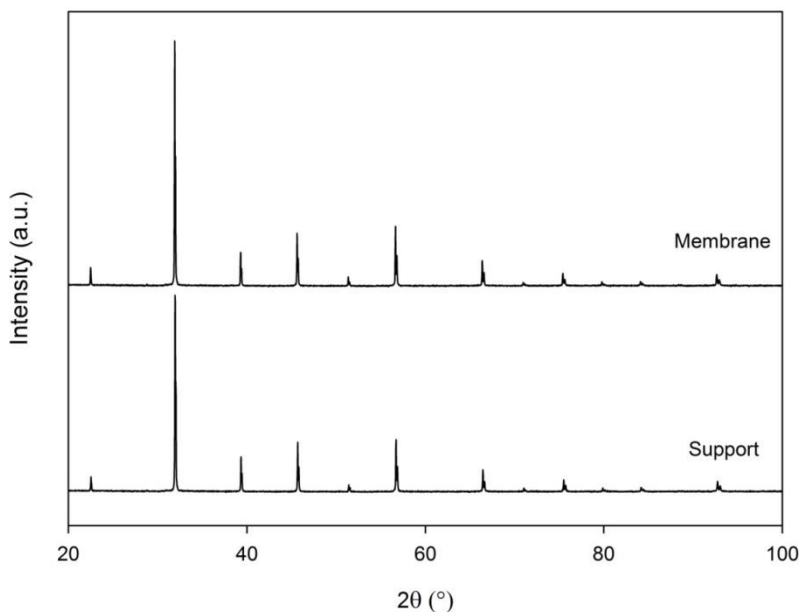


**Figure 4.1.3** SEM images of cross section (a) and the dense layer surface (b) of the sintered supported BSCF membranes.

The integrity of the dense and support layers were maintained during sintering, and crack formation or layer delamination was not observed. Fig. 4.1.3 displays representative SEM micrographs of the supported membranes. The cross section (Fig. 4.1.3a) shows the membrane formed from a porous support and a dense layer (150  $\mu\text{m}$ ). Visually, the pore size distribution of the porous substrate is very broad, with pores varying from 100  $\mu\text{m}$  to less than 1  $\mu\text{m}$ . Fig. 4.1.3b shows that the dense layer formed a crack free continuous surface from well interconnected grains in varying sizes. These results demonstrate that the correct balance was attained with the preparation method, as a high

compatibility of the porous support and the membrane dense layer was achieved.

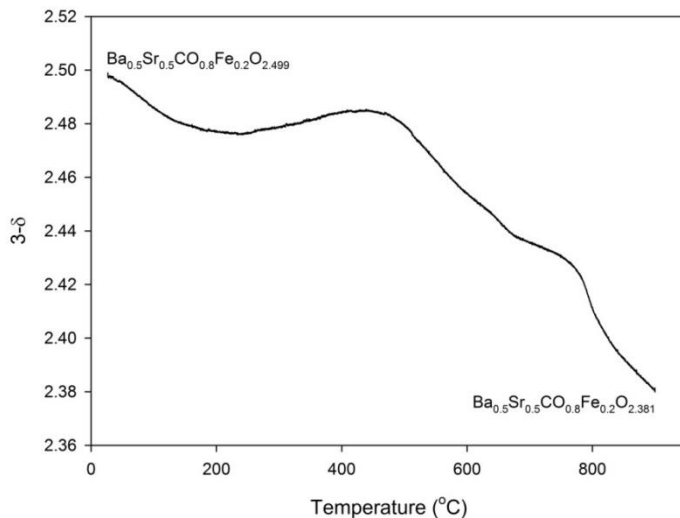
XRD patterns of the BSCF dense layer and BSCF porous support after sintering are presented in Fig. 4.1.4. The XRD diffraction patterns exhibited seven strong peaks with respective  $2\theta$  angles and lattice planes of 22.8 {100}, 31.72 {110}, 39.24 {111}, 45.52 {200}, 56.6 {211}, 66.36 {220}, and 75.72 {310}, which are related to the cubic perovskite phase of BSCF (055-0563). The crystal lattice parameter of the BSCF was calculated using CELREF software. The refined lattice parameters  $a=b=c$  were 0.398 nm, confirming a cubic crystal structure consistent with literature data [22 – 24].



**Figure 4.1.4** XRD patterns for sintered BSCF dense membrane and porous support.

The oxygen stoichiometry evolution in Fig. 4.1.5 of the BSCF powders shows three distinct changes: (i) a plateau of an average value of  $\sim 2.49$  from room temperature to 450°C, (ii) followed an increased rate of oxygen vacancy formation to 750°C, and (iii) the final changes from there on to 900°C. The increase in the rate of oxygen vacancy formation is temperature dependent and attributed to two types of

chemisorbed oxygen species (alpha and beta) [25]. Alpha species, desorbing at lower temperatures, related to surface oxygen vacancies whilst beta species are associated with the bulk oxygen higher temperature desorption of the perovskite lattice.

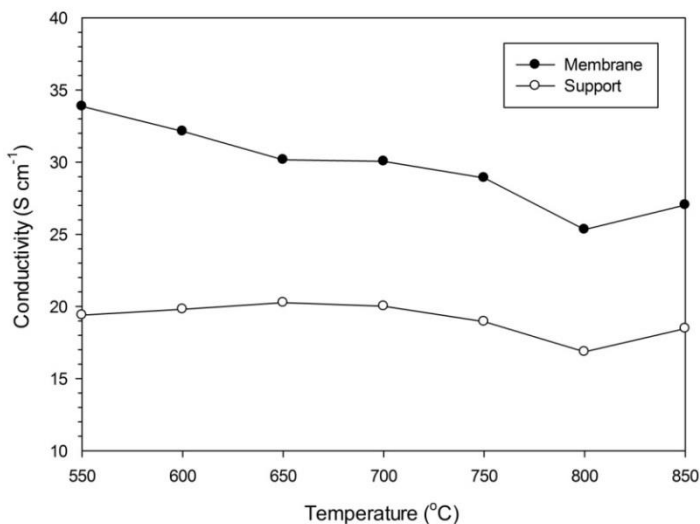


**Figure 4.1.5** Oxygen stoichiometry in BSCF materials as a function of temperature.

The electrical measurements in Fig. 4.1.6 show that the porous substrate conductivity of  $\sim 20 \text{ S cm}^{-1}$  was at least  $\sim 33\%$  lower than the dense membrane. These results strongly suggest that the sample morphology influenced the electrical conductivity. The decrease in conductivity was related to the inhomogeneity and presence of pores within the support which is directly associated with lower surface to conduct electrons. Hence, dense membranes are preferable over porous membranes in terms of electrical conductivity, which is the sum of the electronic and ionic conductivities. Both electrical conductivity curves resulted is similar evolution behaviour as a function of temperature in line with literature [5, 10]. The electrical conductivity was almost constant in the range of 550-750°C for the porous substrate whilst slightly decreasing for the dense membrane. In both cases, there is a dip in electrical conductivity at 800°C which is possibly attributed to co-existence of cubic/hexagonal phases [26] between 800-850°C, though a pure cubic structure was confirmed by McIntosh et al. [27] for BSCF



materials at 850°C. Nevertheless, the electrical conductivity variation results correlated well with the sharp oxygen release at 750-800°C as displayed by the stoichiometry evolution in Fig. 4.1.5.



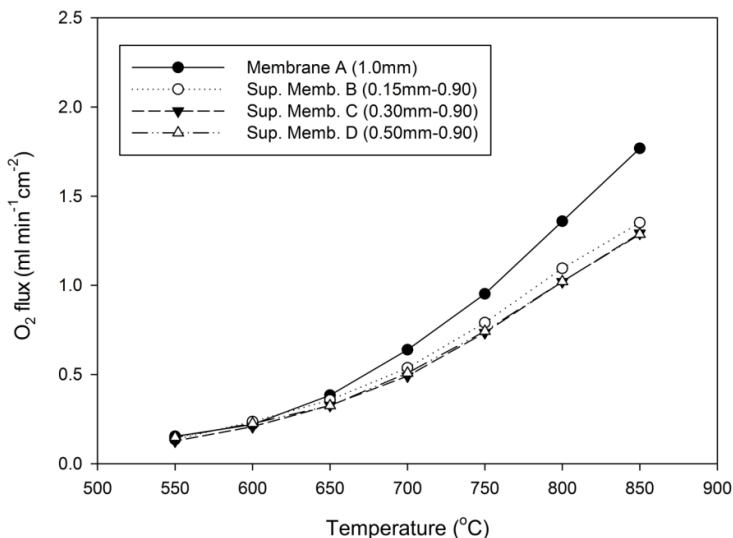
**Figure 4.1.6** Electrical conductivity of BSCF dense membrane and porous substrate as a function of the temperature.

### *Oxygen fluxes*

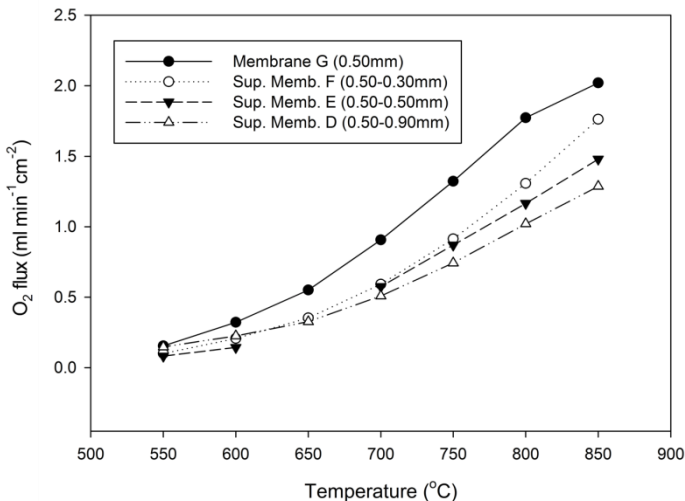
Fig. 4.1.7 shows the oxygen flux through the BSCF membranes as a function of temperature. The oxygen flux of all tested membranes increased with temperature independently of the thickness of the dense layer and porous substrate, thus complying with the activation temperature dependence and surface exchange kinetics for BSCF materials. The oxygen fluxes in Fig. 4.1.7 were measured on the supported membranes where the dense layer thickness was varied in between 0.15 and 0.5 mm, whilst the thickness of the porous support was kept constant at 0.9 mm. The porous substrates have limited the oxygen ion transport as oxygen fluxes at 850°C reduced from 1.7 to 1.2 ml min<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>, from a dense to a supported membrane, respectively. Hence, the substrate porosity lowered the ion bulk diffusivity and consequently delivered lower oxygen fluxes. It is interesting to observe

that the oxygen fluxes were almost similar for the porous substrates membranes irrespective of their thickness.

Another set of experimental work is displayed in Fig. 4.1.8 where the dense layer was kept at a constant thickness of 0.5 mm, and the porous substrate thickness was varied between 0.3 and 0.9 mm. In contrast to the previous results, Fig. 4.1.8 shows that the reduction of the porous support thickness had a varying effect. For instance, the oxygen fluxes at 850°C increased from 1.2 to 1.4 and 1.7 ml min<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup> as the thickness of the porous substrate was reduced from 0.9 to 0.5 and 0.3 mm, respectively. Again, a pure dense membrane delivered the highest oxygen flux of 2.0 ml min<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>. Nevertheless, it is noteworthy that oxygen flux of the membrane with 0.3mm porous substrate thickness was approximately 35% lower than the dense membrane, which is similar to the porosity factor.



**Figure 4.1.7** Oxygen flux evolution as a function of temperature for dense and porous supported membranes.



**Figure 4.1.8** Oxygen flux evolution as a function of temperature for membranes on different substrate thickness.

However, the thickness of the porous substrate, and likewise the thickness of the analogous dense layer, plays an important role in delivering membranes with different oxygen transport properties. Hence, the total oxygen flux can be described as the oxygen flux through a dense layer plus that of a porous substrate. As the flux of oxygen is always higher for a pure dense layer membrane, than the transport of oxygen ions via the porous substrate and/or the interface between the dense and porous layer is always a limiting contributing factor to the total oxygen flux. Hence, this limitation results in the oxygen flux through the dense layer, interface and porous substrate being equal to each other as follows:

$$\sum J_{O_2} = J_{O_2}(\text{dense layer}) = J_{O_2}(\text{interface}) = J_{O_2}(\text{porous substrate}) \quad (3)$$

Nevertheless these results strongly suggest that the oxygen flux is limited by the new geometries conferred by the porosity, in addition to the thickness of the porous substrate. If only geometrical factors play a role in the transport of oxygen ions of the porous supported membranes, then a simplified relation holds for the reduction in flux:

$$J^M \propto \left( \frac{1 - \varepsilon}{l_{n,p}} \right) J^D \quad (4)$$

where  $J^M$  is the oxygen flux for the membrane (porous + dense layers) and  $J^D$  for the pure dense membrane only, and the non-dimensional parameters are the porosity ( $\varepsilon$ ) and the normalised thickness ( $l_{n,p}$ ) of the porous layer calculated as per Eq. 5:

$$l_{n,p} = \left( \frac{l_p}{l_l} \right) \quad (5)$$

where  $l_p$  and  $l_l$  are the thickness of the porous layer and the limiting thickness, respectively. In Fig. 4.1.7, the oxygen fluxes tend to converge when the thickness of the porous layer is 0.9mm and a limiting thickness ( $l_l$ ) of 1.0 mm was selected. Another consideration is the oxygen flux temperature dependence. This can be simplified by a phenomenological equation using an Arrhenius relation:

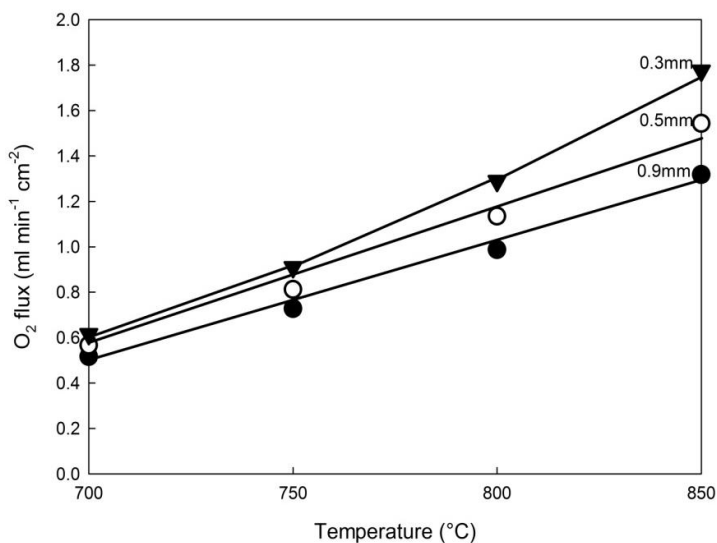
$$J \propto J_0 \exp\left(\frac{-E_{act}}{RT}\right) \quad (6)$$

where  $J_0$  is the lumped pre-exponential multiplier flux ( $\text{ml cm}^{-2} \text{min}^{-1}$ ),  $E_{act}$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) is an apparent energy of activation,  $R$  the gas constant and  $T$  the absolute temperature (K). Eqs. 4 and 6 can be combined where the pre-exponential multiplier flux varies according to the geometrical relation of porosity and thickness of the porous layer as in Eq. 5:

$$J^P = \left( \frac{1 - \varepsilon}{l_{n,p}} \right) J_o \exp\left(\frac{-E_{act}}{RT}\right) \quad (7)$$

The limiting application for Eq. 7 is for porous substrates of thickness between 1.0mm and ~0.3mm. Below 0.3mm the oxygen fluxes of the dense layer start controlling the overall oxygen fluxes, otherwise further reduction of the thickness of the porous layer would lead to extremely high oxygen fluxes. The results using Eq. 7 for membranes as a function of the porous substrate thickness are shown in Fig. 4.1.9. The model fitted the experimental results well, with small

variations below the 10% variation of the experimental results. This model has been simplified as the lumped parameter for both the temperature dependence of the ion oxygen conduction and surface exchange kinetics into a single apparent activation of energy. In addition, in practical terms there are other resistances associated with oxygen separation from air using perovskite membranes, including concentration polarisation as reported by Baumann and co-workers [20]. Nevertheless, this simplified model serves the purpose to simulate the effect of porosity on ionic transport and to predict the likely flux resistance depending on the porosity and thickness of the porous substrate with reasonable accuracy.



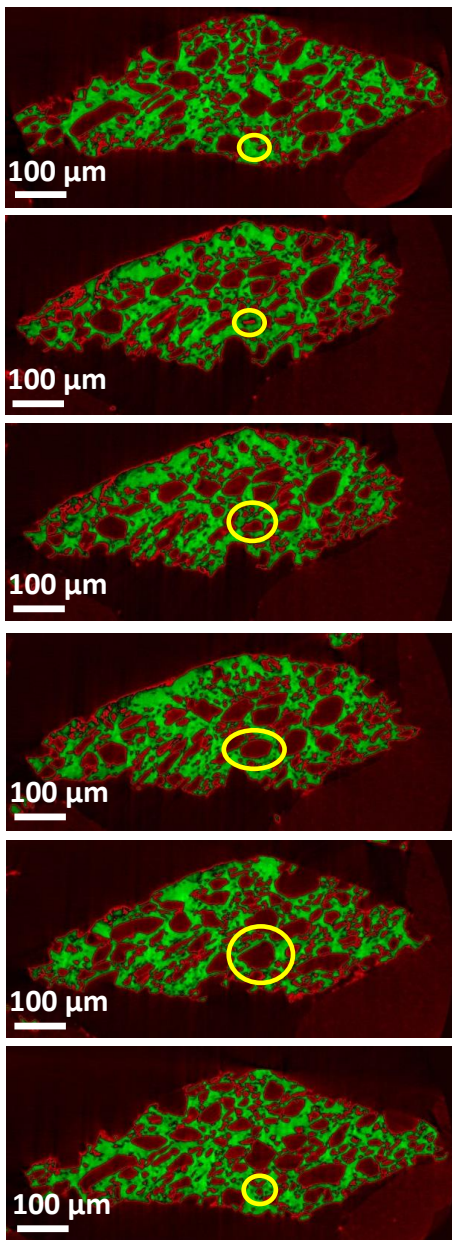
**Figure 4.1.9** Simulate results (symbols) versus experimental oxygen flux results (lines) for membranes containing a dense layer (0.5mm) and porous layers with varying thickness.

### *Structural effects*

The analysis of the results clearly indicates that the crystal structure of the membranes has not been compromised by the high amount of porogen, a carbon derivative compound. For instance, the XRD pattern does not exhibit the formation of different phases such as  $\text{BaCO}_3$  in the sintered porous support. Hence, both dense membrane and porous support display the same perovskite BSCF crystal structure

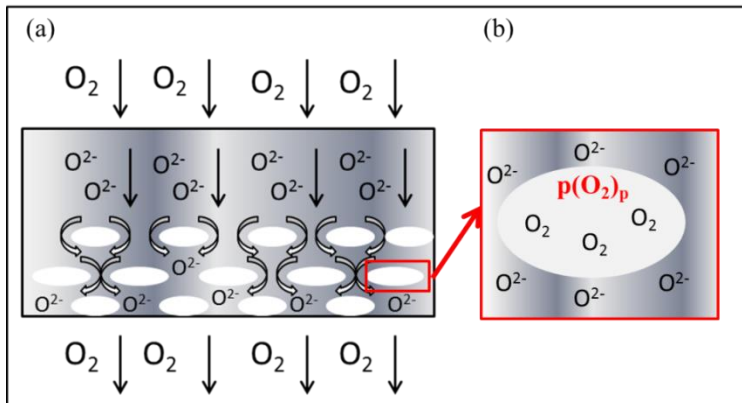
signatures, as well as oxygen concentration. However, electrical conductivities and oxygen fluxes are different from dense membranes, a direct effect of the porosity in the support. The oxygen flux variation was significant indeed. Initial tests of a membrane consisting of a porous substrate only at room temperature resulted in non-significant transport of molecular gases. Hence, this gives a clear indication that the pores in the substrates were not connected, and as such affecting the transport of oxygen ions at high temperatures as reported elsewhere [28–30]. To further understand the effect of porosity, a computer tomography (CT) analysis technique was used as the common SEM micrographs does not allow studying the pore connectivity in a bulk material. Representative CT scans are presented for several cross sections along a large pore in the porous support (Fig. 4.1.10). The overall presence of the porosity is observed in the sample which corresponds well to SEM results. The majority of the pores were not interconnected. The results obtained so far strongly suggest that the pores in the support formed occlusions of non-ionic domains, thus impeding the transport of oxygen ion.

This work investigated the combined effect of thinner (0.3, 0.5 mm) and thicker porous support layers (0.9mm) on the performance of dense membranes with different thickness (0.15 to 0.5 mm), by comparing with thinner (0.5 mm) and thicker (1.00 mm) non-supported dense membranes. The selection of these dimensions was based on the analogous  $L_c$  thickness for dense BSCF membranes, whereas the thinner membranes would be limited by surface exchange kinetics whilst the thicker membrane by bulk diffusion. In the case of the thicker porous substrate (Fig. 4.1.7), the reduction in oxygen flux from a dense membrane to the porous supported membranes was equivalent to ~30% at 850°C, independently of the thickness of the dense layer. Interestingly, the reduction in oxygen flux correlated very well with the reduction of electrical conductivity of 33% and to the measured porosity of 35%. The total oxygen flux was limited by the ionic transport (bulk diffusion) in the first instance, plus the additional effect of the porous support. In the case of the thinner porous support (Fig. 4.1.8), the total oxygen flux was still affected by the porous support. It is noteworthy to observe that the oxygen flux continued to rise even though the thickness of the porous substrate was reduced from 0.5 to 0.3 mm. Nevertheless, the pure dense membrane continued to deliver higher oxygen flux than the supported membranes, further confirming the impeding effect of porous substrate in the transport of oxygen ions.



**Figure 4.1.10** Computer tomography micrographs of the same pore at different cross sections

Fig. 4.1.11 depicts a schematic representation of the transport phenomena through the porous supported membranes. The dense part of the membrane transported oxygen ions in one direction and electrons in the opposite direction to maintain electrical neutrality. The oxygen ions hopped through the crystal defects in BSCF as measured by oxygen stoichiometry (Fig. 4.1.5). The pores are occlusions which impede ion transport and therefore are non-ionic domains. In addition, the pore sizes are not interconnected. For oxygen to be transported through the pores, the ions must associate into molecular oxygen in one side of the pore, and be transported into the other side of the pore to be disassociated into oxygen ions again. However, the driving force ( $\Delta p(\text{O}_2)_p$ ) might be very weak within the pore domain (Fig 4.1.11b). This view is supported by the reduction of oxygen flux (Fig. 4.1.7) for porous support membranes as compared to the higher oxygen flux delivered by dense membranes. Hence, oxygen ions must diffuse via the crystal lattice of BSCF, or the dense part of the porous support, around the non-ionic pore domains. This leads to bottle neck transport, directly associated with a decrease in area for ionic transport as evidenced by the reduced electrical conductivity (Fig. 4.1.6).



**Figure 4.1.11** Schematic model for ion diffusion: (a) dense layer and porous substrate, and (b) oxygen transport within the porous substrate.

#### 4.1.4 Conclusions

BSCF porous supported membranes were successfully produced by a dry pressing and co-firing method. An optimal amount of 30 wt% porogen provided good compatibility between the dense layer and



porous substrate coupled with good mechanical properties. The oxygen fluxes were always higher for the dense BSCF membranes compared with the BSCF porous substrate membranes. It was found that porosity reduced the electrical conductivity. Hence, pores created occlusions of non-ionic domains, and consequently limiting the transport of oxygen ions. The porosity (35%) of the porous substrate correlated well with the reduction in electrical conductivity (33%) and oxygen fluxes (30%) at high temperatures. The simulated results from a simplified model based on temperature dependence, and particularly on geometrical dimensions associated with porosity and thickness of the porous substrate fitted well the experimental results. Therefore, geometrical constraints prevail in the transport of oxygen ions through non-connected porous perovskite membranes.

#### ***4.1.5 References***

- [1] Y.S. Lin, W. Wang, J. Han, Oxygen permeation through thin mixed-conducting solid oxide membranes, *AIChE Journal* 40 (1994) 786-798.
- [2] H.J.M. Bouwmeester, A.J. Burggraaf, Dense ceramic membranes for oxygen separation, in: A.J. Burggraaf, L. Cot (Eds.) *Fundamentals of inorganic membrane science and technology*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1996, pp. 435-515.
- [3] Y. Teraoka, H.M. Zhang, S. Furukawa, N. Yamazoe, Oxygen permeation through perovskite-type oxides, *Chem. Lett.*, 11 (1985) 1743-1746.
- [4] T. Schiestel, M. Kilgus, S. Peter, K.J. Caspary, H. Wang, J. Caro, Hollow fibre perovskite membranes for oxygen separation, *J. Membr. Sci.* 258 (2005) 1-4.
- [5] P. Zeng, Z. Chen, W. Zhou, H. Gu, Z. Shao, S. Liu, Re-evaluation of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite as oxygen semi-permeable membrane, *J. Membr. Sci.* 291 (2007) 148-156.
- [6] J. F. Vente, S. McIntosh, W. G. Haije, H. J. M. Bouwmeester, Properties and performance of  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  materials for oxygen transport membranes, *J. Solid State electrochem.* 10 (2006) 581-588.
- [7] S. Baumann, F. Schulze-Küppers, S. Roitsch, M. Betz, M. Zwick, E. M. Pfaff, W. A. Meulenber, J. Mayer, D. Stöver, Influence of sintering conditions on microstructure and oxygen permeation of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) oxygen transport membranes, *J. Membr. Sci.* 359 (2010) 102-109.

- [8] H.J.M. Bouwmeester, H. Kruidhof, A.J. Burggraaf, Importance of the surface exchange kinetics as rate limiting step in oxygen permeation through mixed conducting oxides, *Solid State Ionics* 72 (1994) 185-194.
- [9] W.K. Hong, G.M. Choi, Oxygen permeation of BSCF membrane with varying thickness and surface coating, *J. Membr. Sci.* 346 (2009) 353-360.
- [10] P.F. Haworth, S. Smart, J.M. Serra, J.C. Diniz Da Costa, Combined investigation of bulk diffusion and surface exchange parameters of silver catalyst coated yttrium-doped BSCF membranes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 9104-9111.
- [11] S. Liu, G.R. Gavalas, Oxygen selective ceramic hollow fiber membranes, *J. Membr. Sci.* 246 (2005) 103-108.
- [12] H. Wang, S. Werth, T. Schiestel, J. Caro, Perovskite hollow-fibre membranes for the production of oxygen-enriched air, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 6909-16909.
- [13] X.Y. Tan, Y.T. Liu, K. Li, Preparation of LSCF ceramic hollow-fiber membranes for oxygen production by a phase-inversion/sintering technique, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 1 (2005) 61-66.
- [14] K. Li, X. Tan, Y. Liu, Single-step fabrication of ceramic hollow fibers for oxygen permeation, *J. Membr. Sci.* 272 (2006) 1-5.
- [15] T. Schiestel, M. Kilgus, S. Peter, K.J. Caspary, H. Wang, J. Caro, Hollow fibre perovskite membranes for oxygen separation, *J. Membr. Sci.* 258 (2005) 1-4.
- [16] A. Leo, S. Smart, S. Liu, J.C. Diniz da Costa, High performance perovskite hollow fibres for oxygen separation, *J. Membr. Sci.* 368 (2011) 64-68.
- [17] P. Haworth, S. Smart, J. Glasscock, J. C. Diniz da Costa, High performance yttrium-doped BSCF hollow fibre membranes, *Sep. Purif. Techn.* 94 (2012) 16-22
- [18] J. Sunarso, S. Liu, Y.S. Lin, J.C. Diniz Da Costa, High performance BaBiScCo hollow fibre membranes for oxygen transport, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 2516-2519.
- [19] C. Buysse, A. Kovalevsky, F. Snijkers, A. Buekenhoudt, S. Mullens, J. Luyten, J. Kretschmar, S. Lenaerts, Fabrication and oxygen permeability of gastight, macrovoid-free  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  capillaries for high temperature gas separation, *J. Membr. Sci.* 359 (2010) 86-92.
- [20] S. Baumann, J.M. Serra, M.P. Lobera, S. Escolástico, F. Schulze-Küppers, W.A. Meulenbergh, Ultrahigh oxygen permeation flux through supported  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  membranes, *J. Membr. Sci.* 377 (2011) 198-205.

- [21] F. Schulze-Küppers, S. Baumann, W.A. Meulenberg, D. Stöver, H.P. Buchkremer, Manufacturing and performance of advanced supported  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) oxygen transport membranes, *J. Memb. Sci.* 433 (2013) 121-125.
- [22] P.Y. Zeng, Z.H. Chen, W. Zhou, H.X. Gu, Z.P. Shao, S.M. Liu, Re-evaluation of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite as oxygen semi-permeable membrane, *J. Memb. Sci.* 291 (2007) 148-156.
- [23] P. Haworth, S. Smart, J. Glasscock, J.C. Diniz da Costa, Yttrium doped BSCF membranes for oxygen separation, *Sep. Purif. Technol.* 81 (2011) 88-93.
- [24] Z.P. Shao, W.S. Yang, Y. Cong, H. Dong, J.H. Tong, G.X. Xiong, Investigation of the permeation behavior and stability of a  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  oxygen membrane, *J. Memb. Sci.* 172 (2000) 177-188.
- [25] M. Dhakad, S.S. Rayalu, R. Kumar, P. Doggali, S. Bakardjieva, J. Subrt, T. Mitsushashi, H. Haneda, N. Labhsetwar, Low cost, ceria promoted perovskite type catalysts for diesel soot oxidation, *Catal. Lett.* 121 (2008) 137-143.
- [26] S. Švarcová, K. Wiik, J. Tolchard, H.J.M. Bouwmeester, T. Grande, Structural instability of cubic perovskite  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ , *Solid State Ionics*, 178 (2008) 1787-1791.
- [27] S. McIntosh, J.F. Vente, W.G. Haije, D.H.A. Blank, H.J.M. Bouwmeester, Oxygen stoichiometry and chemical expansion of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  measured by in situ neutron diffraction, *Chem. Mater.* 18 (2006) 2187-2193.
- [28] M. Ikeguchi, K. Ishii, Y. Sekine, E. Kikuchi, M. Matsukata, Improving oxygen permeability in  $\text{SrFeCo}_{0.5}\text{O}_x$  asymmetric membranes by modifying support-layer porous structure, *Mater. Lett.* 59 (2005) 1356-1360.
- [29] A.V. Kovalevsky, A.A. Yaremchenko, V.A. Kolotygin, A.L. Shaula, V.V. Kharton, F.M.M. Snijkers, A. Buekenhoudt, J.R. Frade, E.N. Naumovich, Processing and oxygen permeation studies of asymmetric multilayer  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  membranes, *J. Memb. Sci.* 380 (2011) 68-80.
- [30] A. Kawahara, Y. Takahashi, Y. Hirano, M. Hirano, T. Ishihara, Importance of pore structure control in porous substrate for high oxygen penetration in  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$  thin film for  $\text{CH}_4$  partial oxidation, *Solid State Ionics* 190 (2011) 53-59.

## 4.2 Influence of porous support on O<sub>2</sub> flux of BSCF asymmetric membranes

### 4.2.1 Introduction

Perovskite membranes have been intensively investigated for several applications. Particularly, oxygen separation through mixed ionic and electronic conducting (MIEC) perovskite ceramic membranes have been produced for oxyfuel combustion delivering clean energy. Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> perovskite composition was introduced by Shao and co-workers [1] and further investigated by several research groups [2-6] exhibiting the highest oxygen fluxes due to the high oxygen vacancy concentration at operating temperatures (800-900°C).

Looking for better performance related to mechanical strength, the planar asymmetric membranes have been shown to be robust enough for oxygen separation. Those membranes withstand harsh operating conditions, such as high temperatures and high oxygen partial pressure gradients, due to the porous support bracket, mainly when the latter is made by the same material of the membrane layer [7, 8]. The use of catalytic activation layers have also improved the performance of the asymmetric membranes by increasing the oxygen fluxes, assisting problems of critical length ( $L_c$ ), when the surface exchange kinetics becomes the limiting factor for O<sub>2</sub> flux [9-11].

Nevertheless, another limiting factor for the oxygen flux arises in this context: the porous support, or rather, the porosity structure of the support for gas diffusion. Therefore, in recent years, more emphasis has been placed in the investigation of the porous support as a limiting factor for oxygen fluxes in the case of asymmetric membranes for oxygen separation. Hence, particular attention was given on support manufacturing and support structure to overcome this limitation, either by searching new fabrication routes [12, 13], by changing the porogenic agent employed [14, 15] or by increasing porosity [16, 17].

Porous LCC (La<sub>0.6</sub>Ca<sub>0.4</sub>CoO<sub>3</sub>) [12] and BLF (Ba<sub>0.95</sub>La<sub>0.05</sub>FeO<sub>3-δ</sub>) [13] support disk with high gas permeability and thermal stability was successfully fabricated via a novel processing route using oxalic acid as a complexation agent without pore forming additives. In another instance, carbon fiber was mixed with ethyl cellulose and added to the porous support layer BSCF (Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>x</sub>) [14] and SFC (SrFeCo<sub>0.5</sub>O<sub>x</sub>) [15] to form long and linear pores in order to improve gas diffusivity, which increased the flux of oxygen through the modified asymmetric

membranes. The porosity (%) in porous BSCF ( $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ) supports was also investigated by some groups [16, 17] and it was observed an increase in the oxygen flux of the asymmetric membranes by increasing porosity % in the porous layers, due to an improvement in the oxygen molecular transport rate. However, mechanical strength still remains a problem when porosity increases and the oxygen permeation rate in all of these works is still lower than required for practical application.

In this work, activated carbon was used as porogenic agent in order to improve the pore structure in terms of connectivity. Thus, the influence of the porous support on oxygen flux in asymmetric BSCF membranes was investigated comparing supported and non-supported BSCF membranes coated with thin porous activation layers. The porous support and the asymmetric membranes were characterized by electron microscopy and oxygen permeation measurements. Porous support was also characterized by X-ray diffraction and computerized tomography. Connectivity calculations and 3D image analysis were performed to evaluate the results.

#### ***4.2.2 Experimental***

BSCF green powders were prepared via the EDTA-citrate method as reported in previous work [18]. Disk shaped BSCF membranes were prepared by adding 20 wt% of activated carbon (Norit SA-5) as a porogenic agent to the green BSCF powder followed by dry milling for 5 min in a planetary ball mill. The milled mixture was transferred into a pressing mould and slightly pressed (0.05 kPa) for 10 s to form a flat surface of the porous support layer. Subsequently, an amount of pure BSCF powder was added on the top pre-pressed disc and slightly pressed again to form the dense membrane layer. Finally, a desirable amount of activated carbon was added to the green BSCF powder in order to form a thin porous activation layer on the top of the pre-pressed supported membrane. The three layers were pressed together for 10 min at 130 MPa. The final asymmetric membrane disc was initially sintered in air up to 500°C at a ramping rate of 1°C min<sup>-1</sup> and a dwell time of 1 h to remove organic compound. A second sintering process was applied up to 900°C at a higher ramping rate of 5°C min<sup>-1</sup> and dwelled for 8 h, followed by further sintering up to 1050°C for the same period of time with the heating rate of 5°C min<sup>-1</sup>. The samples were cooled down at 5°C min<sup>-1</sup>. The non-supported BSCF

membranes coated with thin porous layers on top (20 or 50 wt% carbon) and the pure BSCF supports were prepared using identical procedures.

X-ray diffraction (XRD) analysis was applied to determine the crystal structure of the sintered porous BSCF support disc, which were crashed into powders. XRD was carried out using a Rigaku Desktop Miniflex II (30KV, 15mA, Cu K $\alpha$  radiation). The diffraction patterns were measured for diffraction angles  $2\theta$  between  $10^\circ$  and  $105^\circ$  at room temperature. The crystal lattice parameter of the BSCF was calculated using X'Pert software. The surface and cross section morphology of the disc membranes was analysed via field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) using a JEOL JSM-6390LV at an accelerating voltage of 15 kV. Two and three dimensional analysis of the support microstructure was performed using computerized tomography (CT). CT was carried out using 3D X-ray microscopy (VersaXRM-500, Zeiss/Xradia) with X-ray voltage 70 kV, X-ray power 6 W, resolution of 1.64  $\mu\text{m}/\text{pixel}$  and a field of view of 1.6 mm  $\times$  1.6 mm  $\times$  1.6mm. Samples were set in a holder mounted on a precision rotation table. Samples were rotated through  $360^\circ$ , and a cone-shaped X-ray was emitted from a 2- $\mu\text{m}$  aperture. The X-ray CT raw data were collected every  $0.225^\circ$  for a total of 1601 projections. The CT raw data was then processed into reconstructed 3D images of the sample cross section. Porosity and connectivity parameters of the support were calculated using a software (ImageJ) by segmenting the 3D images into solid material and pores using threshold values according to the reconstructed binary images. Oxygen permeation set up and parameters of the BSCF membranes as well as oxygen permeation apparatus are described in details elsewhere [18]. In all measurements of the oxygen permeation the activation layer of the disc membrane always faced to the atmosphere feed air and the support to the argon atmosphere. The permeate stream was analysed using a gas chromatograph (Shimadzu GC-2014 with 5  $\text{\AA}$  molecular sieve column) in which argon was used as the carrier gas. The permeate flow rate was measured via a bubble flow meter, and any ingress of molecular air was deducted from the oxygen flux using equation 1:

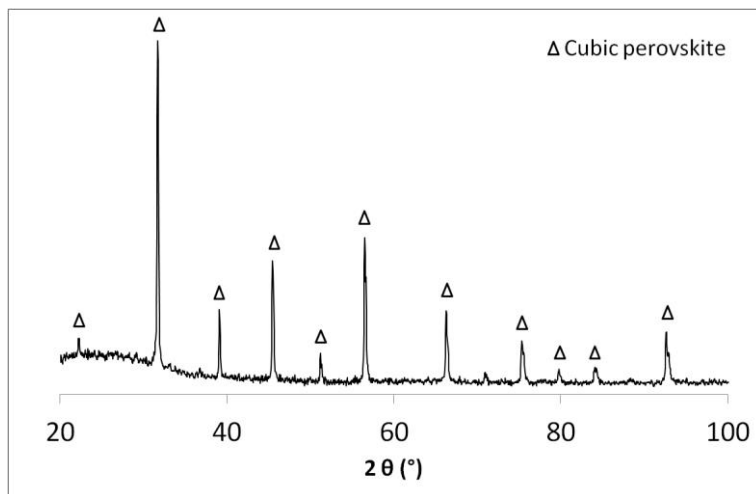
$$J_{O_2} = \left( x_{O_2} - \frac{21}{79} x_{N_2} \right) \frac{F}{A} \quad (1)$$

where  $JO_2$  is the oxygen permeation flux ( $\text{ml min}^{-1} \text{cm}^{-2}$ ) which corresponds to the ionic transport of oxygen,  $F$  is the flow rate of permeate stream ( $\text{ml min}^{-1}$ ) and  $A$  is the membrane area ( $\text{cm}^2$ ).

### 4.2.3 Results and Discussion

#### *Crystal and morphological structure*

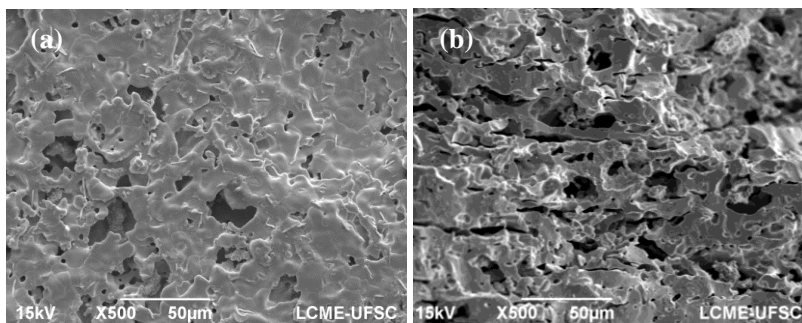
Despite the high presence of carbon, XRD diffraction patterns (Figure 4.2.1) exhibited strong peaks with respective  $2\theta$  angles of 22.4, 31.7, 39.1, 45.5, 51.2, 56.5, 66.3, 75.6, 92.7 which are related to the cubic perovskite phase of BSCF (055-0563). It means that the porogenic agent has not affected the crystal structure in the sintered porous support. The refined lattice parameters  $a=b=c$  were 0.398 nm, confirming a cubic crystal structure consistent with literature data about perovskite structure [4, 18, 19].



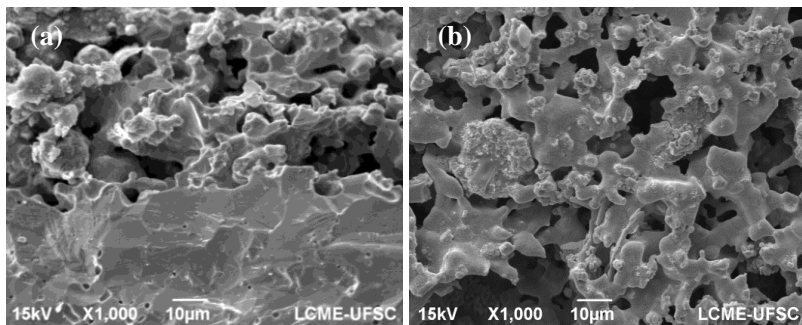
**Figure 4.2.1** XRD patterns for sintered BSCF porous support

Figure 4.2.2 shows the morphological structure (FE-SEM images) of surface and cross section of BSCF support. The use of activated carbon as porogenic agent creates a non-homogeneous irregular porosity with a wide range of pore size (Figure 4.2.2a). However, it has also originated straight pores which appear to have interconnectivity as shown on BSCF support cross section (Figure

4.2.2b). Figure 4.2.3 presents a high magnification analysis of the coated non-supported BSCF membrane after oxygen permeation tests. A thin porous layer (50 wt% porogen) with approximately 40 $\mu$ m in thickness can be observed, and the permeation test has not compromised the integrity between the thin porous layer and the dense membrane (Figure 4.2.3a). In Figure 4.2.3b, the surface of the activation layer presents high porosity, which results in a higher surface area available for oxygen molecular dissociation and diffusion through the membrane. Hence, these results indicate that the use of activated carbon as porogenic agent raises to highly porous structures with an apparent good interconnectivity.



**Figure 4.2.2** FE-SEM images of BSCF sintered support containing 20 wt% porogen: (a) surface and (b) cross section.



**Figure 4.2.3** FE-SEM images of coated non-supported BSCF membrane after oxygen permeation test (a) interface between dense and thin porous activation layer (50 wt% porogen) and (b) surface of the activation layer.

### *Porous support connectivity*



Table 4.2.1 shows the porosity results for a series of slices of the reconstructed 2D images from CT. Four measurements, each one containing a sequence of images, were calculated in XY and XZ direction. An average of those values shows that the total porosity of the BSCF support is 33%.

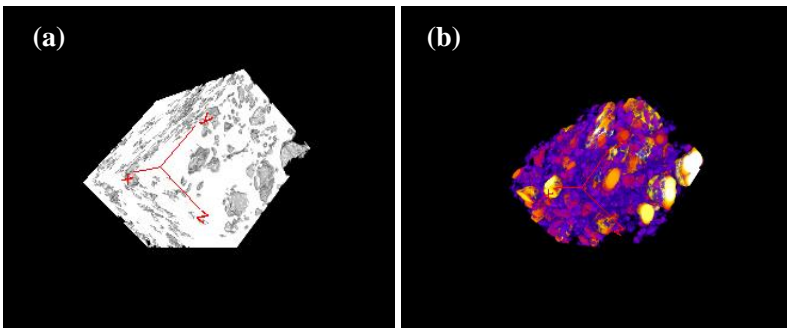
**Table 4.2.1** Porosity of BSCF support

BSCF support	XY direction		XZ direction	
	Sequence 1	Sequence 2	Sequence 3	Sequence 4
Porosity	32.33%	35.11%	33.36%	32.74%
Mean	33.4%			

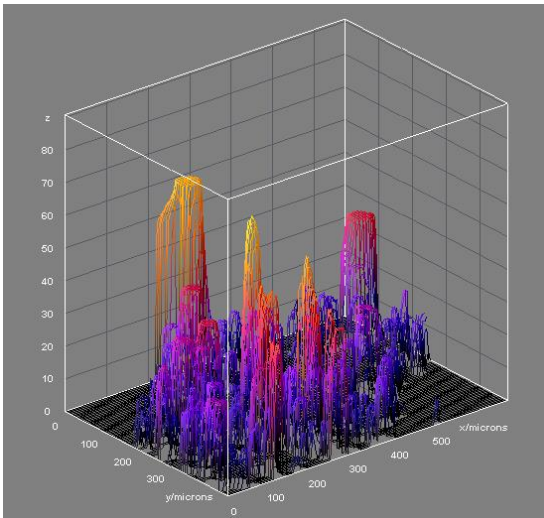
In order to analyse the connectivity of the pores in the BSCF support, a 3D image analysis was performed in reconstructed binary images from CT. First, the thresholded binary images were digitally treated for connectivity analysis by eliminating enclosed cavities. A 3D viewer showing the distribution of the pores on the surface and the porosity structure into the porous support is presented in Figure 4.2.4 In Figure 4.2.4(a) the pores are not homogeneously distributed on the surface, as also observed in FE-SEM analysis (Figure 4.2.2a). Figure 4.2.4(b) shows the porosity structure inside the sample of the porous BSCF support. Herein it is easy to notice that exist connectivity between the pores, confirming the suspicion about interconnected porosity commented in Figure 4.2.2(b). Likewise it becomes relevant to emphasize that the connected porosity structure is more concentrated in the center of the sample and less at the surface. To have an idea about the pore size distribution in the porous support sample, Figure 4.2.5 presents 3D graph analysis on the growth and the distribution of the pore size throughout the porous BSCF support. Different colors indicate different pore sizes, which range approximately from 2-60 $\mu\text{m}$ .

For the purpose of quantification and comparison with a porous support fabricated in a previous work [18], connectivity density (*Conn.D*) was calculated based on the Euler characteristic, which represents an integral geometry related to the number of clusters per unit volume. Table 4.2.2 shows the connectivity density for the analyzed volumes of both porous supports. It is seen that the present porous support always presents significant higher values than the former one, where the majority of pores were not interconnected. This is an

indication that the porosity structure produced using activated carbon can create connected pores, which has also been observed in the studies of Chang and co-workers [20] and Lee and co-workers [21] by gas permeability on porous supports produced using activated carbon as pore former. Also, it is possible to confirm the higher connectivity in the internal part of the present porous support, once *Volume 2* corresponds to slices in the center of the support sample and *Volume 1* to slices close to the surface. Details and concepts about those properties, i.e., Euler characteristic and connectivity, and their relationship can be found elsewhere [22, 23].



**Figure 4.2.4** 3D view of porous structure in a BSCF support: (a) surface and (b) internal.



**Figure 4.2.5** Pore size distribution throughout the porous BSCF support.

**Table 4.2.2** Connectivity values in the porous BSCF supports

Porous support	Conn.D ( $\mu\text{m}^{-3}$ )	
	Volume 1 *	Volume 2 **
Activated carbon [this work]	$2.54 \times 10^{-5}$	$2,77 \times 10^{-2}$
Polyoxyethylene-polyoxypropylene copolymer [18]	$8.85 \times 10^{-14}$	$1.10 \times 10^{-13}$

\* slices close to the surface of the sample

\*\* slices in the center of the sample

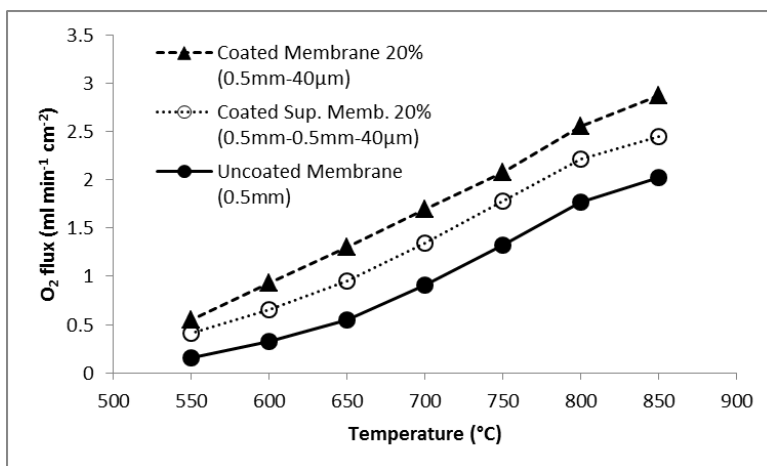
### *Oxygen fluxes*

Oxygen permeation tests were performed on the coated supported and non-supported BSCF membranes and compared to the uncoated BSCF membrane (0.5 mm in thickness). Figure 4.2.6 depicts the oxygen fluxes through the supported and non-supported membranes both coated by an activation layer on top (20 wt% carbon) and through the uncoated membrane as a function of temperature. At 850°C, the oxygen flux for the coated supported membrane is  $2.45 \text{ ml min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ , while for the coated non-supported membrane is  $2.86 \text{ ml min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ , which shows a percentage gain of 21% and 41%, respectively, in relation to the uncoated membrane when the oxygen flux was  $2.02 \text{ ml min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ . Nevertheless, by analyzing the first values, it is clear that the porous support is still exerting a negative influence on the oxygen flux. However at this instance, the porous support reduces the oxygen flux by ~17% against 33% from the previous work [18]. This remaining limitation by the porous support can be explained by the lower connectivity of pores along the surface, as observed in Figure 4.2.4(b).

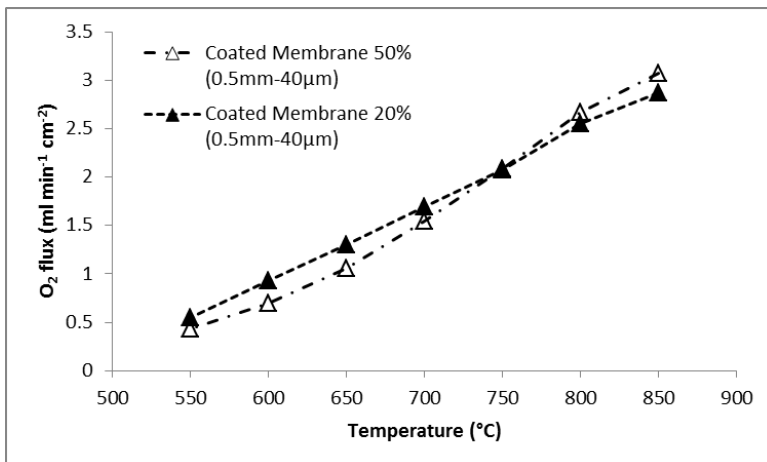
A recent work developed by P. Niehoff and co-workers [24], also produced BSCF supported membranes with activation layers and evaluated their oxygen fluxes. Interestingly, for a given membrane coated by a thin porous layer with a 34% porous support (practically the same porosity in this work, 33,4%, Table 4.2.1) at 850°C and an atmosphere of air/Ar, the oxygen flux is lower ( $\sim 1.80 \text{ ml min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ) than the coated supported BSCF membrane produced in the present work ( $2.45 \text{ ml min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ) as commented in Figure 4.2.6. This is an indication of the importance of the porosity structure and the connectivity between the pores in the porous supports and in the activation layers. Moreover, the forming process and the porogenic agent employed may play an important role in the performance of each

particular component. In the same work [24], by increasing the porosity of the porous support, the oxygen flux also increased significantly.

When the concentration of porosity was increased in the thin porous layer (50% carbon), the oxygen flux increased even more at high temperatures (800-850°C) achieving  $3.07 \text{ ml min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  compared to the coated membrane using 20 wt% porogen in the activation layer (Figure 4.2.7), both non-supported. This result also indicates that the use of higher concentration of porogen has originated a larger porosity and surface area for oxygen molecular adsorption on the surface of the porous activation layer followed by dissociation into ions to transport through the membrane, as can be confirmed in the highly porous surface of SEM image of Figure 4.2.3(b). The efficiency of the activation layers can be observed, and it is noteworthy that the coated non-supported BSCF membranes (0.5mm thick) are operating on surface exchange regime controlled, according to recent literature data about critical length ( $L_c$ ) of BSCF membranes [25]. Although they present higher oxygen fluxes, non-supported membranes are more fragile and more likely to suffer damage due to high temperatures and high oxygen partial pressure gradients. Therefore, an improvement in the connectivity of the pores of the porous support is extremely necessary to eliminate any negative influence of this on the oxygen fluxes, which may be further achieved by changes in the manufacturing process of the green porous support.



**Figure 4.2.6** Oxygen flux evolution for coated membranes with and without support as a function of temperature comparing to the uncoated dense membrane.



**Figure 4.2.7** Oxygen flux evolution for coated non-supported membranes with different concentrations of porogen in activation layers as a function of temperature.

#### 4.2.4 Conclusions

BSCF supported and non-supported membranes coated with thin porous activation layers using activated carbon as porogenic agent were successfully produced by dry pressing and co-firing method. The use of activated carbon has generated pores with different geometry and higher connectivity when compared to porogenic copolymer used in the previous work. Oxygen fluxes increased for the coated membranes with and without support comparing to the uncoated dense membrane. A lower limitation of 16.7% in the oxygen flux exerted by the present porous support was observed against a reduction of 33% when a porogenic copolymer was used. A 3D image analysis showed that this limitation is related to the connected porosity structure that is not totally homogeneous and lower along the surface of the support. The positive influence of the activation layers in the oxygen flux achieved in this work highlights the importance of working on the surface exchange regime, in order to enhance the performance of the membranes coupled to the continuously reduction in the porous support limitation.

#### 4.2.5 References

[1] Z.P. Shao, W.S. Yang, Y. Cong, H. Dong, J.H. Tong, G.X. Xiong, Investigation of the permeation behavior and stability of a

Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> oxygen membrane, *Journal of Membrane Science*, 172 (2000) 177-188.

[2] S. McIntosh, J.F. Vente, W.G. Haije, D.H.A. Blank, H.J.M. Bouwmeester, Oxygen stoichiometry and chemical expansion of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> measured by in situ neutron diffraction, *Chem Mater*, 18 (2006) 2187-2193.

[3] H. Wang, Wang, R., Liang, D.T., Yang, W., Experimental and modeling studies on Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-d</sub> (BSCF) tubular membranes for air separation., *Journal of Membrane Science*, 243 (2004) 405–415.

[4] P.Y. Zeng, Z.H. Chen, W. Zhou, H.X. Gu, Z.P. Shao, S.M. Liu, Re-evaluation of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> perovskite as oxygen semi-permeable membrane, *Journal of Membrane Science*, 291 (2007) 148-156.

[5] S. Baumann, F. Schulze-Küppers, S. Roitsch, M. Betz, M. Zwick, E.M. Pfaff, W.A. Meulenberg, J. Mayer, D. Stöver, Influence of sintering conditions on microstructure and oxygen permeation of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> (BSCF) oxygen transport membranes, *Journal of Membrane Science*, 359 (2010) 102-109.

[6] P. Haworth, Smart, S., Glasscock, J., Diniz da Costa, J.C. , High performance yttrium-doped BSCF hollow fibre membranes, *Separation and Purification Technology*, 94 (2012) 16-22.

[7] W.Q. Jin, S.G. Li, P. Huang, N.P. Xu, J. Shi, Preparation of an asymmetric perovskite-type membrane and its oxygen permeability, *Journal of Membrane Science*, 185 (2001) 237-243.

[8] A. Kawahara, Y. Takahashi, Y. Hirano, M. Hirano, T. Ishihara, Importance of pore structure control in porous substrate for high oxygen penetration in La<sub>(0.6)</sub>Sr<sub>(0.4)</sub>Ti<sub>(0.3)</sub>Fe<sub>(0.7)</sub>O<sub>(3)</sub> thin film for CH<sub>4</sub> partial oxidation, *Solid State Ionics*, 190 (2011) 53-59.

[9] G. Etchegoyen, T. Chartier, P. Del-Gallo, An architectural approach to the oxygen permeability of a La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.9</sub>Ga<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> perovskite membrane, *Journal of the European Ceramic Society*, 26 (2006) 2807-2815.

[10] W. Ito, T. Nagai, T. Sakon, Oxygen separation from compressed air using a mixed conducting perovskite-type oxide membrane, *Solid State Ionics*, 178 (2007) 809-816.

[11] S. Baumann, J.M. Serra, M.P. Lobera, S. Escolastico, F. Schulze-Küppers, W.A. Meulenberg, Ultrahigh oxygen permeation flux through supported Ba<sub>(0.5)</sub>Sr<sub>(0.5)</sub>Co<sub>(0.8)</sub>Fe<sub>(0.2)</sub>O<sub>(3-δ)</sub> membranes, *Journal of Membrane Science*, 377 (2011) 198-205.

- [12] K. Watanabe, M. Yuasa, T. Kida, K. Shimanoe, Y. Teraoka, N. Yamazoe, Preparation of oxygen evolution layer/La<sub>0.6</sub>Ca<sub>0.4</sub>CoO<sub>3</sub> dense membrane/porous support asymmetric structure for high-performance oxygen permeation, *Solid State Ionics*, 179 (2008) 1377-1381.
- [13] K. Watanabe, M. Yuasa, T. Kida, Y. Teraoka, N. Yamazoe, K. Shimanoe, High-Performance Oxygen-Permeable Membranes with an Asymmetric Structure Using Ba<sub>0.95</sub>La<sub>0.05</sub>FeO<sub>3-δ</sub> Perovskite-Type Oxide, *Adv Mater*, 22 (2010) 2367-2370.
- [14] Q.Y. Jiang, K.J. Nordheden, S.M. Stagg-Williams, Oxygen permeation study and improvement of Ba(0.5)Sr(0.5)Co(0.8)Fe(0.2)O(x) perovskite ceramic membranes, *Journal of Membrane Science*, 369 (2011) 174-181.
- [15] M. Ikeguchi, K. Ishii, Y. Sekine, E. Kikuchi, M. Matsukata, Improving oxygen permeability in SrFeCo<sub>0.5</sub>O<sub>x</sub> asymmetric membranes by modifying support-layer porous structure, *Mater Lett*, 59 (2005) 1356-1360.
- [16] A.V. Kovalevsky, A.A. Yaremchenko, V.A. Kolotygin, A.L. Shaula, V.V. Kharton, F.M.M. Snijkers, A. Buekenhoudt, J.R. Frade, E.N. Naumovich, Processing and oxygen permeation studies of asymmetric multilayer Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> membranes, *Journal of Membrane Science*, 380 (2011) 68-80.
- [17] F. Schulze-Küppers, S. Baumann, W.A. Meulenberg, D. Stöver, H.P. Buchkremer, Manufacturing and performance of advanced supported Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> (BSCF) oxygen transport membranes, *Journal of Membrane Science*, 433 (2013) 121-125.
- [18] P.L. Rachadel, J. Motuzas, G. Ji, D. Hotza, J.C. Diniz da Costa, The effect of non-ionic porous domains on supported Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> membranes for O<sub>2</sub> separation, *Journal of Membrane Science*, 454 (2014) 382-389.
- [19] P. Haworth, S. Smart, J. Glasscock, J.C. Diniz da Costa, Yttrium doped BSCF membranes for oxygen separation, *Separation and Purification Technology*, 81 (2011) 88-93.
- [20] X.F. Chang, C. Zhang, W.Q. Jin, N.P. Xu, Match of thermal performances between the membrane and the support for supported dense mixed-conducting membranes, *Journal of Membrane Science*, 285 (2006) 232-238.
- [21] S. Lee, J.H. Yu, D.W. Seo, S.K. Woo, Thick-film type oxygen transport membrane: Preparation, oxygen permeation and characterization, *J Electroceram*, 17 (2006) 719-722.

[22] A. Odgaard, H.J.G. Gundersen, Quantification of Connectivity in Cancellous Bone, with Special Emphasis on 3-D Reconstructions, *Bone*, 14 (1993) 173-182.

[23] P. Renard, D. Allard, Connectivity metrics for subsurface flow and transport, *Advances in Water Resources*, 51 (2013) 168-196.

[24] P. Niehoff, S. Baumann, F. Schulze-Küppers, R.S. Bradley, I. Shapiro, W.A. Meulenber, P.J. Withers, R. Vaßen, Oxygen transport through supported Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> membranes, *Separation and Purification Technology*, (2013).

[25] W.K. Hong, G.M. Choi, Oxygen permeation of BSCF membrane with varying thickness and surface coating, *Journal of Membrane Science*, 346 (2010) 353-360.

### **4.3 Micro hardness behavior of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> membranes for O<sub>2</sub> separation with varying thickness**

#### **4.3.1 Introduction**

Mixed ionic-electronic conducting (MIEC) perovskite membranes are an attractive approach to supply pure oxygen to oxyfuel combustion systems [1, 2]. Oxygen separation occurs at high temperatures under a high oxygen partial pressure gradients based on the diffusion of oxygen within the perovskite oxide lattice via oxygen vacancies. Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> compound is a good candidate for oxygen separation process as exhibits excellent electronic and ionic conductivity [3, 4]. Oxygen separation employing membranes is a complex process with many process efficiency limiting factors. The oxygen permeation through the MIEC membrane is limited by surface reaction kinetics (oxygen dissociation and re-association) on the both membrane surfaces and bulk diffusion (oxygen flux through the membrane). The latter is proportional to its thickness [5].

It is well known that thinner membranes require a mechanical support to withstand the operational conditions for O<sub>2</sub> separation [6]. Nevertheless, in most cases, this support, which must be porous for oxygen molecular diffusion, becomes also a limiting factor for oxygen flux when the porosity is not adequate for gas diffusion [7-10]. In these cases, the reduction of thickness of the porous support can also assist to decreasing this limitation. However, the support needs to be highly porous and, at the same time, mechanically strong in the membrane-support assembly, which makes it prone to failure.



Taking into account those considerations, the evaluation of mechanical behavior of the membrane and support material is essential for finding a compromise between adequate mechanical resistance combined with suitable performance in terms of oxygen flux, mainly in the case of porous supported membranes. Thus, this work is a brief analysis of the micro hardness behaviour of dense, porous and supported BSCF membranes for oxygen separation. Optical microscopy was used to observe the typical indents on the different BSCF specimens and Vickers micro indentation was performed to evaluate the influence of porosity on the results and mechanical behavior of the supported membranes after the indentations.

### 4.3.2 Experimental

The preparation of the BSCF dense membranes, BSCF porous support and the supported membranes utilized in this work is described in details elsewhere [11]. The Vickers micro indentation tests were carried out with a micro hardness tester (HMV-2, Shimadzu, Japan) at room temperature. For each different thickness, two samples were tested and three indentations per sample were performed. The indentation load was 5 N and the time for each indentation was 10 s. The indentation hardness was calculated by measuring the indentation diagonals using a microscope coupled to the machine.

Table 4.3.1 summarizes the samples tested in this study according to their nature and thickness. The indentations morphology of the dense membranes, porous supports and the dense part of the supported membranes was subsequently observed using an optical microscope (BX60M, Olympus).

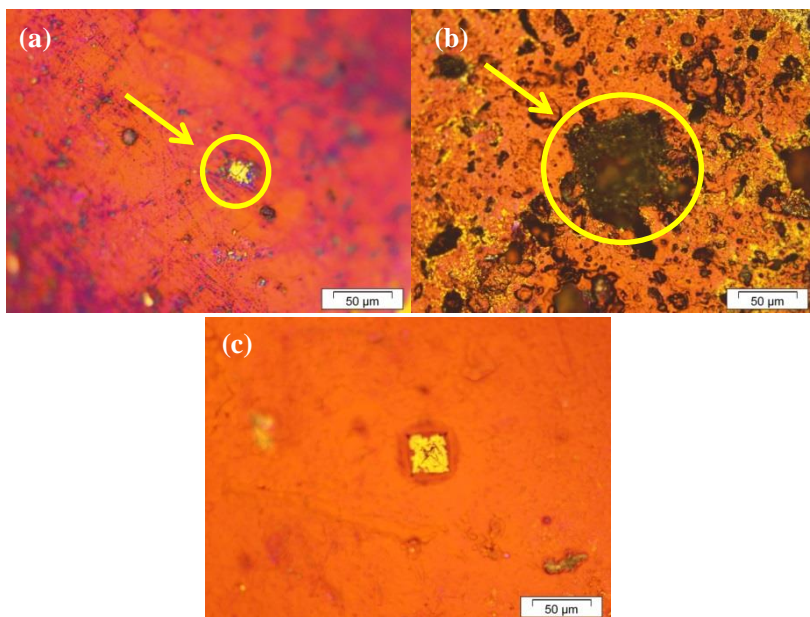
**Table 4.3.1** Membranes, supports and supported membranes prepared for Vickers micro hardness test with varying thickness.

Samples	Thickness (mm)	
	Dense layer	Porous layer
Dense membrane A	1	0
Dense membrane B	0.5	0
Porous support A	0	0.9
Porous support B	0	0.5
Supported membrane A	0.5	0.9
Supported membrane B	0.5	0.5

### 4.3.3 Results and Discussion

#### *Morphological analysis*

Typical indents are presented in Figure 4.3.1. Figure 4.3.1 (a) shows an indent on the dense membrane surface with a diagonal length  $< 25\mu\text{m}$ , while the latter is  $> 50\mu\text{m}$  on the surface of the porous support in Figure 4.3.1 (b). Herein, it is clearly observed the negative influence of the porosity in the microhardness values. However, the porous support plays an important role for thinner MIEC membranes for oxygen separation, by avoiding failure by cracks or ruptures, due to the high temperatures and the high oxygen partial pressure gradients in the operational conditions. Figure 4.3.1(c) depicts the indent on the surface of the dense layer of the supported membrane. It is observed the diagonal lengths around  $40\mu\text{m}$ . The indentation impressions in Figure 4.3.1(a) and 4.3.1(c) are similar and it is noticeable that this test has not compromised the integrity of the membrane-support assembly.

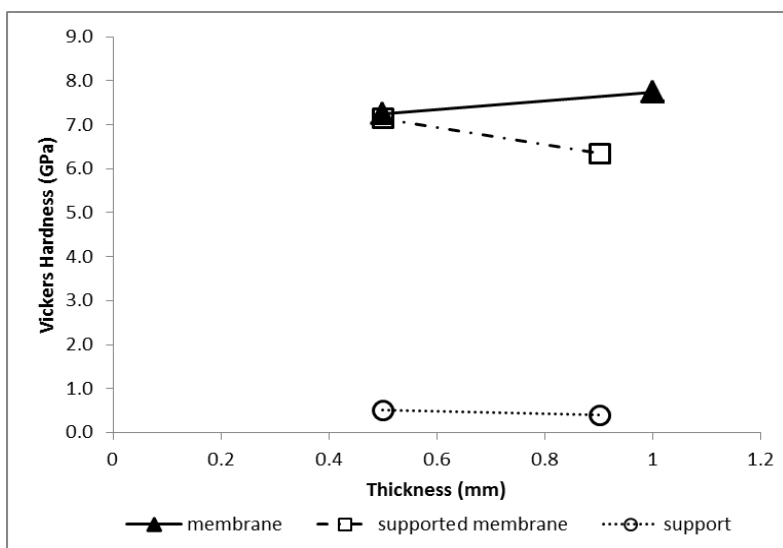


**Figure 4.3.1** Optical micrographs of the typical indents after Vickers hardness tests on: (a) the surface of the dense membrane B; (b) the surface of the porous membrane A; and (c) the surface of the dense layer of supported membrane A.

### Micro hardness behavior

Figure 4.3.2 shows the Vickers hardness values as a function of nature and the thickness of the samples. For dense membranes, the micro hardness is around 7 GPa. In case of the porous support, Vickers hardness is fourteen times lower ( $\sim 0.5$  GPa) which was expected, once porosity has a strong negative influence for these results. Also it is remarkable that different thickness has not affected the micro hardness values, since this property can change with the test conditions and nature of the samples (porous or dense) not with thickness. Likewise it is relevant to highlight the good agreement of the values as for dense BSCF membranes as for porous BSCF supports with the range in literature [12, 13].

Figure 4.3.2 also shows the Vickers hardness values of the supported BSCF membranes around 6 to 7 GPa. As already commented in Figure 1(c), the porous layers were not affected by the indentations printed on the dense layers of the supported membranes and it is observed for the supported membranes (type B) that the results were practically the same of the dense membranes (type B), showing efficiency in the membrane-support assembly.



**Figure 4.3.2** Micro hardness behavior as a function of the nature and thickness of the samples.

#### **4.3.4 Conclusions**

Vickers micro indentation test was used to evaluate a mechanical feature of BSCF dense membranes, porous supports and supported membranes. First, the results revealed that the reduction of thickness had no significant influence on micro hardness behavior, as for dense membranes, as for porous supports, as for supported membranes. On the other hand, the porosity of the porous support showed a strong negative influence on the micro hardness behavior of the samples. Interestingly, dense and supported membranes type B, presented similar values of micro hardness, without any damage to the structure like propagation of cracks or delamination between the dense layer and the porous layer of the asymmetric membrane, which also shows a good match of the membrane-support assembly. In addition, the results showed good agreement with rare data found in literature. Others mechanical tests as compression for porous samples and 3-point bending for dense and supported membranes are necessary to further analyse mechanical properties also as a function of temperature in order to find good agreement between mechanical resistance and good performance for oxygen separation.

#### **4.3.5 References**

- [1] S. Smart, C.X.C. Lin, L. Ding, K. Thambimuthu, J.C. Diniz da Costa, Ceramic membranes for gas processing in coal gasification, *Energy & Environmental Science*, 3 (2010) 268-278.
- [2] A. Leo, S. Liu, J.C.D.d. Costa, Development of mixed conducting membranes for clean coal energy delivery, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 3 (2009) 357-367.
- [3] Z.P. Shao, W.S. Yang, Y. Cong, H. Dong, J.H. Tong, G.X. Xiong, Investigation of the permeation behavior and stability of a Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> oxygen membrane, *Journal of Membrane Science*, 172 (2000) 177-188.
- [4] S. McIntosh, J.F. Vente, W.G. Haije, D.H.A. Blank, H.J.M. Bouwmeester, Oxygen stoichiometry and chemical expansion of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> measured by in situ neutron diffraction, *Chem Mater*, 18 (2006) 2187-2193.
- [5] J. Sunarso, S. Baumann, J.M. Serra, W.A. Meulenberg, S. Liu, Y.S. Lin, J.C. Diniz da Costa, Mixed ionic–electronic conducting (MIEC)

- ceramic-based membranes for oxygen separation, *Journal of Membrane Science*, 320 (2008) 13-41.
- [6] P. Lemes-Rachadel, G.S. Garcia, R.A.F. Machado, D. Hotza, J.C. Diniz da Costa, Current developments of mixed conducting membranes on porous substrates, *Materials Research*, (2013).
- [7] W.Q. Jin, S.G. Li, P. Huang, N.P. Xu, J. Shi, Preparation of an asymmetric perovskite-type membrane and its oxygen permeability, *Journal of Membrane Science*, 185 (2001) 237-243.
- [8] X.F. Chang, C. Zhang, Y.J. He, X.L. Dong, W.Q. Jin, N.P. Xu, A Comparative Study of the Performance of Symmetric and Asymmetric Mixed-conducting Membranes, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 17 (2009) 562-570.
- [9] A. Kawahara, Y. Takahashi, Y. Hirano, M. Hirano, T. Ishihara, Importance of pore structure control in porous substrate for high oxygen penetration in  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$  thin film for  $\text{CH}_4$  partial oxidation, *Solid State Ionics*, 190 (2011) 53-59.
- [10] S. Baumann, J.M. Serra, M.P. Lobera, S. Escolastico, F. Schulze-Kuppens, W.A. Meulenberg, Ultrahigh oxygen permeation flux through supported  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  membranes, *Journal of Membrane Science*, 377 (2011) 198-205.
- [11] P.L. Rachadel, J. Motuzas, G. Ji, D. Hotza, J.C. Diniz da Costa, The effect of non-ionic porous domains on supported  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  membranes for  $\text{O}_2$  separation, *Journal of Membrane Science*, (2013).
- [12] A.V. Kovalevsky, A.A. Yaremchenko, V.A. Kolotygin, A.L. Shaula, V.V. Kharton, F.M.M. Snijkers, A. Buekenhoudt, J.R. Frade, E.N. Naumovich, Processing and oxygen permeation studies of asymmetric multilayer  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  membranes, *Journal of Membrane Science*, 380 (2011) 68-80.
- [13] A. Chanda, B.X. Huang, J. Malzbender, R.W. Steinbrech, Micro- and macro-indentation behaviour of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite, *Journal of the European Ceramic Society*, 31 (2011) 401-408.



## 5. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esta tese reuniu 5 artigos, dos quais 2 foram de revisão e 3, experimentais. O primeiro artigo revisão reuniu uma abordagem geral do estado da arte das membranas cerâmicas, apresentando os diversos tipos de estruturas de condução mista iônica e eletrônica (MIEC) para separação de oxigênio e seus processos de preparação, com foco na estrutura perovskita e seus conceitos, bem como a dopagem da estrutura como ponto chave da difusão dos íons oxigênio via vacâncias e mecanismos de transporte. Foram destacadas as composições BSCF e LSCF como alternativas promissoras, e, por fim, foi feita uma comparação do desempenho de membranas de separação de oxigênio produzidas por diferentes processos.

O segundo artigo revisão, complementando o primeiro, tratou ainda dos conceitos das membranas MIEC de estrutura perovskita, evidenciando os mecanismos de transporte de oxigênio e alguns fatores limitantes para o fluxo de oxigênio. A partir daí, devido à necessidade de membranas mais finas, o foco se deu no suporte poroso. Aqui se fez uma abordagem geral dos requisitos deste apoio mecânico às membranas mais finas, a fim de resistirem às condições de operação como altas temperaturas e altos gradientes de pressão parcial de oxigênio. Uma revisão de membranas assimétricas foi abordada e vários resultados de fluxo de oxigênio foram comparados de acordo com diferentes processos de preparação, diferentes materiais e propriedades. Foi destacado o estado da arte no campo das membranas assimétricas ou suportadas com preferência para a escolha do mesmo material, tanto para produção das membranas quanto dos suportes, evitando problemas de diferenças de coeficientes de expansão térmica.

A rota de preparação EDTA-citrato modificada foi escolhida para preparação das membranas, devido sua alta pureza nos resultados e a composição  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  foi determinada tanto para preparação das membranas quanto dos suportes porosos produzidos neste trabalho.

No terceiro artigo, de resultados experimentais, membranas BSCF suportadas de diferentes espessuras foram produzidas com sucesso por prensagem uniaxial e co-sinterização. A concentração do agente porogênico copolimerico foi otimizada em 30 % em massa com relação ao total de sólido BSCF proporcionando boa compatibilidade e resistência mecânica entre a camada densa e a porosa sem trincas nem delaminações. O fluxo de oxigênio se apresentou maior nas membranas

densas do que nas membranas suportadas mais finas, sendo reduzido em 33 % por estas últimas. Esse resultado coincidiu com a redução na condutividade elétrica por parte do suporte (30%) e com o valor medido de porosidade (35%). Por análise de microtomografia, confirmou-se uma porosidade não interconectada do suporte poroso. Enfim, o modelo matemático proposto para explicar os resultados de fluxo de oxigênio ajustou-se bem aos resultados experimentais, baseando-se na dependência com a temperatura e particularmente na geometria dos poros e espessura do suporte poroso.

No quarto artigo, de resultados experimentais, foram produzidas com sucesso membranas assimétricas com camadas de ativação, utilizando carbono ativado como agente formador de poros. A estrutura porosa do suporte apresentou-se bem conectada, embora não homogênea principalmente próxima à superfície. As membranas assimétricas desta vez apresentaram maiores fluxos de oxigênio do que as membranas densas, mostrando também que o suporte poroso, apesar de apresentar uma estrutura porosa com altos valores de conectividade, ainda limita o fluxo de oxigênio em torno de 17%. As camadas de ativação produzidas mostraram eficiência na melhoria do fluxo de oxigênio.

No último artigo experimental, o comportamento mecânico das membranas densas, dos suportes porosos e das membranas suportadas (produzidas de acordo com os procedimentos do terceiro artigo desta tese) foi avaliado sob ensaios de microdureza Vickers. Os resultados mostraram que a porosidade do suporte influencia negativa e significativamente os valores de microdureza das amostras porosas. Interessantemente, foram encontrados valores similares de microdureza para membranas suportadas e membranas densas também coincidentes com valores da literatura a respeito de membranas BSCF. O corpo das membranas assimétricas não foi prejudicado após os ensaios, no tocante a propagação de trincas e/ou delaminação entre a membrana e o suporte, o que comprova a adequada resistência nestas condições das membranas assimétricas produzidas.



## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados da presente pesquisa, são sugeridas as seguintes recomendações para trabalhos futuros:

- Testar diferentes materiais (perovskitas).
- Testar diferentes agentes porogênicos.
- Otimizar parâmetros de processamento do suporte poroso através de mudanças na rota de fabricação em busca de uma porosidade totalmente interconectada sem restrições para a difusão de gás.
- Considerar modelamentos sobre o efeito da porosidade do substrato no desempenho global do oxigênio nas membranas.
- Considerar a difusão de gás através de diferentes tamanhos de poros, e analisar como isso afeta o acesso de oxigênio para a camada de membrana densa e/ou o fluxo do gás por meio do suporte.
- Explorar as reações de troca nas superfícies, em busca da deposição de agentes que acelerem estas reações e/ou camadas de ativação mais eficientes, a fim de melhorar ainda mais o desempenho das membranas.
- Analisar em maior profundidade as propriedades mecânicas com relação à porosidade do substrato e a resistência das membranas, testando outras técnicas como compressão no caso dos substratos porosos e resistência a flexão no caso das membranas densas e suportadas. Explorar também estas propriedades mecânicas em função da temperatura e de gradientes de pressão parcial de oxigênio.