

نانومواد: ۵:۱۴ (۱۳۹۲) ۹۱-۸۰



نانوساختارسازی آند Ni/GDC برای پیل سوختی اکسید جامد دما يايين (LT-SOFC) بوسيله آغشتهسازي يالاديم

فاطمه سادات ترکنیک*'۱، امیر مقصودی یور'، منصور کیانیورراد' و کیونگ منچویی

۱- پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی

۲- مرکز پژوهش پیل سوختی و دانشگاه علم و صنعت پوهانگ، دانشکده علم و مهندسی مواد، کره جنوبی، یوهانگ

تاريخ ثبت اوليه: ١٣٩٢/٠٣/٠٤، تاريخ دريافت نسخه اصلاح شده: ١٣٩٢/٠٤/٠۶، تاريخ پذيرش قطعي: ١٣٩٢/٠٤/١٢

چکىدە

به منظور مطالعه نقش فرآیند نانوساختارسازی بر کارآیی آند سرمت Ni/GDC برای پیل سوختی اکسید جامد دما پایین (LT-SOFC)، ريزساختار آند NiO/Ce_{0.8}Gd_{0.2}O₂₋₆ بوسيله محلول كلريد پالاديم، أغشتهسازى شد. تاثير أغشتهسازى Pd بر كارأيي آندی، با استفاده از آنالیز طیفبینی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)، به کمک پیل پایه- الکترولیتی Ni-GDC/GDC/Pt در دمای ۲۰۰ ۶۰۰-۴۰۰، مورد بررسی قرار گرفت. ارتقاء ریزساختاری طی فرآیند آغشتهسازی نیز به کمک تکنیک های AFM ، AFM و XPS بررسی شد. نتایج حاکی از تاثیر بخشی شاخص نانوذرات پالادیم آغشتهسازی شده بر کاهش مقاومت پلاریزاسیون آندی داشت. در این تحقیق نشان داده می شود که فرآیند اصلاح نانوساختاری، با احداث نانوشبکهای از پالادیم روی ریزساختار آند سرمت Ni/GDC، کارآیی آند LT-SOFC را بطور قابل ملاحظهای بهبود میبخشد.

واژههای کلیدی: پیل سوختی اکسید جامد دما پایین، Ni/GDC، آغشتهسازی، نانوذرات پالادیم، کار آیی آند.

۱- مقدمه

با کاهش منابع انرژی و افزایش آلایندههای زیست محیطی، نیل به فناوریهای انرژی پاک، ارزان، کوچک و کارآمد، منجر به تحول تولید انرژی نسبت به منابع سوخت فسیلی، محرک طراحی های ساده تر و بهبود خواص شیمیایی و فیزیکی مواد شده است. پیل سوختی اکسید جامد (Solid Oxide Fuel Cell: SOFC)، وسیلهای است که با تغذیه پیوسته واکنشـگرها (H₂ و O₂) [1]، در دمـای بالا با کارآیی موثر [۲]، انرژی شیمیایی سوخت گازی (H₂) یا گاز طبیعی) را از طریق فرآیند الکتروشیمیایی، به

نِشانی: کرج، مشکین دشت، پژوهشگاه مواد و انرژی

fstorknik@gmail.com : بست الكترونيكي: ۶۲۸۰۰۴۰ ، دورنگار: ۶۲۸۰۰۴۰ ، پست الكترونيكي: fstorknik@gmail.com

الکتریسیته تبدیل می کند [۳]. به دلیل راندمان بالا، نشـر کم محصولات جنبی، ابعاد کوچک، بی صدایی نسبت به موتورهای احتراقی [۴]، سهولت کاربرد و دوام الکترولیت جامد (نسبت به مایع) و تنوع سوختهای مصرفی [۵]، SOFC تاکنون در زمره تجهیزات تولید برق موثر به شمار می رود. در SOFC، اکسیژن در کاتد، با الکترون های (•e) جریان یافته در مدار خارجی، برای تشکیل یونهای اکسیژن ($^{-0}$) واکنش می دهد (احیاء 0_2 به $^{-0}$ ، در سطح مشترك الكتروليت/كاتد)، با ديفوزيون-O² از طريق الكتروليت به آند [۶] و واكنش با سوخت، H₂O و CO₂ تشكيل مي شود [1]. آند SOFC، به عنوان محل واكنش

^{*} عهدهدار مكاتبات: فاطمه سادات تركنيك

مے شود [۱۴]. بر اساس تئوری، الکترود نانوساختار،

الكتروشيميايي سوخت (مثل H₂) محسوب مے شود [۱] که خواص کاتالیزوری آن برای واکنش اکسیداسیون H₂، به لحاظ نقش ریزساختار آند در انتقال -O² از الکترولیت و انتقال ⁻e از مواضع واكنش الكتروليت/آند به اتصال مياني، حائز اهمیت است. آند، ضمن تخلخل کافی برای انتقال مؤثر گاز و فرآوردههای جنبی (مثل بخار آب) به سمت یا از سوى مواضع الكتروشيميايي سطحي [۶]، بايـد هـدايت الكتروني خوب و مساحت سطح ويژه بالايي داشته باشد [۱]. در راستای توسعه پیل سوختی اکسید جامد (SOFC) با هدف کاهش دمای کاری [۷] به دماهای پایین د.[۸] (Low Temperature-SOFC) ۴۰۰-۶۰۰ °C، جہت جبران افت کارآیی SOFC، از الکترولیت نازک و چگال (Y₂O₃ Stabilized Zirconia) YSZ و جايگزينی (۱۰،۹] [۵،۱۱،۱۲]، با مادهای با هدایت یونی بالاتر نظیر سریا- دوپ شده [۲،۳،۵،۱۳]، استفاده می شود. بدین ترتيب، با مطرح شدن تلفات پلاريزاسيون الكترودها [۲،۳،۱۴]، نیاز به اصلاح الکترودهای متداول جهت نیل به فعالیت الکتروکاتالیزوری بالا [۹] و مقاومت پلاریزاسیون پایین در دمای LT-SOFC، به عنوان ضرورت تلقی می شود. با افزایش نرخ تامین -O2 از کاتد (ارتقاء کاتد) و آزادسازی ⁻⁰C الکترولیت در آند، ماهیت الکتروکاتالیزوری ریزساختار آندهای متداول نیکل/سریا دوپ شده با گادلینیم (Ni/GDC) برای LT-SOFC، بیش از پیش حائز اهميت مي شود [16]. با توجه به وقوع واكنش الکتروشیمیایی در مواضع تلاقی سه فاز هادی ^{-e}، O² و گاز، یا مرز سه فازی (Triple Phase Boundary: TPB) [۶]، به دلیل اینکه سرعت نفوذ سطح> مرزدانه> دانه بلور [۱۱] است، جهت افزایش نرخ واکنش در سطح مشترک گاز/جامد، باید سطح واکنش پذیر کلی، تا حد ممکن افزایش یابد و کاتالیزوری شود [۱]. بدین ترتیب، موضوع شایان توجه در توسعه LT-SOFC، ارتقاء کارآیی آند میکروساختار Ni/GDC جهت نیل به فعالیت الكتروكاتـاليزوري و پايـداري بالاسـت [۳،۱۴]. كنتـرل نانومقياس ريزساختار الكترود [٩] يا نانوساختارسازي، بدلیل وابستگی خواص الکتریکی آند به ترکیب، فرآیند ساخت و ریزساختار حاصله [۳،۱۶]، از جمله راهکارهایی است که جهت ارتقاء کارآیی الکترود میکروساختار ذکر

ريزساختاري ايدهآل با فعاليت الكتروكات اليزوري و طول TPB بالاست که بواسطه نیاز به استحکام مکانیکی کافی و پایداری در دمای بالا، مناسب به نظر نمی رسد، بنابراین، احداث یک نانوسازه روی اسکلت میکروساختار، به نظر دارای استحکام بیشتر میآید [۲]. از اینرو، اتصال نانوذرات به ساختار میکرونی آندهای متداول، با حفظ پایداری مکانیکی آند اولیه، منجر به افزایش فعالیت الکتروکاتالیزوری آند خواهد شد. اگر چه مطالعات بسیاری راجع به ارتقاء الكترودها بوسيله بهينهسازي ميكروساختار انجام شده است، لیکن تحقیقات متمرکز معدودی، به رسوب نانوذرات روى پايه الكترود متخلخل معطوف شده است [۱۷]. تکنیک رسوب کاتالیزور نانوذره در اسکلت مادهای که قبلا تحت فرآیند سینترینگ دما بالا قرار گرفته است، آغشتهسازی یا نفوذکاری نامیده میشود [۲]. نانوذرات، با قراردادن قطرهای از محلول اکسیدی/فلزی روى الكترود متخلخل [١٨] و عمليات حرارتي متعاقب در دمایی به مراتب پایین تر از دمای لازم برای فرآیند ساخت سرامیکهای سنتی تشکیل میشوند [۲]. این راهکار مهندسی نانومقیاس، با جلب توجهات بسیاری، به عنوان مؤثرترین و کارآمدترین تکنیک در توسعه الکترودهای نانوساختار، به طریقی که با فرآیندهای دما بالا برای الکترودهای استاندارد SOFC امکانیدیر نیست، کارآیی بالا و ریزساختاری مفید و باصرفه، فراهم میسازد [۱۹]. وظيفه نانوذرات، توسعه مراكز واكنش [۲۰] (TPB بيشـتر [۲]) و/یا ارتقای فعالیت کاتالیزوری است [۲۰]. از مزایای تکنیک آغشتهسازی می توان به سادگی روش [۲۱]، حفظ مشخصه نانومتری ذرات در دمای یخت یایین، تخفیف مساله عدم تطابق انبساط حرارتي [٢]، توسعه گستره انتخاب مواد الكترود [٢١]، افزايش سينتيك واكنش سطحی الکترود با ریزساختار ظریفتر [۲۲]، ممانعت از رشد دانه فاز مادر [۱۴] و قابلیت کاربرد نانوذرات فلزات گرانبها [۲۱،۲۳]، اشاره کرد. شایان ذکر است که روش منتخب أغشتهسازي، تكنيك ارتقاء كارآيي هزينه باييني [۱۷] است که موانع کاربرد فلزات گرانبها را به دلیل بارگذاری ناچیز کاتالیست در ساختار الکترود، مرتفع می سازد [۲۱].



جستجوی منابع مطالعاتی نشان میدهد که در ده تا پانزده سال گذشته، از فلزات گرانبهای Ru ،Rd ،Pt و Pd، به عنوان افزودنی (.wt./ ۵–۱) در ساخت الکترودهای دما بالای SOFC جهت ارتقاء کارآیی آند یا کاتد و افزایش دانسیته برق، استفاده شده است [۳]. کاربرد Pt، به منزله الكتروكاتاليست معمول پيلهاى سوختى (پليمرى) دما پايين (LT-FC) [۲۴]، بدليل هزينه فوق العاده بالا [۲۵] و محدودیت تامین جهانی نسبت به Pd، محدود است [۲۶]. Ru نیز به عنوان کاتالیزور تولید هیدروژن بکار رفته است [۲۷]. اما با توجه به هدف کاربرد سوخت هیدروژن برای آند در پژوهش حاضر، در بین کاتالیزورهای فلزی، Pd، بطور منحصر بفردی، تمایل فوق العاده شدیدی به جذب تفکیکی مولکول H₂ (بدون یا با سد انرژی اکتیواسیون کم) نشان میدهد و به همین خاطر، به عنوان کاتالیست تسهیل جذب و واجذب هیدروژن بکار میرود که بخشی از هیدروژن، درون خرود کاتالیست، به صورت PdH_x (۰/۰۱۵<x<۰/۶۰۷) ذخیره می شود [۲۶]. نتایج کاربرد فلز Pd روی پایه CeO₂ برای بهبود فعالیت کاتالیزوری، حاکی است که فعالیت اکسیداسیون نسبت به CeO₂ یا هر اکسید دیگری به مراتب بسیار بالاتر است [۲۸]. نتایج آغشـتهسازی نانوذرات Pd در آنـد Ni/GDC ملحـق بـه الکترولیت YSZ در دمای کاری بالا (C° ۹۰۰-۶۵۰)، نشان میدهد که مقاومت پلاریزاسیون الکترود کاهش می یابد [۲۹] اما مساله رشد دانه و آگلومراسیون شدید نانوذرات Pd، به قوت خود باقی میماند [۳۰]. نظر به اینکے نابوذرات فلزی برای کاربردھای کاتالیزوری، واكنش پذيرى وابسته به اندازه (اندازه كوچكتر، فعاليت بیشتر) نشان مےدھنےد [۳۱]، با افزایش دما و کاھش کشش سطحی فلز [۳۲]، تمایل به سینترینگ و رشد دانه [۱۴] طی عملکرد پیل (به دلیل بالا بودن انرژی سطحی نانوفلز)، اجتنابناپذیر می شود [۲]. اگر در دمای کاری آند، نرخ تبخیر کاتالیزور فلزی بالا باشد، تبخیر نانوذرات فلزی، مساله مهمی به شمار می رود [۲۱]. شواهد تجربی، حاکی از پایداری حرارتی پایین نانوذرات فلزی نظیر Ni، Pt و Pd، در دمای C° ۸۰۰–۷۰۰ است [۱۴]. از محاسبه فشار جزئی فلز کاتالیزور Pd در محیط احیاء [۲۱]، به نظر می رسد که کاهش دمای کاری، می تواند در حفظ ابعادی

نانوذرات Pd و ممانعت از آگلومراسیون روی پایه آند Ni/GDC، نقش به سزایی داشته باشد. همچنین، در بررسی تاثیربخشی هزینه Pd مصرفی، مقدار Pd مورد نیاز برای سطح آند به مساحت ۲ مصرفی، مقدار Pd مورد نیاز میشود. اگر پیل سوختی صرفا با دانسیته برق میشود. اگر پیل میوختی صرفا با دانسیته برق مو اونس Pd به میزان ۸۰۵ دلار [۲۵]) خواهد بود. از اینرو، آغشته سازی Pd، روش اقتصادی موثری برای ارتقاء اینرو کاتالیزوری آند متداول Ni/GDC است. بدین ترتیب، در این پژوهش سعی میشود تا با هدف کاهش دمای کاری به دمای C کاری به دمای SZ بوسیله جایگزینی الکترولیت دما بالای SZZ بوسیله قرار گیرد. اکسیداسیون H مورد مطالعه قرار گیرد.

۲- فعالیتهای تجربی

پودر GDC20 (Ce_{0.8}Gd_{0.2}O₂₋₆)، از واکنش حالت جامد پودرهای Gd₂O₃ و Gd₂O₃ رهای Kojundo Chemical)، ۹۹/۹٪ ژاپن) در C° ۱۲۰۰ و ۲ ساعت تهیه شد. از روش ریخته گری نواری پایه-آلی، برای تهیه زیرلایه الکترولیت استفاده شد. سینترینگ نوارهای خام، در ℃ ۱۴۰۰ و ۵ ساعت در هوا صورت گرفت تا الکترولیت GDC20 با دانسیته بالاتر از ۹۳٪ دانسیته تئوری، به قطر ۱۵ میلیمتر و ضخامت ۴۰۰-۳۰۰~ میکرومتر بدست آید. پ_ودر کامپوزی_ت NiO/GDC20، از آس_یاب م_اهوارهای مخلوط پودرهای NiO (Kojundo Chemical)، ۷۱ ژاپن) و GDC20 (با کسر وزنی ۶/۰: ۰/۴) در اتانول، با سرعت ۵۰۰ rpm برای ۲ ساعت، در محفظه زیرکونیایی با گلولههای زیرکونیا به قطر ۱ میلیمتر تهیه شد. پیش مادہ NiO_{0.6}-GDC_{0.4} برای شکلدھی آند نیم پیل پایہ الكتروليتي LT-SOFC استفاده شد. خمير يودر كاميوزيت و محلول آلی چاپ، پس از همگنسازی، به روش چاپ تـوري روى مركـز الكتروليـت اعمـال شـد. سـينتر در °C ۱۳۵۰ به مدت ۲ ساعت در هوا، جهت نیل به آند كامپوزيت متخلخل NiO/GDC (NiO/GDC20)، به

www.SID.ir

مساحت ۵/۰ سانتیمتر مربـع و ضـخامت ۱۵~ میکرومتـر انجام شد.

از محلول آبی ۰/۱ مولار کلرید پالادیم (Merck ،PdCl₂) برای نانوساختارسازی آند Ni/GDC به روش آغشتهسازی استفاده شد. قطرهای از محلول روی سطح کامپوزیت NiO/GDC قرار داده شد. پس از نفوذ در حفرات، مازاد محلول، زدوده شد. نمونه در C° ۶۰۰ و ۱ ساعت تکلیس شد. فرآیند آغشتهسازی، برای افزایش بارگذاری، تکرار شد. میزان بارگذاری، با توزین نمونه، قبل و بعد از عملیات حرارتی آغشتهسازی، با دقت ۰/۰۱ میلی گرم تعیین شد. الکترودهای NiO/GDC با صفر، ۱، ۴ و ۸ بار آغشته سازی، به ترتیب مؤید صفر، ۰/۰۳ ۰/۱۳ و r/۲۶ mg/cm² بارگذاری (برای سهولت با نام D-4 ،D-1 ،D-0 و D-8)، انتخاب شدند. از نیم پیل پایه الکترولیت متقارن، با الگوی سه الكترودي آند (Working Electrode: WE)، الكترود كاتـد (Counter Electrode: CE) و الكتـرود مرجـع (Reference Electrode)، برای اندازه گیری امیدانس الکتروشیمیایی در شرایط مدار باز در C° ۶۰۰–۴۰۰، تحت هیدروژن مرطوب در آند و هوای آزاد در کاتد استفاده شد (شکل ۱)، قبل از شروع اندازه گیری، احیاء اکسید نیکل، بطور درجا (In-situ) در ۴۰۰ و ۱۱ انجام گرفت. کیفیت آغشتهسازی نانوذرات حاصل از اولین بارگذاری در آند، توسط میکروسکوپ نیرو اتمی (AFM) مدل (VEECO Dimension 3100+Nanoscope V7) سنجيده شـد. تصـاویر در حالـت Tapping بـا سـرعت سـوزن ۱/۹۹ μm/s و با نرخ روبش ۱/۹۹۶ Hz در اندازه روبش ۱×۱ μm² ثبت شد. برای بررسی مورفولوژی، توزیع اندازه نانوذرات و کیفیت فرآیند آغشتهسازی در ریزساختار آند، یس از احیاء (با یسوند نامگذاری R-) و بعد از تست آند (با يسوند نامگذاري AT-)، از ميكروسكوپ الكتروني روبشے مدل (Philips XL30S FEG, SEM)، ساخت کشور هلند استفاده شد. میانگین اندازه نانوذرات آغشتهسازی شده، به کمک نرمافزار Digital Micrograph (از دست کم ۱۰۰ ذره) و میزان تخلخل به کمک نرمافزار ImageJ1.45s تعيين شد. أناليز عنصري بوسيله EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) اشعه ایکس ارزیابی شد. مورفولوژی، توزيع، ترکيب شيميايی و بلورينگی

نانوذرات، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (JEM-2100F(UHR) JEOL ،HR-TEM) بے ولتے (Bright Field: BF) در حالت زمینه روشن (Field: BF) ارزیابی شد.

آمادهسازی نمونه به روش تبخیر سوسپانسیون روی فیلم فوقالعاده نازک کربن/سوراخدار ملحق به پایه مسی (Ultrathin Carbon/Holey Support on Copper Grid) انجام شد. مطالعه ترکیب شیمیایی پالادیم در آند، توسط طیفسنجی فتوالکترون (ESCALAB 220-IXL ،XPS) و فشار طیفسنجی اسعه ایکس hv=۱۲۵۳/۶ eV) MgK_α و فشار تحت پرتو اشعه ایکس hv=۱۲۵۳/۶ eV جهت نیل به اطلاعات تکمیلی ثبت شد.



شکل ۱: الگوی سه الکترودی نیم پیل پایه الکترولیت متقارن برای اندازهگیری الکتروشیمیایی.

۳- نتایج و بحث

۲-۱- ریزساختار آندهای آغشتهسازی شده

با اعمال تمامی تمهیدات لازم جهت شناسایی فازی نانوذرات حاوی پالادیم توسط تکنیک مرسوم پراش اشعه ایکس (XRD)، نتیجه حاکی از عدم کارایی تکنیک XRD متداول در بررسی فرآیند آغشتهسازی نمونهها است، این موضوع، به محتوی بسیار ناچیز نانوذرات بارگذاری شده موضوع، به محتوی بسیار ناچیز نانوذرات بارگذاری شده روی پایههای آند، به عنوان مثال حدود ۲۰۱۵٪ در نمونه D-8 با بیشترین بارگذاری، مرتبط است. از اینرو، شناسایی ترکیب نانوذرات آغشتهسازی شده در مراحل این شناسایی ترکیب نانوذرات آغشتهسازی شده در مراحل این و نیز XPS ارائه می شود. بررسی XPS طیف 30 Pd کامپوزیت NiO/GDC پس از اتمام فرآیند آغشتهسازی در نمونه 8-D (شکل ۲)، دو پیک متقارن ۲۴۱/۴ و ۲۳۶/۱ الکترون ولت را نشان می دهد که در توافق بسیار مناسبی با پیکهای مشخصه 3/3d2 Pd (۲۴۲/۲ الکترون ولت) و PdO با پیکهای مشخصه 2/3d3 Pd



(قبل از احياء) حاصل مي شود.

برگرفته از بانک اطلاعاتی XPS موسسه ملی استانداردها و تکنولوژی [۳۳] است. لازم بذکر است علیرغم مطالعاتی مبسوط، راجع به مشکل خروج کلرید از سطح کاتالیست پس از آغشتهسازی با ²[PdCl₄] (یعنی PdCl در HCl) (۳۴] که مسبب تاثیر منفی بر فعالیت و گزینش پذیری کاتالیست می شود [۳۵]، پیک کلر باقیمانده از محلول پیش ماده کلرید پالادیم روی سطح در پایان عملیات آغشتهسازی (شکل ۲) دیده نمی شود. به نظر می رسد که شناسایی سیستم آنالیزی XPS [۳۳] بوده است. از این رو، شراساس موقعیت پیکها [۳۳] در شکل ۲ و حالت پایدار ترمودینامیکی اکسید پالادیم در دماهای C^o ۸۸۰–۲۰۰ (۳۷]، می توان گفت که PdO، تنها ترکیب حاوی پالادیم



شکل ۲: طیف Pd 3d کامپوزیت D-8 پس از اتمام عملیات آغشتهسازی.

از آنجا که تکنیکهای میکروسکوپ پروب روبشی (Scanning Probe Microscopy: SPM)، رویکرد خاصی را برای بازبینی سطح الکترود SOFC با قدرت تفکیک نانومتری مهیا میکنند [۳۸] و AFM هم در زیرمجموعه این تکنیکها، در زمانیکه میکروسکوپ الکترونی، طرح تجسمی یا تصویری دو بعدی از نمونه فراهم مینماید، یک پروفیل سه بعدی واقعی از سطح آند را به نمایش در میآورد [۳۹]، بررسی AFM آند Ni/GDC پس از یکبار آغشته سازی (R-1-D) به منظور مطالعه کیفیت توزیع نانوذرات آغشته سازی شده و اندازه دانه، بطور نمونه انجام شد که نتیجه آن در شکل ۳ ارائه شده است. شکل ۳۵، ارتفاع (Height) یا نقشه نگاری (Topography) دو بعدی و شکل ۳۵، دامنه (امنه (میانا انجراف/اختلاف ارتفاع و شکل ۳۵، دامنه (Amplitude) یا انحراف/اختلاف ارتفاع

در حالت تصویر آند است. تصویر دامنه، با نمایش کیفیت انحراف سوزن در مواجهه با نقشه نمونه در بعد Z، معادل با نقشهای از شیب نمونه است و اغلب اوقات، شکل نمونه را به سهولت بیشتری بویژه در لبهها، ذرات و حفرات نشان میدهد. نتایج AFM نشانگر توزیع مجزای نانوذرات آغشتهسازی شده در اندازه ۲۸-۴ نانومتر روی تمامی سطح پایه آند میکروساختار Ni/GDC با میانگین اندازه ذرات حدود ۵/۵-۲/۵ میکرومتر است. مناطق تیره در میکروساختار پایه آند، حفرههای ۲/۵-۱/۵ میکرومتری بجای مانده از سوختن محلول آلی چاپ توری را نشان میدهد، این حفرات برای تامین پیوسته سوخت هیدروژن و خروج آب از مواضع واکنش آند طی عملکرد پیل مفید است.



شكل ٣: تصوير AFM آند a ،D-1-R) ارتفاع و b) دامنه.







(b)



شکل ۴: تصویر SEM آندهای: D-0-R (a. D-8-R (d و D-4-R (c .D-1-R (b.

عمل احیاء NiO به Ni در هیدروژن، موجب انقباض حجمی حدود ۴۰٪ [۴۰،۴۱] و بجای ماندن نانوتخلخل می شود. این واکنش خودکات الیزوری، در سطح مشترک NiO/GDC شروع می شود و به سمت مرکز دانه های NiO پیش می رود [۴۲]. شکل ۴، تصویر SEM کامپوزیت های بدون/با آغشتهسازی را پس از احیاء در H₂ جهت تشکیل آند سرمت Ni/GDC (با نماد R-)، در بزرگنمایی یکسان جهت مقایسه بصری نشان میدهد. در شکل ۴a، فضاهای خالی حول و درون ذرات که در اثر احیاء هیدروژنی NiO به Ni ایجاد شدهاند، به وضوح دیده می شوند. میانگین اندازه ذرات در آند سرمت پایه Ni/GDC یس از احیاء (D-0-R)، حـدود ۳۰۰ نـانومتر و میرزان تخلخـل آن ۴۳ درصد است. عدم رؤیت سطوح تمیز ذرات آند سرمت پایه (شکل ۴a) در توالی فرآیند آغشتهسازی در شکلهای b-d، مؤيد پوشش يكنواخت سطوح توسط نانوذرات آغشتهسازی با مورفولوژی کروی یا شبه کروی است. میانگین اندازه نانوذرات آغشتهسازی شده روی آندهای D-4-R ،D-1-R و D-8-R به ترتيب ۱۵، ۳۰ و ۲۷ نانومتر است. گستره توزیع اندازه نانوذرات در بارگذاری کم، باریک و در بارگذاری بالاتر، پهن است. شیوه نانوساختارسازی در بارگذاری کم، به صورت توزیع مجزای نانوذرات است (شکل ۴b) که این امر به زاویه تماس بالای سطح و ضعف ترشوندگی [۴۳] نسبت داده می شود. با افزایش بارگذاری، تجمع و افزایش اندازه نانوذرات (شکل ۴۵) منجر به افزایش ناهمواری سطحی می شود. با پوشش فزاینده سطح، ناهمواری سطحی کاهش [۴۴] و ترشوندگی سطح، بهبود می یابد [۴۳] بطوریکه پس از هشت مرتبه بار گذاری (شکل ۴d)، به دلیل فراوانی ذرات، نانوشبکه پیوستهای از نانوذرات روی تمامی سطح آند احداث میشود، این درحالی است که میزان تخلخل الزامی آند، تغییر چندانی نمی کند. آنالیز EDS (موضع علامت گذاری شده در نانوشبکه) آنـد D-8-R در شـکل ۵، حضـور پـالادیم را در تركيب نانوذرات حاصل از احياء تاييد مى نمايد. لازم به ذکر است که به علت محدودیت قدرت شناسایی EDS، تنها در آند D-8-R ردیابی حضور ترکیب پالادیمی میسـر است.





شــکل ۶، تصـویر TEM-BF آنـد D-1-R را بطـور نمونـه ارائه مینماید. در تصویرسازی TEM در بزرگنمایی پایین مانند شکلهای ۶۵-b، بدلیل مکانیزم تباین پراشی (Diffraction Contrast)، نانوذرات حاوى يالاديم روى سطح دانههای آند Ni/GDC با توزیعی یکنواخت، قابل مشاهده است. مورفولوژی نانوذرات، مشابه تصاویر SEM، بصورت کروی یا شبه کروی است. مقدار میانگین اندازه نانوذرات در بررسی بیش از ۱۰۰ نانوذره، به عدد ۱۴/۴ نانومتر می رسد که تایید کننده میانگین اندازه نانوذرات ۱۵) SEM (۱۵ نـانومتر) است. در شکل ۶۵، تخلخهای ریزساختار، به صورت مناطق مشخص شده و در شکل ۶b هـم مورفولـوژی نـانوذرات روی آگلـومرهای از ذرات ریزساختار آند Ni/GDC به وضوح دیده می شود. به دلیل تباین پراشی و فازی (Phase Contrast)، میتوان ارزیابی مناسبی از توزیع دانههای متخلخل Ni (با کنتراست تیرهتر) و دانههای غیرمتخلخل GDC (با کنتراست روشن تر) در ریز ساختار، همانگونه که در شکل ۶b نشان داده شـده اسـت، دارد. در حیطـه HR-TEM، بـه کمـک مکانیزم تباین فازی (Phase Contrast)، می توان به قدرت تفکیک مناسبی (تا حدود ۰/۲ nm) جهت مطالعه جزئیات تصویر و شناسایی شبکه بلوری دست یافت. بررسی HR-TEM نانوذرات در شکل ۶c با این رویکرد (به عنوان مثال یکی از نانوذرات در شکل ۶b مشخص شده است)، نشان میدهد که هر نانوذره با مورفولوژی شبه کروی، متشکل از تعداد زیادی نانوذره متبلور کوچکتر است که در راستای ترجیهی خاصی رشد یافته است. همانگونه که در شکل ۶c برچسب گذاری شده است، فواصل شبکهای در

این نانوذرات (Pd⁰)، مشخصه ویژه صفحات {111} پالادیم فلزی (Pd⁰) با شبکه بلوری مکعبی مرکز سطحی (Full Face Centered Cubic: FCC) است. شایان ذکر است که صفحه (111) در شبکه FCC، به عنوان صفحهای پایدار با تراکم اتمی بالا محسوب می شود.

تصویر Fast Fourier Transform) FFT) یکی از نانوذرات مشخص شده در شکل ۶c نیز، مؤید انعکاس های Pd⁰ در محور منطقه <011> شبکه FCC است (شکل ۶۵). با استفادہ از پراش نگارہ (Diffractogram) شکل ۶۵، مي توان انعكاس هاي صفحات {111} و {200} متعلق به شبکه FCC پالادیم فلزی را همانطور که در شکل مشخص شده است، اندیس گذاری کرد. با توجه به نتایج فوق می توان گفت که ترکیب توده (bulk) نانوذرات حاوی پالادیم حاصل از عمل احیاء هیدروژنی، بطور مطلق Pd⁰ فلزى است. بررسى تركيب سطحى نانوشبكه أغشتهسازى شده پالادیمی در آند سرمت D-8-R توسط XPS (شکل ۷) در قیاس با شکل ۲، حاکی از شکل شبه متقارن پیکها و تغییر مکان طیف Pd 3d به سمت انرژی پیوندی پایین تر است. بعلاوه، اثر محیط هیدروژن، منجر به کاهش قابل ملاحظه شدت پیک Pd 3d می شود به گونهای که احتمالا به دلیل مقدار بسیار ناچیز PdO در طیف و مستور شدگی (Screening) شدید توسط تجمع یالادیمهای فلزی [۳۷]، عملا هیچ ترکیب اکسیدی تشخیص داده نمی شود. لازم بذكر است وجود نوسان ها روى حالت 2d3/2 Pd (۳۴۰/۰۳ و ۳۴۰/۴۳ الکترون ولت) را نمی توان به دلیل فقدان ظهور شانه روی سمت چـپ/راسـت حالـت اصلی Pd 3d5/2، به پیک خاصی نسبت داد. در نتیجه، انرژی پیوندی حدود ۳۴۰/۳۰ الکترون ولت و نیز ۳۳۵/۰۳ الكترون ولت، به ترتيب به حالت 3d3/2 (۴۰/۴) Pd الكترون ولت) و 3d5/2 Pd (۱) ۳۳۵/۱ الكترون ولت) مشخصه ترکیب Pd⁰ فلزی [۳۳]، تخصیص داده مـیشـود. بنابراین، بر اساس نتایج بررسی نانوذرات پالادیمی در حجم (توسط TEM) و در سطح (توسط XPS)، عمل احیاء یک ساعته در C° ۶۰۰ موجب احیاء کامل نانوذرات PdO به Pd⁰ فلزی میشود در حالیکه در عمـل احیـاء در ۷۰۰ درجه سانتیگراد، گزارشی از احیاء ناقص PdO (به ميزان قابل توجه ٢٧٪ PdO) بدليل نقش تاخير انداز ذرات







HR-TEM آند TEM آند (c .D-1-R آگلومرهای از آند (c .D-1-R) تصویر (c .d-1-R) تصویر (c .d-1-R) تصویر (c .d-1-R) نانوذره مشخص شده در شکل d و (d .d-1-R) نانوذره مشخص شده در شکل c .d-1-R)

نیکل [۳۰]، به چشم میخورد. شکل ۸، تصویر SEM ریزساختار آندهای Ni/GDC را پس از حدود هشت ساعت قرارگیری در معرض تست امپدانس الکتروشیمیایی در دماهای C° ۶۰۰-۴۰۰ (با نماد AT) در بزرگنمایی مشابه شکل ۴ جهت مقایسه نشان میدهد.



تخلخل آند پایه D-0-AT، با افزایش جزیی نسبت به قبل از تست (۸۵ درصد)، به ۴۴/۵ درصد میرسد (شکل ۸۵)،





شكل ٨: تصاوير SEM آندهای: D-4-AT (c ،D-1-AT (b ،D-0-AT (a و D-4-AT (c

(شکل ۸b)، به دلیل زاویه تماس بالای سطوح [۴۳] (ترشوندگی کم)، تمایل ذرات به تجمع و آگلومرهسازی، زیاد است اما با افزایش بارگذاری، روند معکوسی (حتی با کاهش میانگین اندازه ذرات) پدیدار می شود (شکل ۸۸). به نظر می رسد فشار جزئی کاتالیست Pd در محیط H₂، عامل کلیدی برای پایداری طولانی مدت و تمایل کمتر نانوذرات به آگلومرهسازی باشد [۲۱]. دادههای ترمودینامیکی در محیط H₂ نشان میدهد که فشار جزئی فلـز Pd در دماهـای تسـت C° ۶۰۰-۴۰۰، در محـدوده Pa ا^{۱۰-۱۰}-۱۰ تغییر مییابد [۴۸] که به مراتب پایینتر از Pa ^{۵۰}–۱۰^{–۱۰} مربوط به فشار جزئی فلـز Pd [۴۸] در دماهای کاری SOFC -۹۵۰ [۳۰] در مطالعه SOFC دما بالا است. به همین دلیل هم، تبخیر Pd در دمای کاری بالاتر SOFC، امكان پایداری دراز مدت نانوذرات Pd را سلب مینمود و منجر به آگلومرههای بزرگی حتی تا ۱۰۰ نانومتر می شد [۳۰]، در حالیکه در کار حاضر، حداکثر اندازه آگلومرهها به کمتر از نصف این مقدار، یعنی به ۴۰ نانومتر می رسد. شکل ۹، HR-SEM سطح شکست آند

D-8-AT را به همـراه آنـالیز پروفیـل پوشـش سـطحی در راستای خطوط مشخص شده A تا E نشان میدهد.



شکل ۹: تصویر HR-SEM آند D-8-AT با پروفیل پوشش روی: A,B) دانههای GDC، C,D) مقطع – شکست دانه GDC و E) آگلومرههای Ni.

پروفیل خطهای A و B، پوشش نانوذرات آغشتهسازی شده روی دانههای GDC، پروفیل خطهای C و D، پوشش روی مقطع شکست دانههای GDC و پروفیل خط E، پوشش نانوذرات آغشتهسازی شده روی آگلومرههای Ni است. مقایسه پروفیل خطوط A، B و C، نشان میدهد که پوشش نانوذرات Pd روی Ni، از آگلومرههای بزرگتری

تشکیل شده است. در حالیکه پوشش ریزتری از نانوذرات بدون یا با آگلومرهسازی کمتر، روی سطوح ذرات GDC دیده میشود. مشاهدات بر این نکته تاکید دارد که بهم پیوستگی و رشد نانوذرات (نانوآگلومرهها) در آند سرمت Ni/GDC، بیشتر روی نواحی متخلخل Ni صورت گرفته است؛ این امر به سهولت ترشوندگی نانوذرات Pd فلزی روی Ni نسبت داده میشود. شکل ۱۰، XPS طیف Bd Dd آند D-8-AT را با پهنشدگی طیف نشان میدهد.



پس از عملیات تفکیکپذیری (Deconvolution)، پیک بزرگی در سمت انرژی پایین مشاهده میشود که مؤید کربن (به احتمال زیاد ناشی از چسب کربن ملحق به نمونه) است. طیف XPS شکل ۱۰، می تواند به دو زوج (Doublet) اصلی Dd 3d با انرژی پیوندی 2/Doublet) شامل ١/٣٣٥ الكترون ولت و ٣٣٩/٧٧ الكترون ولت، تجزیه شود که به ترتیب مربوط به حالت پالادیم Pd⁰ فلزى (به احتمال كمتر، زوج اكسايش-كاهش PdO_x/Pd) و PdO [٣٣] است. زيرا زوج Pd اكسايش-كاهش PdO_x/Pd، با انرژی پیوندی ۳۳۵/۱ الکترون ولت (Pd 3d5/2) و ۴۰/۴۰ الکترون ولت (Pd 3d3/2)، بیشتر در اتمسفرهای اکسیژنی گزارش شده است تا در محیط هیدروژن [۳۳]. محاسبه مساحت سطح زیر پیک نشان می دهد که Pd^0 فلزی، سهم ۵۵/۰۳ درصدی و Pd^0 ، سهم ۴۴/۹۷ درصدی از طیف Pd 3d را به خبود اختصاص مىدهد. بنابراين، آناليز سطحى نانوساختار أغشتهسازى شده پس از تست امپدانس تا مقیاس ۱۲ نانومتر مشخص میکند که حدود ۴۵ درصد از نانوشبکه Pd⁰ فلزی، به PdO تبدیل شده است. از آنجاییکه کاتالیست Pd⁰ فلـزی، از طريق مكانيزم Spill-Over، در جـذب هيـدروژن (بـه

www.sID.ir

صورت PdH»)، شرکت میکند [۲۶]، حضور Pd⁰ فلزی در نانوشبکه آغشته سازی شده، مؤید انتقال گونه فعال H است. ظهور PdO هم در محیط احیایی آند، شاهدی مبنی بر نقش به سزای پالادیم در تسهیل فرآیند دیفوزیون اکسیژن و انتقال یونهای ⁻²O است. بدین ترتیب، بر اساس مطالعات ریز ساختاری فوق می توان استنتاج نمود که نانوذرات Pd آغشته سازی شده روی آند Ni/GDC برای واکنش اکسیداسیون H تحت عملکرد SOFC بنه در واکنش در انتقال گونه فعال H شرکت میکنند، بلکه در انتقال یونهای ⁻²O نیز نقش به سزایی دارند و این تحقیق، خود شاهدی برای تایید Spill-Over است.

۲-۳- کارایی آندهای آغشتهسازی شده

مقاومت پلاریزاسیون آندی، R_a، معیاری از کارایی آند است که از دادههای امپدانس الکتروشیمیایی حاصل می شود. شكل ۱۱a-d، به منظور مقايسه اجمالي، رسم نايكوئيست (Nyquist) رفتار امپدانس آندهای Ni/GDC بدون/یا أغشتهسازى را در نيم پيل پايه الكتروليت براى اکسیداسیون H₂ در دمای C۰۰ [°]C نشان میدهـد. مقـدار R_a، از تفاضل مقادیر تقاطع فرکانس پایین و بالای طیف امپدانس با محور حقیقی تعیین می شود. مقدار Ra، برای آندهای D-4 ،D-1 ،D-0 و D-4 به ترتیب، ۳۷/۹۶ Ω.cm²، ، مى باشىند. $^{\prime}$ $^{\prime}$ افزایش R_a پس از یکبار آغشتهسازی (در قیاس شکلهای ۱۱a-b)، به توزیع مجزای نانوذرات پالادیم روی ریزساختار آند و رشد دانه نسبی نانوذرات طبی تست پیل (از ۱۵ نانومتر به ۱۹ نانومتر) مبتنی بر نتایج ریزساختاری ارائه شده در مبحث ۳-۱، نسبت داده می شود. مقدار R_a، بـا افزایش بارگذاری کاهش می یابد زیرا روند رشد دانه نانوذرات متوقف و حتی معکوس می شود، بطور مثال، در آند سرمت D-4 (شکل ۱۱۵). کاهش حدود ۶۷٪ R_a نسبت به آند بدون آغشتهسازی (شکل ۱۱۵) دیده می شود. این در حالی است که میانگین اندازه نانوذرات در طول تست آند از ۳۰ نانومتر به ۲۷ نانومتر کاهش می یابد. مطابق شـکل ۱۱۵، با هشـت بار آغشـتهسازی پالادیم، کاهش تقریبا ۱۰۰٪ در R_a بدلیل کاهش اندازه نانوذرات از



۲۷ نانومتر به ۲۰/۵ نانومتر طی تست آند، دیده می شود. نظر به اینکه حفظ مشخصه نانومتری نانوذرات، تاثیر قابل ملاحظهای بر طول TPB و در نتیجه نرخ واکنش اکسیداسیون سوخت (در اینجا هیدروژن) دارد، بنابراین با رهآورد این تحقیق، میتوان به تاثیر شایان توجه احداث نانوسازه پالادیمی به روش آغشتهسازی روی ساختار میکرونی آند متداول Ni/GDC و ارتقاء کارایی آند Mi/GDC برای کاربرد LT-SOFC پی برد.

۴- نتیجهگیری

به کمک مطالعات ریزساختاری، تاثیر نانوساختارسازی Pd به روش آغشتهسازی، بر کارآیی آند Ni/GDC برای واکنش اکسیداسیون H₂ در دمای LT-SOFC به تفصیل بررسی شد. در بارگذاری کم، پراکندگی مجزای نانوذرات Pd همگام با رشد دانه، منجر به افزایش مقاومت پلاریزاسیون آندی شد. با ادامه بارگذاری Pd تا نیل به نانوساختار پیوستهای روی تمامی سطح آند، به دلیل کاهش اندازه نانوذرات، مقاومت پلاریزاسیون آندی، بطور قابل توجهی (نزدیک به ۱۰۰ درصد) کاهش یافت. بررسیها نشان داد که شبکهای از نانوذرات Pd و Pd

روی سطح آند Ni/GDC، مسئول انتقال گونـههای فعال (Spill-Over) هیـدروژن و اکسیژن تحـت عملکـرد LT-SOFC و منشأ ارتقاء چشمگیر کارآیی آند است.

سپاسگزاری

بخشی از این تحقیق، تحت حمایت مالی POSTECH مسیخشی از این تحقیق، تحت حمایت مالی S.H. Oh مسئول انجام شد. بدینوسیله نویسندگان، از S.H. Oh مسئول آزمایشگاه TEM در آزمایشگاه TEM و اعضای آزمایشگاه S.J. Won مدیر اسبق آزمایشگاه XPS و اعضای آزمایشگاه ECERA به لحاظ همکاری فراوان و از علی احسانی، به دلیل بحثهای مفید، کمال تشکر را دارند.

مراجع

- A.J. Moulson, J.M. Herbert, "*Electroceramics: Materials, Properties, Applications*", Wiley and Sons Ltd, England, 2003.
 Z. Jiang, C. Xia, F. Chen, *Electrochimica Acta*, 55, 2010, 3595.
- [3] S.P. Jiang, S.H. Chan, Journal of Materials Science, 39, 2004, 4405.
- [4] J. Larminie, A. Dicks, "*Fuel Cell Systems Explained*", Wiley and Sons Ltd, England, 2003.
- [5] F.Y. Wang, S. Chen, Q. Wang, S. Yu, S. Cheng, *Catalysis Today*, **97**, 2004, 189.
- [6] C. Sun, U. Stimming, Journal of Power Sources, 171, 2007, 247.



۹١

[29] S.P. Jiang, L. Zhang, H. He, *ECS Transactions*, **25**, 2009, 2067.

[30] A. Babaei, S.P. Jiang, J. Li, *Journal of the Electrochemical Society*, **156**, 2009, B1022.

[31] M. Peruffo, P. Contreras-Carballada, P. Bertoncello, R.M. Williams, L.D. Cola, R.J. Forster, P.R. Unwin, 214th Meeting of

ECS-Honolulu, Hawaii, October 2008.[32] C.H. Lupis, "Chemical Thermodynamics of Materials", Elsevier Science publishing Co., New York, 1983.

[33] National Institute of Standards and Technology, U.S. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database XPS, NIST Standard Reference Database 20, version 4.1, 2012, Available from: http://srdata.nist.gov/xps/selEnergyType.aspx.

[34] P.A. Simonov, S.Y. Troitskii, V.A. Likholobov, *Kinetics* and Catalysis, **41**, 2000, 255.

[35] T. Lear, R. Marshall, J.A. Lopez-Sanchez, S.D. Jackson, T.M. Klapotke, M. Baumer, G. Rupprechter, H.J. Freund, D. Lennon, *Journal of Chemical Phylos*, **123**, 2005, 174706.

[36] H.F. Wang, W.E. Kaden, R. Dowler, M. Sterrer, H.J.
Freund, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14, 2012, 11525.
[37] E.M. Slavinskaya, O.A. Stonkus, R.V. Gulyaev, A.S.
Ivanova, V.I. Zaikovski, P.A. Kuznetsov, A.I. Boronin, *Applied*

Catalysis A: General, **401**, 2011, 83. [38] K.S. Blinn, X. Li, M. Liu, L.A. Bottomley, M. Liu,

[38] K.S. Blinn, X. Li, M. Liu, L.A. Bottomley, M. Liu, *Journal of Visualized Experiments*, **67**, 2012, e50161.

[39] C. Guizard, A. Princivalle, *Catalysis Today*, **146**, 2009, 367.

[40] A. Faes, A. Hessler-Wyser, A. Zryd, J.V. Herle, *Membranes*, 2, 2012, 585.

[41] P.R. Shearing, R.S. Bradley, J. Gelb, F. Tariq, P.J. Withers, N.P. Brandon, *Solid State Ionics*, **216**, 2012, 69.

[42] A. Faes, Q. Jeangros, J.B. Wagner, T.W. Hansen, J. Van Herle, A. Briss, R. Dunin-Borkowski, A. Hessler-Wyser, *ECS Transactions*, **25**, 2009, 1985.

[43] L. Dong, T. Nypelo, M. Osterberg, J. Laine, M. Alava, Langmuir, 26, 2010, 14563.

[44] S. Hasda, B.S. Thesis, National Institute of Technology Rourkela, Rourkela, 2011.

[45] T.A. Utigard, M. Wu, G. Plascencia, T. Marin, *Chemical Engineering Science*, **60**, 2005, 2061.

[46] D.K. Niakolas, M. Athanasiou, S.G. Neophytides, S. Bebelis, *ECS Transaction*, **35**, 2011, 1329.

[47] V. Sharma, Q. Liu, R. Sharma, P.A. Crozier, *Microscopy* and *Microanalysis*, **18**, 2012, 1128.

[48] I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1995.

[7] J.W. Fergus, Solid State Ionics, 177, 2006, 1529.

[8] A. Boden, J. Di, C. Lagergren, G. Lindbergh, C.Y. Wang, *Journal of Power Sources*, **172**, 2007, 520.

[9] R.J. Gorte, J.M. Vohs, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **14**, 2009, 236.

[10] W.Z. Zhu, S.C. Deevi, *Materials Science and Engineering* A, **362**, 2003, 228.

[11] Y. Ji, J. Liu, T. He, J. Wang, W. Su, *Journal of Alloys and Compounds*, **389**, 2005, 317.

[12] T.S. Zhang, J. Ma, H.T. Huang, P. Hing, Z.T. Xia, S.H. Chan, J.A. Kilner, *Solid State Sciences*, **5**, 2003, 1505.

[13] N.P. Brandon, D.J. Brett, *Philasophical Transactions of the Royal Society A*, **364**, 2006, 147.

[14] S.P. Jiang, *Materials Science and Engineering A*, **418**, 2006, 199.

[15] J.B. Wang, J.C. Jang, T.J. Huang, *Journal of Power Sources*, **122**, 2003, 122.

[16] C. Fu, S.H. Chan, Q. Liu, X. Ge, G. Pasciak, *International Journal of Hydrogen Energy*, **35**, 2010, 301.

[17] C. Timurkutluk, B. Timurkutluk, B. Ibrahimoglu, M.D.

Mat, I. Pamuk, Y. Kaplan, *ECS Transactions*, 25, 2009, 559.
[18] B. Timurkutluk, C. Timurkutluk, M.D. Mat, *International Journal of Energy Research*, 35, 2011, 1048.

[19] S.P. Jiang, International Journal of Hydrogen Energy, 37, 2012, 449.

[20] Z. Liu, D. Ding, B. Liu, W. Guo, W. Wang, C. Xia, Journal of Power Sources, 196, 2011, 8561.

[21] H. Kurokawa, L. Yang, C.P. Jacobson, L.C. De Jonghe, S.J. Visco, *Journal of Power Sources*, **164**, 2007, 510.

[22] U. (Balu) Balachandran, S. -J. Song, C. Y. Park, T. H. Lee, S. E. Dorris, "Hydrogen Production by NG and Renewable Liquids Reforming using Dense Ceramic Membranes", in "Bio-Derived Liquids to Hydrogen Distributed Reforming Working Group (BILIWG), Hydrogen Separation and Purification Working Group (PURIWG) & Hydrogen Production Technical Team Research Review", DOE Hydrogen Program, FY 2007 Annual Progress Report, November 6-7, 2007, 48.

[23] S.P. Jiang, S. Zhang, Y.D. Zhen, A.P. Koh, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **7**, 2004, A282.

[24] E. Antolini, *Energy and Environmental Sci.*, 2, 2009, 915.
[25] U.S. Geological Survey, "*Mineral commodity summaries*" Reston, Virginia, 2011,

[26] B.D. Adams, A. Chen, *Materials Today*, **14**, 2011, 282.

[27] S.K. Ryi, A. Li, C.J. Lim, J.R. Grace, International Journal of Hydrogen Energy, **36**, 2011, 9335.

[28] R.J. Gorte, J.M. Vohs, Solid State Ionics, 175, 2004, 1.

