

نانوساختار سازی آند Ni/GDC برای پیل سوختی اکسید جامد دما پایین (LT-SOFC) بوسیله آغشته سازی پالادیم

فاطمه سادات ترک نیک^{۱*}، امیر مقصودی پور^۱، منصور کیانپور راد^۱ و کیونگ من چویی^۲

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، پوهانگ

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۲/۰۳/۰۴، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۲/۰۴/۰۶، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۲/۰۴/۱۲

چکیده

به منظور مطالعه نقش فرآیند نانوساختار سازی بر کارایی آند سرامت Ni/GDC برای پیل سوختی اکسید جامد دما پایین (LT-SOFC)، ریزساختار آند $\text{NiO/Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (NiO/GDC20) بوسیله محلول کلرید پالادیم، آغشته سازی شد. تاثیر آغشته سازی Pd بر کارایی آندی، با استفاده از آنالیز طیف بینی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)، به کمک پیل پایه-الکترولیتی Ni-GDC/GDC/Pt در دمای $400-600^\circ\text{C}$ ، مورد بررسی قرار گرفت. ارتقاء ریزساختاری طی فرآیند آغشته سازی نیز به کمک تکنیک های AFM، SEM، TEM و XPS بررسی شد. نتایج حاکی از تاثیر بخشی شاخص نانوذرات پالادیم آغشته سازی شده بر کاهش مقاومت پلاریزاسیون آندی داشت. در این تحقیق نشان داده می شود که فرآیند اصلاح نانوساختاری، با احداث نانوشبکه ای از پالادیم روی ریزساختار آند سرامت Ni/GDC، کارایی آند LT-SOFC را بطور قابل ملاحظه ای بهبود می بخشد.

واژه های کلیدی: پیل سوختی اکسید جامد دما پایین، Ni/GDC، آغشته سازی، نانوذرات پالادیم، کارایی آند.

۱- مقدمه

الکتروسیسته تبدیل می کند [۳]. به دلیل راندمان بالا، نشر کم محصولات جنبی، ابعاد کوچک، بی صدایی نسبت به موتورهای احتراقی [۴]، سهولت کاربرد و دوام الکترولیت جامد (نسبت به مایع) و تنوع سوخت های 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 یون های اکسیژن (O^{2-}) واکنش می دهد (احیاء O_2 به O^{2-} ، در سطح مشترک الکترولیت/کاتد)، با دیفوزیون O^{2-} از طریق الکترولیت به آند [۶] و واکنش با سوخت، CO_2 و H_2O تشکیل می شود [۱]. آند SOFC، به عنوان محل واکنش

با کاهش منابع انرژی و افزایش آلاینده های زیست محیطی، نیل به فناوری های 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)، وسیله ای است که با تغذیه پیوسته واکنشگرها (O_2 و H_2) [۱]، در دمای بالا با کارایی موثر [۲]، انرژی شیمیایی سوخت گازی (H_2 یا گاز طبیعی) را از طریق فرآیند الکتروشیمیایی، به

* عهده دار مکاتبات: فاطمه سادات ترک نیک

نشانی: کرج، مشکین دشت، پژوهشگاه مواد و انرژی

تلفن: ۰۲۶۳-۶۲۸۰۰۴۰، دورنگار: ۰۲۶۳-۶۲۸۰۰۴۰، پست الکترونیکی: fstorknik@gmail.com

می‌شود [۱۴]. بر اساس تئوری، الکتروکاتالیست، ریزساختاری ایده‌آل با فعالیت الکتروکاتالیستی و طول TPB بالاست که بواسطه نیاز به استحکام مکانیکی کافی و پایداری در دمای بالا، مناسب به نظر نمی‌رسد، بنابراین، احداث یک نانسازه روی اسکلت میکروساختار، به نظر دارای استحکام بیشتر می‌آید [۲]. از این‌رو، اتصال نانوذرات به ساختار میکرونی آیندهای متداول، با حفظ پایداری مکانیکی آند اولیه، منجر به افزایش فعالیت الکتروکاتالیستی آند خواهد شد. اگر چه مطالعات بسیاری راجع به ارتقاء الکترودها بوسیله بهینه‌سازی میکروساختار انجام شده است، لیکن تحقیقات متمرکز معدودی، به رسوب نانوذرات روی پایه الکتروکاتالیست متخلخل معطوف شده است [۱۷]. تکنیک رسوب کاتالیزور نانوذره در اسکلت ماده‌ای که قبلاً تحت فرآیند سینترینگ دما بالا قرار گرفته است، آغشته‌سازی یا نفوذکاری نامیده می‌شود [۲]. نانوذرات، با قراردادن قطره‌ای از محلول اکسیدی/فلزی روی الکتروکاتالیست متخلخل [۱۸] و عملیات حرارتی متعاقب در دمایی به مراتب پایین‌تر 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 امکان‌پذیر نیست، کارایی بالا و ریزساختاری مفید و باصرفه، فراهم می‌سازد [۱۹]. وظیفه نانوذرات، توسعه مراکز واکنش [۲۰] (TPB) بیشتر [۲] و/یا ارتقای فعالیت کاتالیستی است [۲۰]. از مزایای تکنیک آغشته‌سازی می‌توان به سادگی روش [۲۱]، حفظ مشخصه نانومتری ذرات در دمای پخت پایین، تخفیف مساله عدم تطابق انبساط حرارتی [۲]، توسعه گستره انتخاب مواد الکتروکاتالیست [۲۱]، افزایش سینتیک واکنش سطحی الکتروکاتالیست 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 آغشته‌سازی، تکنیک ارتقاء کارایی هزینه پایینی [۱۷] است که موانع کاربرد فلزات گرانبها را به دلیل بارگذاری ناچیز کاتالیست در ساختار الکتروکاتالیست، مرتفع می‌سازد [۲۱].

الکتروشیمیایی سوخت (مثل H_2) محسوب می‌شود [۱] که خواص کاتالیستی آن برای واکنش اکسیداسیون H_2 ، به لحاظ نقش ریزساختار آند در انتقال O^{2-} از الکتروکاتالیست به انتقال e^- از مواضع واکنش الکتروکاتالیست/آند به اتصال میانی، حائز اهمیت است. آند، ضمن تخلخل کافی برای انتقال مؤثر گاز و فرآورده‌های جانبی (مثل بخار آب) به سمت یا از سوی مواضع الکتروشیمیایی سطحی [۶]، باید هدایت الکترونی خوب و مساحت سطح ویژه بالایی داشته باشد [۱]. در راستای توسعه پیل سوختی اکسید جامد (SOFC) با هدف کاهش دمای کاری [۷] به دماهای پایین $400-600^\circ C$ (Low Temperature-SOFC) [۸]، جهت جبران افت کارایی SOFC، از الکتروکاتالیست نازک و چگال [۹، ۱۰] و جایگزینی YSZ (Yttria Stabilized Zirconia) [۱۱، ۱۲، ۱۳]، با ماده‌ای با هدایت یونی بالاتر نظیر سریا-دوپ شده [۱۳، ۱۴، ۱۵]، استفاده می‌شود. بدین ترتیب، با مطرح شدن تلفات پلاریزاسیون الکترودها [۱۴، ۱۵]، نیاز به اصلاح الکترودهای متداول جهت نیل به فعالیت الکتروکاتالیستی بالا [۹] و مقاومت پلاریزاسیون پایین در دمای LT-SOFC، به عنوان ضرورت تلقی می‌شود. با افزایش نرخ تامین O^{2-} از کاتد (ارتقاء کاتد) و آزادسازی O^{2-} الکتروکاتالیست در آند، ماهیت الکتروکاتالیستی ریزساختار آیندهای متداول نیکل/سریا دوپ شده با گادولینیم (Ni/GDC) برای LT-SOFC، بیش از پیش حائز اهمیت می‌شود [۱۵]. با توجه به وقوع واکنش الکتروشیمیایی در مواضع تلاقی سه فاز هادی O^{2-} ، e^- و گاز، یا مرز سه فازی (Triple Phase Boundary: TPB) [۶]، به دلیل اینکه سرعت نفوذ سطحی O^{2-} در دانه بلور [۱۱] است، جهت افزایش نرخ واکنش در سطح مشترک گاز/جامد، باید سطح واکنش‌پذیر کلی، تا حد ممکن افزایش یابد و کاتالیستی شود [۱]. بدین ترتیب، موضوع شایان توجه در توسعه LT-SOFC، ارتقاء کارایی آند میکروساختار Ni/GDC جهت نیل به فعالیت الکتروکاتالیستی و پایداری بالاست [۱۴، ۱۵]. کنترل نانومقیاس ریزساختار الکتروکاتالیست [۹] یا نانوساختار سازی، بدلیل وابستگی خواص الکتروکاتالیستی آند به ترکیب، فرآیند ساخت و ریزساختار حاصله [۱۶، ۱۷]، از جمله راهکارهایی است که جهت ارتقاء کارایی الکتروکاتالیست میکروساختار ذکر

نانوذرات Pd و ممانعت از آگلومراسیون روی پایه آند Ni/GDC، نقش به سزایی داشته باشد. همچنین، در بررسی تاثیر بخشی هزینه Pd مصرفی، مقدار Pd مورد نیاز برای سطح آند به مساحت 1 cm^2 ، تقریباً $1 \mu\text{mol}$ برآورد می‌شود. اگر پیل سوختی صرفاً با دانسیته برق 100 mWcm^2 کار کند [۲۱]، هزینه فلز Pd مصرفی برای استک (Stack) با توان 1 kW ، تنها $17/10$ دلار (با بهای هر اونس Pd به میزان 500 دلار [۲۵]) خواهد بود. از این رو، آغشته‌سازی Pd، روش اقتصادی موثری برای ارتقاء الکتروکاتالیزوری آند متداول Ni/GDC است. بدین ترتیب، در این پژوهش سعی می‌شود تا با هدف کاهش دمای کاری به دمای $400-600^\circ\text{C}$ بوسیله جایگزینی الکترولیت دما بالای YSZ بوسیله GDC، نقش ریزساختاری نانوکاتالیزور Pd بر کارایی آند Ni/GDC برای واکنش اکسیداسیون H_2 مورد مطالعه قرار گیرد.

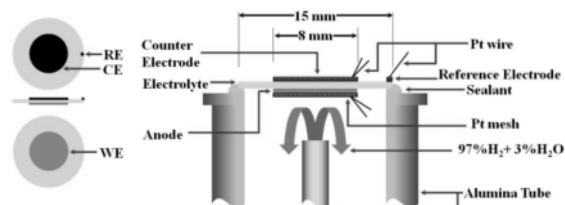
۲- فعالیت‌های تجربی

پودر GDC20 ($\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2.8}$)، از واکنش حالت جامد پودرهای CeO_2 و Gd_2O_3 (Kojundo Chemical، $99/9\%$ ؛ ژاپن) در 1200°C و 2 ساعت تهیه شد. از روش ریخته‌گری نواری پایه-آلی، برای تهیه زیرلایه الکترولیت استفاده شد. سینترینگ نوارهای خام، در 1400°C و 5 ساعت در هوا صورت گرفت تا الکترولیت GDC20 با دانسیته بالاتر از 93% دانسیته تئوری، به قطر 15 میلی‌متر و ضخامت $300-400$ میکرومتر بدست آید. پودر کامپوزیت NiO/GDC20، از آسیاب ماهواره‌ای مخلوط پودرهای NiO (Kojundo Chemical، $99/97\%$ ؛ ژاپن) و GDC20 (با کسر وزنی $6/4$) در اتانول، با سرعت 500 rpm برای 2 ساعت، در محفظه زیرکونیایی با گلوله‌های زیرکونیا به قطر 1 میلی‌متر تهیه شد. پیش ماده $\text{NiO}_{0.6}\text{-GDC}_{0.4}$ برای شکل‌دهی آند نیم پیل پایه الکترولیتی LT-SOFC استفاده شد. خمیر پودر کامپوزیت و محلول آلی چاپ، پس از همگن‌سازی، به روش چاپ توری روی مرکز الکترولیت اعمال شد. سینتر در 1350°C به مدت 2 ساعت در هوا، جهت نیل به آند کامپوزیت متخلخل NiO/GDC (NiO/GDC20)، به

جستجوی منابع مطالعاتی نشان می‌دهد که در ده تا پانزده سال گذشته، از فلزات گرانبه‌های Pt، Ru، Rd و Pd، به عنوان افزودنی ($5-1\%$ wt.) در ساخت الکترودهای دما بالای SOFC جهت ارتقاء کارایی آند یا کاتد و افزایش دانسیته برق، استفاده شده است [۳]. کاربرد Pt، به منزله الکتروکاتالیست معمول پیل‌های سوختی (پلیمری) دما پایین (LT-FC) [۲۴]، بدلیل هزینه فوق‌العاده 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 فوق‌العاده شدیدی به جذب تفکیکی مولکول H_2 (بدون یا با سد انرژی اکتیواسیون کم) نشان می‌دهد و به همین خاطر، به عنوان کاتالیست تسهیل جذب و واجد هیدروژن بکار می‌رود که بخشی از هیدروژن، درون خود کاتالیست، به صورت PdH_x ($0/15 < x < 0/607$) ذخیره می‌شود [۲۶]. نتایج کاربرد فلز Pd روی پایه CeO_2 برای بهبود فعالیت کاتالیزوری، حاکی است که فعالیت اکسیداسیون نسبت به CeO_2 یا هر اکسید دیگری به مراتب بسیار بالاتر است [۲۸]. نتایج آغشته‌سازی نانوذرات Pd در آند Ni/GDC ملحق به الکترولیت YSZ در دمای کاری بالا ($650-900^\circ\text{C}$)، نشان می‌دهد که مقاومت پلاریزاسیون الکتروکاتالیست می‌باید [۲۹] اما مساله رشد دانه و آگلومراسیون شدید نانوذرات Pd، به قوت خود باقی می‌ماند [۳۰]. نظر به اینکه نانوذرات فلزی برای کاربردهای کاتالیزوری، واکنش‌پذیری وابسته به اندازه (اندازه کوچکتر، فعالیت بیشتر) نشان می‌دهند [۳۱]، با افزایش دما و کاهش کشش سطحی فلز [۳۲]، تمایل به سینترینگ و رشد دانه [۱۴] طی عملکرد پیل (به دلیل بالا بودن انرژی سطحی نانوفلز)، اجتناب‌ناپذیر می‌شود [۲]. اگر در دمای کاری آند، نرخ تبخیر کاتالیزور فلزی بالا باشد، تبخیر نانوذرات فلزی، مساله مهمی به شمار می‌رود [۲۱]. شواهد تجربی، حاکی از پایداری حرارتی پایین نانوذرات فلزی نظیر Ni، Pt و Pd در دمای $700-800^\circ\text{C}$ است [۱۴]. از محاسبه فشار جزئی فلز کاتالیزور Pd در محیط احیاء [۲۱]، به نظر می‌رسد که کاهش دمای کاری، می‌تواند در حفظ ابعادی

نانوذرات، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (JEM-2100F(UHR), JEOL, HR-TEM) با ولتاژ (Bright Field: BF) در حالت زمینه روشن (۲۰۰ kV) 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) تحت پرتو اشعه ایکس MgK_{α} ($h\nu=1253/6$ eV) و فشار 10^{-9} torr انجام شد و طیف Pd 3d جهت نیل به اطلاعات تکمیلی ثبت شد.



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

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ریزساختار آندهای آغشته‌سازی شده

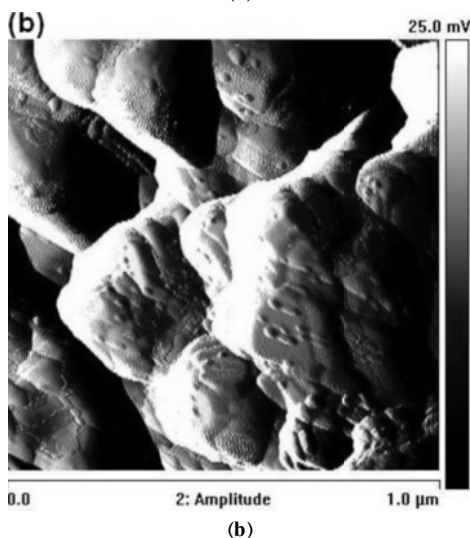
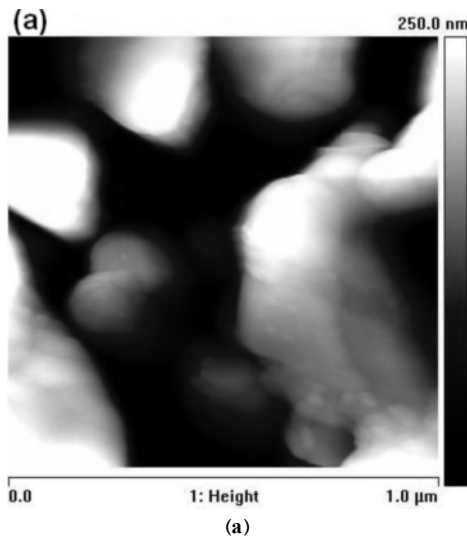
با اعمال تمامی تمهیدات لازم جهت شناسایی فازی نانوذرات حاوی پالادیم توسط تکنیک مرسوم پراش اشعه ایکس (XRD)، نتیجه حاکی از عدم کارایی تکنیک XRD متداول در بررسی فرآیند آغشته‌سازی نمونه‌ها است، این موضوع، به محتوی بسیار ناچیز نانوذرات بارگذاری شده روی پایه‌های آند، به عنوان مثال حدود ۰/۱۵٪ در نمونه D-8 با بیشترین بارگذاری، مرتبط است. از این‌رو، شناسایی ترکیب نانوذرات آغشته‌سازی شده در مراحل این تحقیق، بوسیله آنالیز EDS در میکروسکوپ‌های الکترونی و نیز XPS ارائه می‌شود. بررسی XPS طیف Pd 3d و نیز کامپوزیت NiO/GDC پس از اتمام فرآیند آغشته‌سازی در نمونه D-8 (شکل ۲)، دو پیک متقارن ۳۴۱/۴ و ۳۳۶/۱ الکترون ولت را نشان می‌دهد که در توافق بسیار مناسبی با پیک‌های مشخصه Pd 3d_{3/2} (۳۴۲/۲ الکترون ولت) و Pd 3d_{5/2} (۳۳۶/۹ الکترون ولت) ترکیب شیمیایی PdO،

مساحت ۰/۵ سانتیمتر مربع و ضخامت ۱۵~ میکرومتر انجام شد.

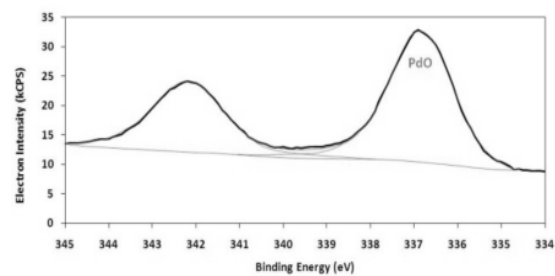
از محلول آبی ۰/۱ مولار کلرید پالادیم (Merck, PdCl₂) برای نانوساختارسازی آند Ni/GDC به روش آغشته‌سازی استفاده شد. قطره‌ای از محلول روی سطح کامپوزیت NiO/GDC قرار داده شد. پس از نفوذ در حفرات، مازاد محلول، زدوده شد. نمونه در ۶۰۰ °C و ۱ ساعت تکلیس شد. فرآیند آغشته‌سازی، برای افزایش بارگذاری، تکرار شد. میزان بارگذاری، با توزین نمونه، قبل و بعد از عملیات حرارتی آغشته‌سازی، با دقت ۰/۰۱ میلی‌گرم تعیین شد. الکترودهای NiO/GDC با صفر، ۱، ۴ و ۸ بار آغشته‌سازی، به ترتیب مؤید صفر، ۰/۰۳، ۰/۱۳ و ۰/۲۶ mg/cm² بارگذاری (برای سهولت با نام D-0، D-1، D-4 و D-8)، انتخاب شدند. از نیم پیل پایه الکترولیت متقارن، با الگوی سه الکترودی آند (Working Electrode: WE)، الکتروکاتد (Counter Electrode: CE) و الکترودمپدانس (Reference Electrode)، برای اندازه‌گیری امپدانس الکتروشیمیایی در شرایط مدار باز در ۴۰۰-۶۰۰ °C تحت هیدروژن مرطوب در آند و هوای آزاد در کاتد استفاده شد (شکل ۱)، قبل از شروع اندازه‌گیری، احیاء اکسید نیکل، بطور درجا (In-situ) در ۶۰۰ °C و ۱ h انجام گرفت. کیفیت آغشته‌سازی نانوذرات حاصل از اولین بارگذاری در آند، توسط میکروسکوپ نیرو اتمی (AFM) مدل (VEECO Dimension 3100+Nanoscope V7) سنجیده شد. تصاویر در حالت Tapping با سرعت سوزن ۱/۹۹ μm/s و با نرخ روبش ۰/۹۹۶ Hz در اندازه روبش ۱×۱ μm² ثبت شد. برای بررسی مورفولوژی، توزیع اندازه نانوذرات و کیفیت فرآیند آغشته‌سازی در ریزساختار آند، پس از احیاء (با پسوند نامگذاری -R) و بعد از تست آند (با پسوند نامگذاری -AT)، از میکروسکوپ الکترونی روبشی 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 تعیین شد. آنالیز عنصری بوسیله EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) اشعه ایکس ارزیابی شد. مورفولوژی، توزیع، ترکیب شیمیایی و بلورینگی

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 ۰/۵-۰/۲۵ میکرومتر است. مناطق تیره در میکروساختار پایه آند، حفره‌های ۰/۷-۰/۱۵ 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.

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 $[PdCl_4]^{2-}$ (یعنی $PdCl_2$ در HCl) [۳۴] که مسبب تاثیر منفی بر فعالیت و گزینش‌پذیری کاتالیست می‌شود [۳۵]، پیک کلر باقیمانده از محلول پیش ماده کلرید پالادیم روی سطح در پایان عملیات آغشته‌سازی (شکل ۲) دیده نمی‌شود. به نظر می‌رسد که در صورت وجود کلر، میزان ترکیب حاوی کلر، زیر حد شناسایی سیستم آنالیزی XPS [۳۶] بوده است. از این‌رو، بر اساس موقعیت پیک‌ها [۳۳] در شکل ۲ و حالت پایدار ترمودینامیکی اکسید پالادیم در دماهای $200-880^\circ C$ [۳۷]، می‌توان گفت که PdO، تنها ترکیب حاوی پالادیم است که از فرآیند آغشته‌سازی محلول کلرید پالادیم (قبل از احیاء) حاصل می‌شود.

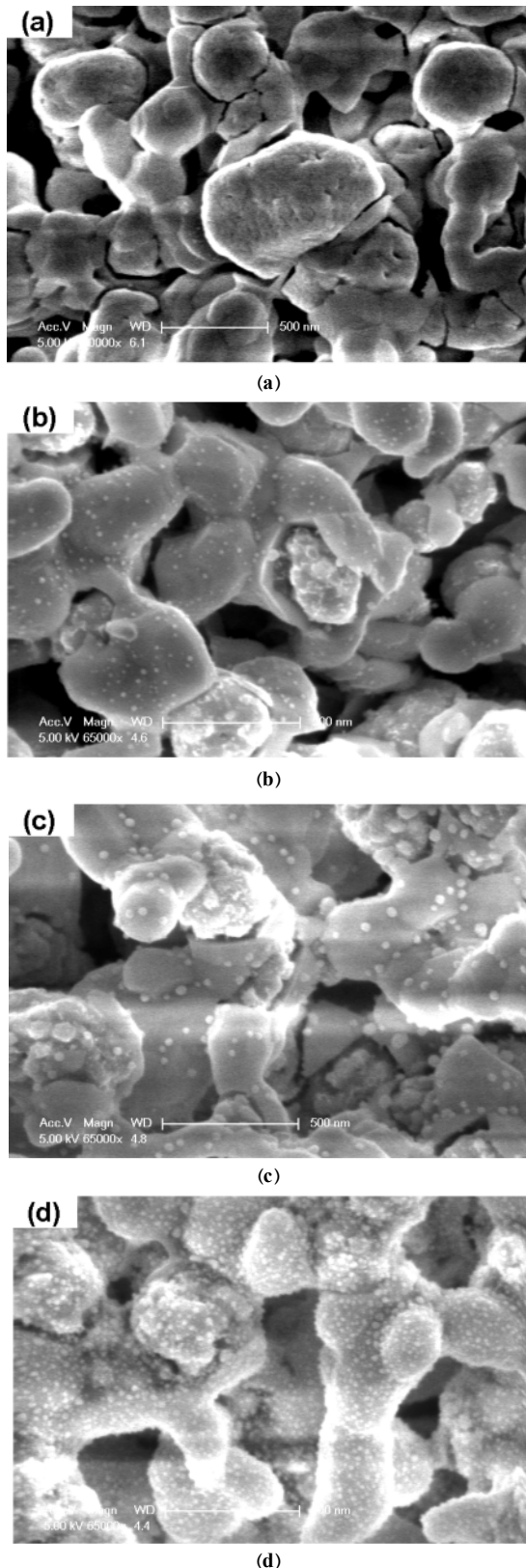


شکل ۳: تصویر AFM آند D-I-R، (a) ارتفاع و (b) دامنه.



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 الکتروود 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 آغشته‌سازی (D-I-R) به منظور مطالعه کیفیت توزیع نانوذرات آغشته‌سازی شده و اندازه دانه، بطور نمونه انجام شد که نتیجه آن در شکل ۳ ارائه شده است. شکل ۳a، ارتفاع (Height) یا نقشه نگاری (Topography) دو بعدی و شکل ۳b، دامنه (Amplitude) یا انحراف/اختلاف ارتفاع

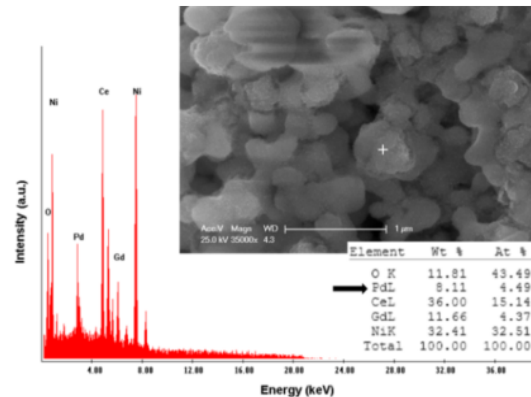


شکل ۴: تصویر SEM آندهای: (a) D-0-R، (b) D-1-R، (c) D-4-R و (d) D-8-R.

عمل احیاء NiO به Ni در هیدروژن، موجب انقباض حجمی حدود ۴۰٪ [۴۰،۴۱] و بجای ماندن نانوتخلخل می‌شود. این واکنش خودکاتالیزوری، در سطح مشترک NiO/GDC شروع می‌شود و به سمت مرکز دانه‌های NiO پیش می‌رود [۴۲]. شکل ۴، تصویر SEM کامپوزیت‌های بدون/با آغشته‌سازی را پس از احیاء در H_2 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 می‌شوند. میانگین اندازه ذرات در آند سرمت پایه Ni/GDC پس از احیاء (D-0-R)، حدود ۳۰۰ نانومتر و میزان تخلخل آن ۴۳ درصد است. عدم رؤیت سطوح تمیز ذرات آند سرمت پایه (شکل ۴a) در توالی فرآیند آغشته‌سازی در شکل‌های ۴b-d، مؤید پوشش یکنواخت سطوح توسط نانوذرات آغشته‌سازی با مورفولوژی کروی یا شبه کروی است. میانگین اندازه نانوذرات آغشته‌سازی شده روی آندهای D-1-R، D-4-R و D-8-R به ترتیب ۱۵، ۳۰ و ۲۷ نانومتر است. گستره توزیع اندازه نانوذرات در بارگذاری کم، باریک و در بارگذاری بالاتر، پهن است. شیوه نانساختارسازی 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 می‌شود. با افزایش بارگذاری، تجمع و افزایش اندازه نانوذرات (شکل ۴c) منجر به افزایش ناهمواری سطحی می‌شود. با پوشش فزاینده سطح، ناهمواری سطحی کاهش [۴۴] و ترشوندگی سطح، بهبود می‌یابد [۴۳] بطوریکه پس از هشت مرتبه بارگذاری (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 نمی‌کند. آنالیز EDS (موضع علامت‌گذاری شده در نانوشبکه) آند D-8-R در شکل ۵، حضور پالادیم را در ترکیب نانوذرات حاصل از احیاء تایید می‌نماید. لازم به ذکر است که به علت محدودیت قدرت شناسایی EDS، تنها در آند D-8-R ردیابی حضور ترکیب پالادیمی میسر است.

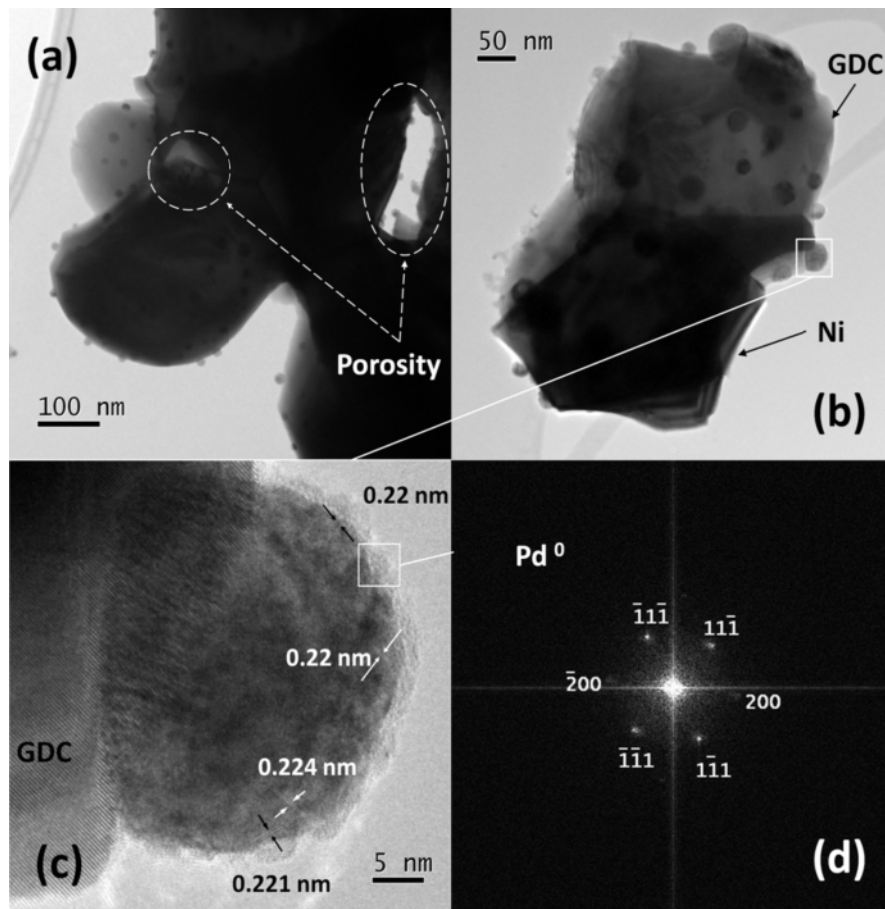
این نانوذرات ($0/22$ nm)، مشخصه ویژه صفحات $\{111\}$ پالادیم فلزی (Pd^0) با شبکه بلوری مکعبی مرکز سطحی (Full Face Centered Cubic: FCC) است. شایان ذکر است که صفحه (111) در شبکه FCC، به عنوان صفحه‌ای پایدار با تراکم اتمی بالا محسوب می‌شود.

تصویر FFT (Fast Fourier Transform) یکی از نانوذرات مشخص شده در شکل ۶c نیز، مؤید انعکاس‌های Pd^0 در محور منطقه $\langle 011 \rangle$ شبکه FCC است (شکل ۶d). با استفاده از پراش نگاره (Diffractogram) شکل ۶d، می‌توان انعکاس‌های صفحات $\{111\}$ و $\{200\}$ متعلق به شبکه FCC پالادیم فلزی را همانطور که در شکل مشخص شده است، اندیس‌گذاری کرد. با توجه به نتایج فوق می‌توان گفت که ترکیب توده (bulk) نانوذرات حاوی پالادیم حاصل از عمل احیاء هیدروژنی، بطور مطلق Pd^0 فلزی است. بررسی ترکیب سطحی نانوشبکه آغشته‌سازی 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 پایین‌تر است. بعلاوه، اثر محیط هیدروژن، منجر به کاهش قابل ملاحظه شدت پیک $Pd\ 3d$ می‌شود به گونه‌ای که احتمالاً به دلیل مقدار بسیار ناچیز PdO در طیف و مستور شدگی (Screening) شدید توسط تجمع پالادیم‌های فلزی [۳۷]، عملاً هیچ ترکیب اکسیدی تشخیص داده نمی‌شود. لازم بذکر است وجود نوسان‌ها روی حالت $Pd\ 3d_{3/2}$ ($340/03$ و $340/43$ الکترون ولت) را نمی‌توان به دلیل فقدان ظهور شانه روی سمت چپ/راست حالت اصلی $Pd\ 3d_{5/2}$ ، به پیک خاصی نسبت داد. در نتیجه، انرژی پیوندی حدود $340/30$ الکترون ولت و نیز $335/03$ الکترون ولت، به ترتیب به حالت $Pd\ 3d_{3/2}$ ($340/4$) الکترون ولت و $Pd\ 3d_{5/2}$ ($335/1$) الکترون ولت) مشخصه ترکیب فلزی Pd^0 [۳۳]، تخصیص داده می‌شود. بنابراین، بر اساس نتایج بررسی نانوذرات پالادیمی در حجم (توسط TEM) و در سطح (توسط XPS)، عمل احیاء یک ساعته در $600^\circ C$ ، موجب احیاء کامل نانوذرات PdO به Pd^0 فلزی می‌شود در حالیکه در عمل احیاء در $700^\circ C$ درجه سانتیگراد، گزارشی از احیاء ناقص PdO (به میزان قابل توجه 27% PdO) بدلیل نقش تاخیر انداز ذرات



شکل ۵: آنالیز SEM-EDS آند D-8-R.

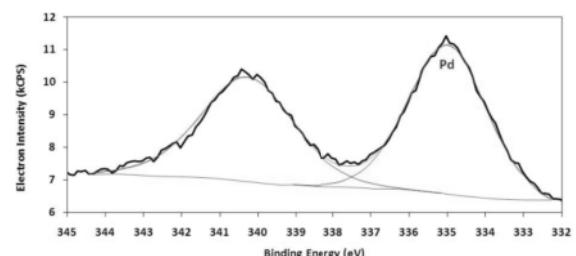
شکل ۶، تصویر TEM-BF آند D-1-R را بطور نمونه ارائه می‌نماید. در تصویرسازی TEM در بزرگنمایی پایین مانند شکل‌های ۶a-b، بدلیل مکانیزم تباین پراشی (Diffraction Contrast)، نانوذرات حاوی پالادیم روی سطح دانه‌های آند Ni/GDC با توزیعی یکنواخت، قابل مشاهده است. مورفولوژی نانوذرات، مشابه تصاویر SEM، بصورت کروی یا شبه کروی است. مقدار میانگین اندازه نانوذرات در بررسی بیش از 100 نانوذره، به عدد $14/4$ نانومتر می‌رسد که تایید کننده میانگین اندازه نانوذرات SEM (15 نانومتر) است. در شکل ۶a، تخلخل‌های ریزساختار، به صورت مناطق مشخص شده و در شکل ۶b هم مورفولوژی نانوذرات روی آگلومره‌ای از ذرات ریزساختار آند Ni/GDC به وضوح دیده می‌شود. 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 روشن‌تر) در ریزساختار، همانگونه که در شکل ۶b نشان داده شده است، دارد. در حیطه HR-TEM، به کمک مکانیزم تباین فازی (Phase Contrast)، می‌توان به قدرت تفکیک مناسبی (تا حدود $0/2$ 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 ترجیعی خاصی رشد یافته است. همانگونه که در شکل ۶c برچسب‌گذاری شده است، فواصل شبکه‌ای در



شکل ۶: (a) تصویر TEM آند D-1-R، (b) تصویر TEM آگلومره‌ای از آند D-1-R، (c) تصویر HR-TEM نانوذره مشخص شده در شکل b و (d) تصویر FFT نانوذره مشخص شده در شکل c.

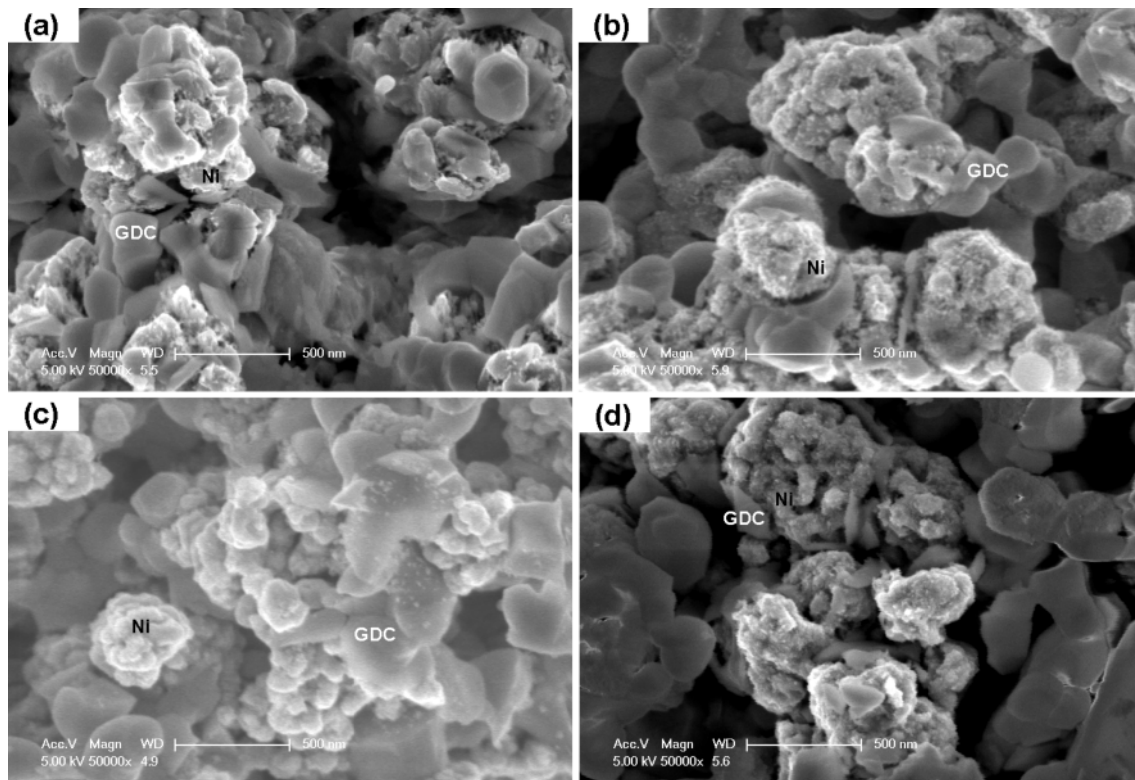
این افزایش، به نقش ممانعت کننده سینترینگ ذرات Ni (حاصل از احیاء)، در ورود/خروج گاز H_2 به سطح مشترک Ni/NiO [۴۵] و رشد دانه نیکل، نسبت داده می‌شود. بعد از تست پیل، ذرات GDC، به دلیل مشخصه عدم فراربت بالک تا $750^\circ C$ [۴۶] و خروج دیفوزیونی نیکل تبلور یافته از دانه‌های GDC [۴۷]، به وضوح از ذرات Ni قابل تمایز هستند. میانگین اندازه ذرات GDC و Ni در آند پایه، به ترتیب ۲۱۹ و ۳۱۶ نانومتر است (شکل ۸a). مقایسه ریزساختار سطح شکست آندهای بدون/با آغشته‌سازی نیز مؤید قابلیت تشخیص مناسب آگلومره‌های Ni، از توده‌های بسیار ریزتر پالادیم آغشته‌سازی شده است. میانگین اندازه نانوذرات روی آند D-1-AT (شکل ۸b)، D-4-AT (شکل ۸c) و D-8-AT (شکل ۸d)، به ترتیب ۱۹، ۲۷ و ۲۰/۵ نانومتر است. ارزیابی اندازه نانوذرات (نسبت به قبل از تست امیدانس) دلالتی بر این دارد که در بارگذاری کم

نیکل [۳۰]، به چشم می‌خورد. شکل ۸، تصویر SEM ریزساختار آندهای Ni/GDC را پس از حدود هشت ساعت قرارگیری در معرض تست امیدانس الکتروشیمیایی در دماهای $400-600^\circ C$ (با نماد AT) در بزرگنمایی مشابه شکل ۴ جهت مقایسه نشان می‌دهد.



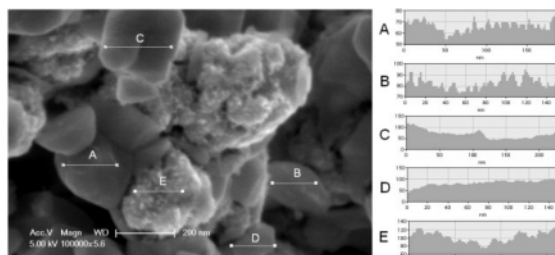
شکل ۷: طیف Pd 3d آند سرمت D-8-R پس از احیاء در هیدروژن.

تخلخل آند پایه D-0-AT، با افزایش جزیی نسبت به قبل از تست (۴۳ درصد)، به ۴۴/۵ درصد می‌رسد (شکل ۸a)،



شکل ۸: تصاویر SEM آندهای: (a) D-0-AT، (b) D-1-AT، (c) D-4-AT و (d) D-8-AT

D-8-AT را به همراه آنالیز پروفیل پوشش سطحی 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

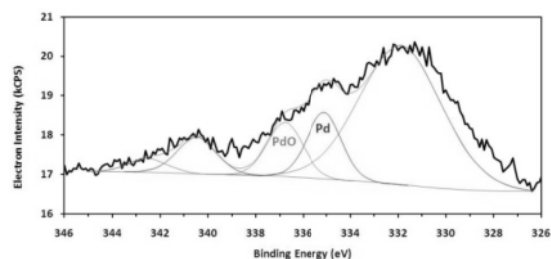
(شکل ۸b)، به دلیل زاویه تماس بالای سطوح [۴۳] (ترشوندگی کم)، تمایل ذرات به تجمع و آگلومره‌سازی، زیاد است اما با افزایش بارگذاری، روند معکوسی (حتی با کاهش میانگین اندازه ذرات) پدیدار می‌شود (شکل ۸d). به نظر می‌رسد فشار جزئی کاتالیست Pd در محیط H_2 عامل کلیدی برای پایداری طولانی مدت و تمایل کمتر نانوذرات به آگلومره‌سازی باشد [۲۱]. داده‌های ترمودینامیکی در محیط H_2 نشان می‌دهد که فشار جزئی فلز Pd در دماهای تست $400-600^\circ C$ ، در محدوده $10^{-11}-10^{-17} Pa$ تغییر می‌یابد [۴۸] که به مراتب پایین‌تر از $10^{-5}-10^{-10} Pa$ مربوط به فشار جزئی فلز Pd [۴۸] در دماهای کاری $950-650 Pa$ [۳۰] در مطالعه SOFC دما بالا است. به همین دلیل هم، تبخیر Pd در دمای کاری بالاتر SOFC، امکان پایداری دراز مدت نانوذرات Pd را سلب می‌نمود و منجر به آگلومره‌های بزرگی حتی تا 100 نانومتر می‌شد [۳۰]، در حالیکه در کار حاضر، حداکثر اندازه آگلومره‌ها به کمتر از نصف این مقدار، یعنی به 40 نانومتر می‌رسد. شکل ۹، HR-SEM سطح شکست آند

صورت (PdH_x) ، شرکت می‌کند [۲۶]، حضور فلزی Pd^0 در نانوشبکه آغشته‌سازی 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 O^{2-} است. بدین ترتیب، بر اساس مطالعات ریزساختاری فوق می‌توان استنتاج نمود که نانوذرات Pd آغشته‌سازی شده روی آند Ni/GDC برای واکنش اکسیداسیون H_2 تحت عملکرد LT-SOFC، نه تنها در انتقال گونه فعال H شرکت می‌کنند، بلکه در انتقال یون‌های O^{2-} نیز نقش به سزایی دارند و این تحقیق، خود شاهدی برای تایید Spill-Over هیدروژن و اکسیژن روی پالادیم، تحت عملکرد LT-SOFC است.

۳-۲- کارایی آندهای آغشته‌سازی شده

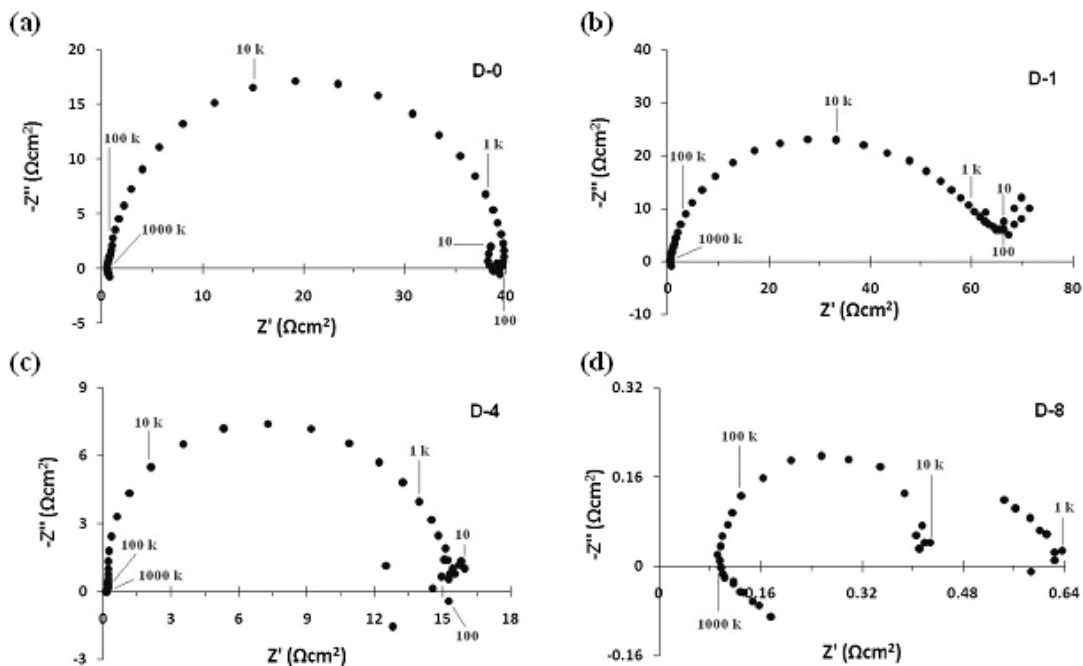
مقاومت پلاریزاسیون آندی، R_a ، معیاری از کارایی آند است که از داده‌های امپدانس الکتروشیمیایی حاصل می‌شود. شکل ۱۱a-d، به منظور مقایسه اجمالی، رسم نایکوئیست (Nyquist) رفتار امپدانس آندهای Ni/GDC بدون/با آغشته‌سازی را در نیم پیل پایه الکترولیت برای اکسیداسیون H_2 در دمای $500^\circ C$ نشان می‌دهد. مقدار R_a از تفاضل مقادیر تقاطع فرکانس پایین و بالای طیف امپدانس با محور حقیقی تعیین می‌شود. مقدار R_a برای آندهای D-0، D-1، D-4 و D-8 به ترتیب، $0.27/96 \Omega.cm^2$ ، $0.65/85 \Omega.cm^2$ ، $1.2/31 \Omega.cm^2$ و $0.38 \Omega.cm^2$ می‌باشند. 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 طی تست پیل (از ۱۵ نانومتر به ۱۹ نانومتر) مبتنی بر نتایج ریزساختاری ارائه شده در مبحث ۳-۱، نسبت داده می‌شود. مقدار R_a با افزایش بارگذاری کاهش می‌یابد زیرا روند رشد دانه نانوذرات متوقف و حتی معکوس می‌شود، بطور مثال، در آند سرمت D-4 (شکل ۱۱c). کاهش حدود ۶۷٪ R_a نسبت به آند بدون آغشته‌سازی (شکل ۱۱a) دیده می‌شود. این در حالی است که میانگین اندازه نانوذرات در طول تست آند از ۳۰ نانومتر به ۲۷ نانومتر کاهش می‌یابد. مطابق شکل ۱۱d، با هشت بار آغشته‌سازی پالادیم، کاهش تقریباً ۱۰٪ در R_a بدلیل کاهش اندازه نانوذرات از

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 $Pd 3d$ آند D-8-AT را با پهن‌شدگی طیف نشان می‌دهد.



شکل ۱۰: طیف $Pd 3d$ آند سرمت D-8-AT پس از تست امپدانس الکتروشیمیایی.

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، می‌تواند به دو زوج (Doublet) اصلی $Pd 3d$ با انرژی پیوندی $Pd 3d_{5/2}$ شامل $335/1$ الکترون ولت و $336/77$ الکترون ولت، تجزیه شود که به ترتیب مربوط به حالت پالادیم Pd^0 فلزی (به احتمال کمتر، زوج اکسایش-کاهش (PdO_x/Pd) و PdO [۳۳] است. زیرا زوج $Pd 3d$ اکسایش-کاهش PdO_x/Pd ، با انرژی پیوندی $335/1$ الکترون ولت و $(Pd 3d_{5/2})$ و $340/40$ الکترون ولت (Pd 3d3/2)، بیشتر در اتمسفرهای اکسیژنی گزارش شده است تا در محیط هیدروژن [۳۳]. محاسبه مساحت سطح زیر پیک نشان می‌دهد که Pd^0 فلزی، سهم ۵۵/۰۳ درصدی و PdO سهم ۴۴/۹۷ درصدی از طیف $Pd 3d$ را به خود اختصاص می‌دهد. بنابراین، آنالیز سطحی نانوساختار آغشته‌سازی شده پس از تست امپدانس تا مقیاس ۱۲ نانومتر مشخص می‌کند که حدود ۴۵ درصد از نانوشبکه Pd^0 فلزی، به PdO تبدیل شده است. از آنجاییکه کاتالیست Pd^0 فلزی، از طریق مکانیزم Spill-Over، در جذب هیدروژن (به



شکل ۱: طیف امپدانس الکتروشیمیایی آندهای: (a) D-0، (b) D-1، (c) D-4 و (d) D-8.

روی سطح آند Ni/GDC، مسئول انتقال گونه‌های فعال (Spill-Over) هیدروژن و اکسیژن تحت عملکرد LT-SOFC و منشأ ارتقاء چشمگیر کارایی آند است.

سپاسگزاری

بخشی از این تحقیق، تحت حمایت مالی POSTECH انجام شد. بدینوسیله نویسندگان، از S.H. Oh مسئول آزمایشگاه AEMN، G.Y. Shin در آزمایشگاه TEM، 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

- [1] A.J. Moulson, J.M. Herbert, "Electroceramics: Materials, Properties, Applications", Wiley and Sons Ltd, England, 2003.
- [2] 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.

۲۷ نانومتر به ۲۰/۵ نانومتر طی تست آند، دیده می‌شود. 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 Ni/GDC برای کاربرد LT-SOFC پی برد.

۴- نتیجه‌گیری

به کمک مطالعات ریزساختاری، تاثیر نانوساختار سازی Pd به روش آغشته‌سازی، بر کارایی 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 PdO

- [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/relEnergyType.aspx>.
- [34] P.A. Simonov, S.Y. Troitskii, V.A. Likhoholov, *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 Physics*, **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, *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, *Philosophical 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.