

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

應用於中溫固態氧化物燃料電池之新穎陰極材料開發
**Development of novel cathode material for intermediate
temperature solid oxide fuel cell**

計畫編號：1042001INER020

受委託機關(構)：元智大學

計畫主持人：洪逸明

聯絡電話：03-4638800 ext 2569

E-mail address：imhung@saturn.yzu.edu.tw

核研所聯絡人員：林泰男

報告日期：2015年 11月 30日

目 錄

中文摘要	2
ABSTRACT.....	4
壹、計畫緣起與目的	6
貳、研究方法與過程	8
一、粉末製備方法	8
二、對稱式電池製備	8
三、性質分析	8
參、主要發現與結論	11
一、XRD 結構分析	11
二、熱機械性質分析	11
三、導電率分析	13
四、交流阻抗分析	13
五、SEM 表面微結構分析	18
肆、參考文獻	20

中文摘要

$\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 有別於一般鈣鈦礦結構的陰極材料而屬於雙鈣鈦礦結構，此種結構不僅具有優異的導電性質並且擁有高濃度的氧空缺，可有效的降低中溫型固態氧化物燃料電池在操作時所產生的極化現象。

本研究利用固相反應法來合成 $\text{Y}_x\text{Ba}_{2-x}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ 陰極粉末，並藉由改變 A-site 位置中 Yttrium 與 Barium 的含量(其比例為 $x=1.2$ 、 1.1 、 1 、 0.9 與 0.8)，預計藉由 A-site 位置中價數的變化，進而更進一步的提升此陰極材料的導電率及氧空缺濃度。在 YBCO 純材料測試中，由 XRD 圖譜中得知本實驗成功製備出雙鈣鈦礦結構之 $\text{Y}_x\text{Ba}_{2-x}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ ，但其在 $x = 0.8$ 及 0.9 的比例中可發現 $\text{YBa}_2\text{Co}_3\text{O}_{9-\delta}$ (JCPDs 46-0642) 雜相的生成。於 $x = 1.1$ 及 1.2 則生成 Y_2O_3 (JCPDs 01-0831) 以及 $\text{Y}_{0.98}(\text{CoO}_3)$ (JCPDs 88-0423) 雜相。YBCO 晶格體積隨 Y 含量提升先上升後下降。在導電率方面，其導電率先隨 Y 含量提升而提升。在高 Y 含量之樣品中，因氧空缺的生成，進而使電子載流濃度下降。 $x = 1.0$ 之樣品於 350°C 時有一最大導電率值，其值為 450 S/cm 。藉由 Y 的摻雜有效降低此陰極材料之熱膨脹係數值， $x = 1.2$ 之樣品其熱膨脹係數值為 $12.9 \times 10^{-6} / \text{K}$ 。在導電率、熱膨脹係數以及熱重分析圖譜中皆可發現其於 350°C 皆有一轉

折點，此結果歸因於氧空缺的生成。

在 YBCO-SDC (Sm-doped CeO₂, SDC)複合式陰極材料於 950 °C 高溫燒結下，兩種材料具有良好之化學相容性，且此複合型陰極材料與電解質具有良好的附著性，其孔隙率約為 25 %。此複合型陰極導電率因 SDC 的混合而降低， $x = 1.0$ 之樣品於 300 °C 時有一最大導電率值，其值為 64 S/cm。藉由 SDC 的摻雜有效降低此複合型陰極材料之熱膨脹係數值，介於 $11.0 \sim 12.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 之間，與商用之電解質 SDC 之熱膨脹係數值得以匹配。在交流阻抗分析可知，其極化阻抗將隨 Y 含量上升有先上升後下降之趨勢， $x = 0.8$ 之樣品所製備之複合型陰極材料具有最低之阻抗值為 $0.053 \Omega \text{ cm}^2$ 。本研究成列不同 Y/Ba 之 $\text{Y}_x\text{Ba}_{2-x}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ 陰極材料特性，綜合考量熱膨脹係數、電子導電率及極化電阻，建議採用 $\text{Y}_{1.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ 陰極材料，雖含少量雜項，但因其在 800°C，具有低極化電阻($0.056 \Omega \text{ cm}^2$)與高電子導電率 (110 S/cm)，且 $\text{Y}_{1.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ -SDC 複合電極熱膨脹係數為 $11.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 與商用之電解質 SDC 之熱膨脹係數值得以匹配，是最佳選擇。

Abstract

The double perovskite structure of $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ is different to typical perovskite cathode material; it not only has excellent conductivity but also high concentration of oxygen vacancies. Therefore, it can decrease the polarization of cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs).

The double perovskite structure of $\text{Y}_x\text{Ba}_{2-x}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ (YBCO) has excellent conductivity and high concentration of oxygen vacancies, which is a potential cathode material of IT-SOFC. In this study, the YBCO powders were prepared using solid-state reaction method with various x values. The values of x are 1.2, 1.1, 1, 0.9 and 0.8.

This study showed that a single-phase double perovskite $\text{Y}_1\text{Ba}_1\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ is successfully prepared. The second phases of Y_2O_3 , $\text{Y}_{0.98}(\text{CoO}_3)$ and $\text{YBa}_2\text{Co}_3\text{O}_{9-\delta}$ were observed as the $x > 1$ and $x < 1$, respectively. The lattice volume increases at low concentration of Y and then decreases with the increasing contents of Y. The conductivity of YBCO samples increase with the contents of Y increase as $x < 1$. But the conductivity of YBCOs decrease due to the high amount of oxygen

vacancies as the doping amount of Y increases above 1. It exhibits a maximum conductivity of 450 S/cm at 350 °C for $x = 1.0$. The coefficient of thermal expansion (CTE) values of YBCO decreased as the doping amount of Y. The CTE of $x=1.2$ sample is $12.9 \times 10^{-6} / \text{K}$. There is a turning point at 350 °C in the results of conductivity, CTE and TGA that due to the formation of oxygen vacancies.

The $\text{Y}_x\text{Ba}_{2-x}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($0.8 \leq x \leq 1.2$) - $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ composite materials show good chemical stability at 950 °C. The cross-sectional micrographs of symmetric cell showed good adhesion between cathode and electrolyte layer, and the porosity of cathode layer is about 25 %. The maximum conductivity of YBCO-SDC is 64 S/cm at 300 °C for $x = 1.0$. The YBCO-SDC composite cathode shows low CTE values of $11.0 \sim 12.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Comparing to YBCO, the composite materials had better matching CTE with SDC electrolyte. The polarization resistance of $x=0.8$ sample had a lowest value of $0.053 \Omega \text{ cm}^2$.

壹、計畫緣起與目的

再生能源指的是符合環境永續發展，來源無所匱乏的能源，然而只有在再生能源所產生之廢棄物能被處理時，人們才能夠真正永續生存。目前人們所使用的再生能源技術包括太陽能、風能、地熱能、水力能、海洋能(波浪發電、潮汐發電、海洋溫差...)及生質能。

氫能具有高使用效率及高安全度之優點，先進國家基於能源安全與環境永續發展，將其視為解決傳統化石燃料困境之長期方案而積極投入研發。使用氫能相關的技術尤其以燃料電池具有高效率、低污染、無噪音、不需充電及無任何機械馬達運轉。氫能源運用於燃料電池十分受到重視，它非但清潔、無污染、而且也不會產生二氧化碳之溫室氣體，並且燃料電池是利用氫與氧反應生成能量，因此可生成相當高的能量，使其極具發展潛力。固態氧化燃料電池(solid oxide fuel cell, SOFC)為目前所有燃料電池中利用效率最高的，其優點在於不需昂貴金屬當觸媒。可使用含有甲烷(methane)的燃料;具有極高的發電效率(70%)，比起其他燃料電池具有更高的競爭力^[1,2]。

近幾年固態氧化物燃料電池(SOFC)備受矚目，其是一種具有高效率、低環境污染、適用於多樣化燃料且有前途的能源系統^[3-5]，因其在能量轉換方面的效率很高且具有低污染性質以及多種燃料的選擇性優勢。傳統的固態氧化物燃料電池需要在較高的溫度下進行

操作，因而局限了材料的選擇性，並且消耗過多的能源。因此，中溫型的固態氧化物燃料電池(600 ~ 800 °C)就因應而生了。但隨著操作溫度下降會導致歐姆極化及電解質/電極極化損失大幅增加，以及氧氣還原成氧離子的反應速率也跟著降低，致使陰極不能有效活化氧化反應，陰極/電解質間的極化現象越趨明顯^[6-7]。

在最新的研究之中，雙鈣鈦礦結構的 $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 用於中溫型的固態氧化燃料電池之陰極材料極具發展潛力，因其結構使其具有更高的氧離子空缺與足夠的電子導電率，以期使陰極/電解質的極化現象獲得顯著的改善。在 Kim and Manthiram 所發表的論文中得知 $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (YBCO)的陰極材料具有較低的熱膨脹係數(coefficient of thermal expansion, CTE)，因而可避免與電解質 CTE 值相距過大，導致加熱後電池所產生的破裂問題^[8]。

本實驗以 $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (YBCO)結構為主體，並且改變 A-site 晶格位置中 Y 離子和 Ba 離子的含量，其中高價的 Y 離子取代低價的 Ba 離子，藉由電荷補償效應形成電洞來平衡電位，藉此提升電子導性，然而當低價的 Ba 離子取代高價的 Y 離子則反之，其將會生成氧空缺來平衡電位，此時將會提高氧離子導性。因此欲藉由改變陰極材料中 Y 與 Ba 離子的含量，達到其最適化含量比，有效的提升此陰極材料的電化學性能。

貳、研究方法與過程

一、粉末製備方法

首先將 Y_2O_3 、 $BaCO_3$ 、 Co_3O_4 ，取依照化學劑量取樣，並以酒精為溶劑，進行濕式球磨混合 24 小時，乾燥研磨後，經 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 煨燒 12 小時，將所得粉末，再利用研磨球球磨後過篩。

二、對稱式電池製備

首先將乙基纖維素溶解於松油醇中，比例為 6 wt% : 94 wt%，乙基纖維素及松油醇分別做為黏結劑及溶劑，接著將陰極或陰極功能層粉末與溶液以比例 40 wt% : 60 wt%，利用離心機充分混合 30 分鐘。將配置完成的漿料利用網印法塗布在燒結好的電解質(商業用 SDC)兩側，經烘箱 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 持續 10 分鐘烘乾除去有機物，於室溫陰乾後，利用熱水均壓機於溫度 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 壓力 13000 psi 下進行加壓，使漿料緊密附著於 SDC 之上，再置於高溫爐中以 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 加熱到 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 且恆溫 30 分鐘，以去除高分子成分，最後再以 $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 加熱到 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 下燒結 2 小時。

三、性質分析

(一)X 光繞射分析 (X-Ray Diffraction, XRD)

燒結過後的粉末利用 X-ray diffraction (XRD, Bruker D2 Phae) 進行相分析，並與 JCPDS 標準卡比對，進行相及結構分析。

(二)熱機械分析 (Thermal Mechanical Analysis, TMA)

利用熱機械分析儀 (Setsys Evolution 16/18 Thermal mechanical analyzer, TMA)量測。將未燒結的試片以直徑 8.15 mm，厚度 1.36 mm，在 50~1500 °C 溫度範圍內測量試片尺寸變化，再依式(1)求得線膨脹係數。

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L_0 \Delta T} \quad (1)$$

α =熱膨脹係數(K⁻¹)， ΔL =材料尺寸變化(mm)， L_0 =材料原尺寸(mm)， ΔT =溫度變化量(K)。

(三)導電率量測

利用直流四點探針式量測法(Four-point-probe DC Technique)量測導電率。經燒結後之試樣，兩端塗上銀膠，於 600 °C 下熱處理 1 小時，在試片中間間隔 1cm 連接兩條銀線。量測時從室溫升溫到 800 °C 以空氣環境中，兩端通入 0.3 安培，利用資料擷取交換裝置(Agilent 34970A)量測中間間距 1 cm 的電壓差，配合所導入得電流依歐姆定律(式 2)求得電阻值(R)，將電阻值帶入方程式(式 3)即可計算出陰極材料之導電率(σ)。

$$V = I \times R \quad (2)$$

$$\sigma = \frac{L}{A \times R} \quad (3)$$

R = 電阻(Ω)， σ = 導電率(S/cm)， L = 電壓的量測距離(cm)，

A = 試片與電極接觸面積(cm^2)。

所得到之導電率 σ 利用阿瑞尼士(Arrhenius)公式轉換可得活化能 (E_a)，如式 4 及 5 所示：

$$\sigma T = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

$$\ln \sigma T = \ln A + \frac{1}{T} \times \frac{-E_a}{R} \quad (5)$$

T = 溫度(K)， E_a = 活化能(J/mol)， R = 氣體常數(J/mol·K)， A = 指前因子(Pre-exponential)。

(四)交流阻抗分析(AC impedance)

本實驗使用對稱式電池方式進行陰極材料阻抗分析，利用網印法將陰極漿料塗在經 1500 °C 燒結之電解質兩側後經 950 °C 進行陰極燒結，再將其兩端塗上銀膠，放置於高溫爐 600 °C 熱處理 1 小時後，將兩條白金線連接試片兩面與交流阻抗儀，進行傳導機制的分析與探討，討論溫度範圍為 600~800 °C，每隔 50 °C 進行量測，量測頻率為 1 MHz~0.01 Hz，固定電壓為 30 mV，最後將得到的數據以 Z-view 程式進行分析。

參、主要發現與結論

一、XRD 結構分析

本實驗中討論以固相反應法合成 $Y_xBa_{2-x}Co_2O_{5+\delta}$ ($0.8 \leq x \leq 1.2$) 粉末，再藉由控制反應物中 Y_2O_3 與 $BaCO_3$ 的重量而達到合成不同比例的 $Y_xBa_{2-x}Co_2O_{5+\delta}$ ($0.8 \leq x \leq 1.2$) 粉末之目的，且利用 XRD 分析其不同比例情況下之結構。在低 Y 含量 $x = 0.8$ 及 0.9 的比例中可發現 $YBa_2Co_3O_{9-\delta}$ (JCPDs 46-0642) 雜相的生成，而於高 Y 含量中 $x = 1.1$ 及 1.2 則生成 Y_2O_3 (JCPDs 01-0831) 以及 $Y_{0.98}(CoO_3)$ (JCPDs 88-0423)。

二、熱機械性質分析

在 SOFC 的組裝操作過程中，系統需要經過多次的升溫與降溫，因此若陰極以及電解質中熱膨脹係數值差異過大，將造成電池產生彎曲甚至破裂。目前傳統商業用電解質 YSZ 以及 SDC 其熱膨脹係數約為 $9 \sim 11 \times 10^{-6} K^{-1}$ [8]。

Figure 1 為 $Y_xBa_{2-x}Co_2O_{5+\delta}$ ($0.8 \leq x \leq 1.2$) 高壓成型且燒結後之試片，利用熱膨脹分析儀在 $50^\circ C \sim 800^\circ C$ 所量測的熱膨脹曲線圖。熱膨脹曲線幾乎呈線性上升，其斜率結果可得各樣品之熱膨脹係數。熱膨脹係數值隨 Y^{3+} 含量上升而下降。

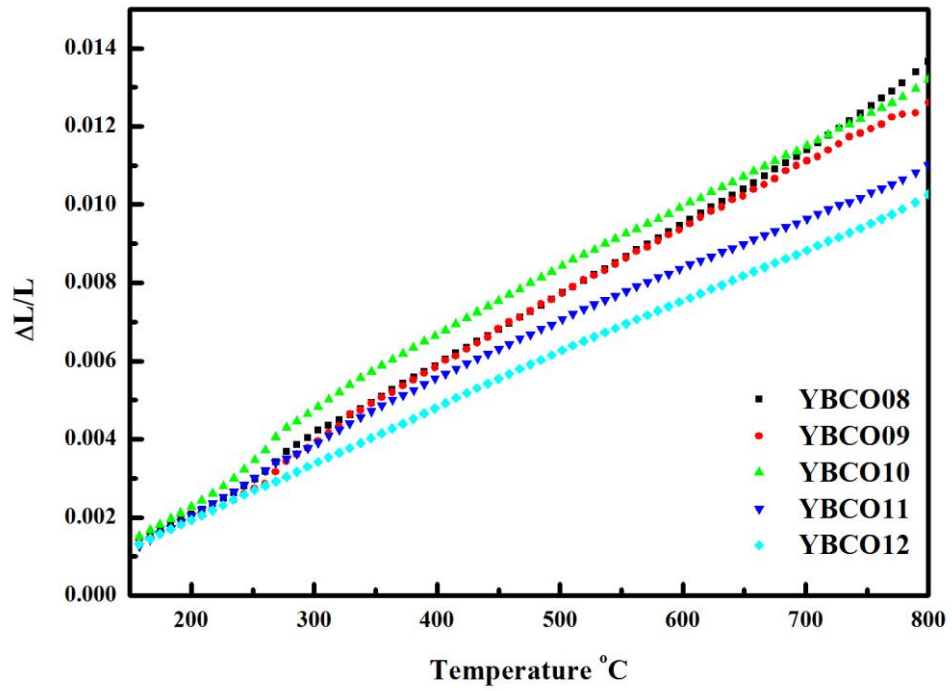


Figure 1 Thermal expansion curves of the $Y_xBa_{2-x}Co_2O_{5+\delta}$ samples between 150 and 800 °C in air

三、導電率分析

理想的陰極材料其導電率於操作溫度下須達到 100 S/cm 以上，影響陰極材料之導電率因素在於 B-site 部分的過渡元素容易產生變價，而在 A-site 位置添加高價數之離子，即可促使 B-site 位置過渡元素產生變價，進而形成電洞提升材料之電子導性^[11]。本研究以有較高氧離子導性之 $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ 材料藉由摻雜高價數之 Y^{3+} 離子製備出高電子與離子之混合導體。

導電率於 $x = 0.8 \sim 1.0$ 之樣品成功隨 Y^{3+} 含量上升而上升而在 $x = 1.0 \sim 1.2$ 之樣品卻未如預期隨 Y^{3+} 含量上升而上升，其原因則根據 K. Zhang 等人^[12]之研究可得知， $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (Ln 為釷與鐳系元素) 此雙鈣鈦礦結構。而在 $x = 1.1$ 與 1.2 之試樣中其下降較為趨緩，其歸因為 Y^{3+} 具有較強之捉氧能力使其較不易生成氧空缺，因此導電率下降較為不明顯。

四、交流阻抗分析

雙鈣態礦結構陰極材料由於其材料的特殊性，使其具有良好之電子及離子導性，而電子傳導速率遠優於離子之傳導，先前利用四點式量測方式所量測出之導電率視為此材料之電子導性。而材料之離子傳導與氧氣於陰極材料中之反應有關，而一般氧氣形成氧離子並於陰極材料之中傳導機制如下：(1) 氧分子藉由陰極材料之催化，

形成氧原子吸附於陰極之表面接收電子形成氧離子，此氧離子再藉由擴散作用傳導至電解質。(2)氧分子直接經由氣體擴散至三相界面接收電子形成氧離子，此氧離子再藉由擴散作用到達電解質。有其傳導機制可知，陰極材料應具有氧氣之吸附、氧原子之電荷轉移以及氧離子之擴散等反應。因此，本實驗將採用交流阻抗分析來進行測試，其反應機制產生將受限於頻率的變化。

藉由低價數之 Ba^{2+} 取代高價數之 Y^{3+} 將導致氧空缺之生成。從 Zhang 等人^[12]之研究可得知，雙鈣鈦礦結構之材料，由於 A-site 元素離子半徑不同導致其在小半徑之 Y^{3+} 周圍易形成氧空缺，因此在這兩種機制交互作用之下，其氧空缺將隨 Y 含量有先上升後下降之趨勢，進而導致其氧離子阻抗亦有先上升後下降之情形產生。 $x = 0.8$ 之 R_p 阻抗，從 $1.032 \Omega \text{ cm}^2$ 下降至 $0.053 \Omega \text{ cm}^2$ ； $x = 0.9$ 之 R_p 阻抗，從 $1.233 \Omega \text{ cm}^2$ 下降至 $0.057 \Omega \text{ cm}^2$ ； $x = 1.0$ 之 R_p 阻抗，從 $1.16 \Omega \text{ cm}^2$ 下降至 $0.082 \Omega \text{ cm}^2$ ； $x = 1.1$ 之 R_p 阻抗，從 $0.909 \Omega \text{ cm}^2$ 下降至 $0.056 \Omega \text{ cm}^2$ ； $x = 1.2$ 之 R_p 阻抗，從 $0.945 \Omega \text{ cm}^2$ 下降至 $0.063 \Omega \text{ cm}^2$ 。由於影響此複合式陰極材料之極化阻抗，其最大原因為氧離子擴散之阻抗，因此導致其極化阻抗亦有先上升而後下降之趨勢。

Figure 2 及 Figure 3 為 $Y_{0.8}Ba_{1.2}Co_2O_{5+\delta}$ - $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-\delta}$ / $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-\delta}$ / $Y_{0.8}Ba_{1.2}Co_2O_{5+\delta}$ - $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-\delta}$ 對稱式電池，各部阻抗經由阿瑞尼士轉換後對溫度之圖形，從活化能結果得知， R_{id} 有較高之活化能值，因此判定此阻抗對溫度影響較為劇烈。

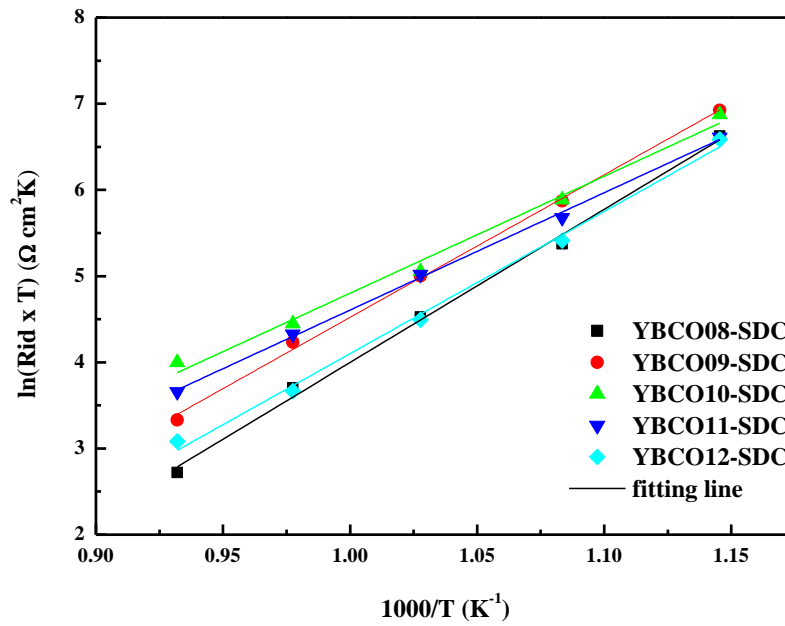
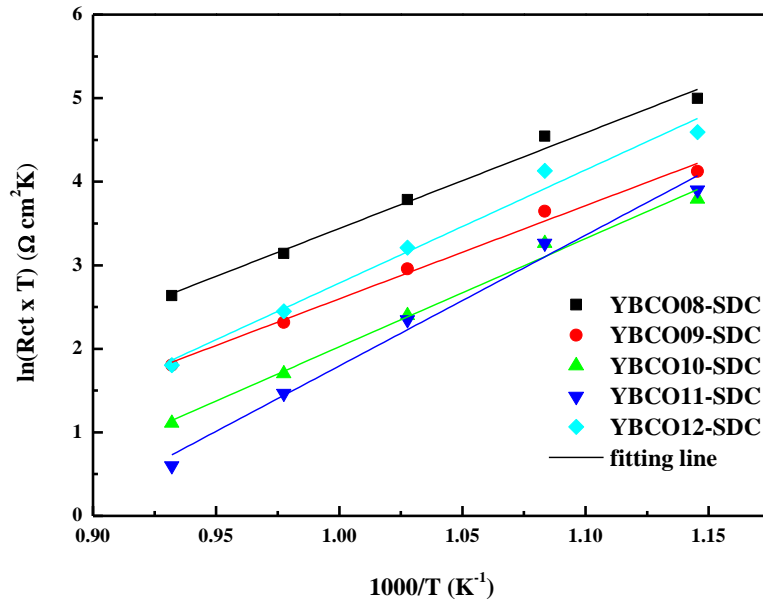


Figure 2 The Arrhenius plot of (a) R_{ct} and (b) R_{id} of $Y_xBa_{2-x}Co_2O_{5+\delta} - Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-\delta}$ / $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-\delta}$ / $Y_xBa_{2-x}Co_2O_{5+\delta} - Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-\delta}$ symmetric cell.

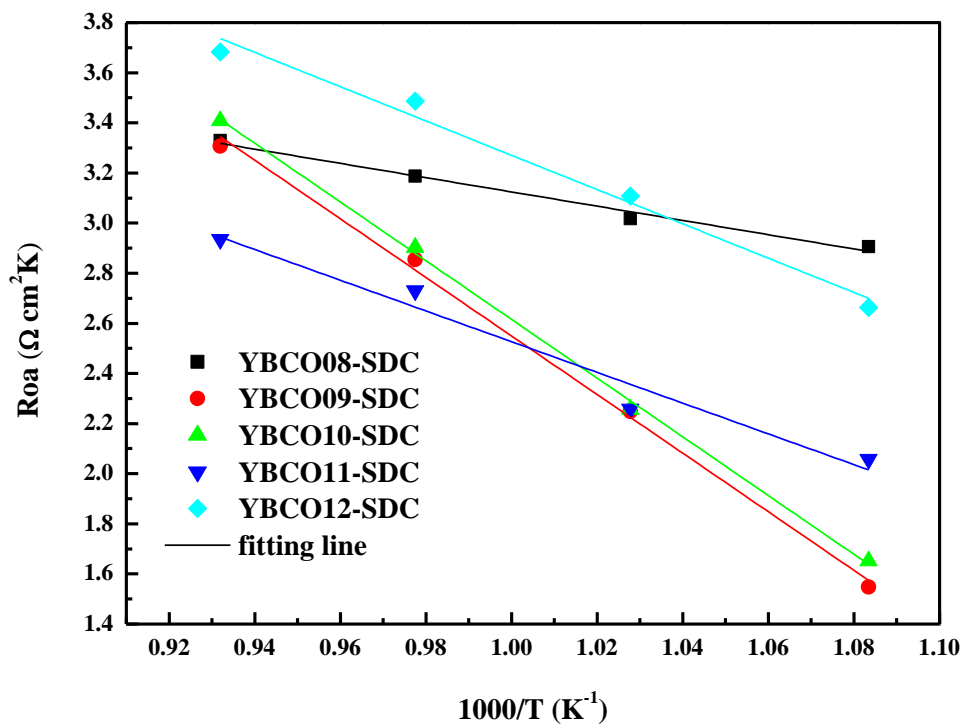


Figure 3 The Arrhenius plot of R_{oa} and of $\text{Y}_x\text{Ba}_{2-x}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta} - \text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta} / \text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta} / \text{Y}_x\text{Ba}_{2-x}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta} - \text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ symmetric cell.

五、SEM 表面微結構分析

Figure 4 為 $Y_xBa_{2-x}Co_2O_{5+\delta}$ ($0.8 \leq x \leq 1.2$) 之 SEM 圖。由圖可知此陰極材料具有多孔之結構，且不同比例之 $Y_xBa_{2-x}Co_2O_{5+\delta}$ 經由不同溫度燒結後，將可控制其孔洞大小，以求減少實驗變因。而其分布均勻的孔洞，有利於氧氣於陰極材料之中的擴散，進而增加材料與氧氣之反應面積，使氧分子更利於吸附於陰極材料表面產生氧原子，並擴散至三相介面反應成氧離子，進而提升此陰極材料之導電性質。但於 $x = 1.2$ 的樣品中，雖其孔隙率於 1120°C 燒結時能控制到與其他樣品相同，但從 SEM 微結構中則能看出，其孔隙分佈率明顯與他者不同，其孔洞分布不均勻，又從 XRD 結果中可發現 $x = 1.2$ 之樣品具有 Y_2O_3 之雜相，因此燒結過程中將導致孔洞分布不均之情形生成。

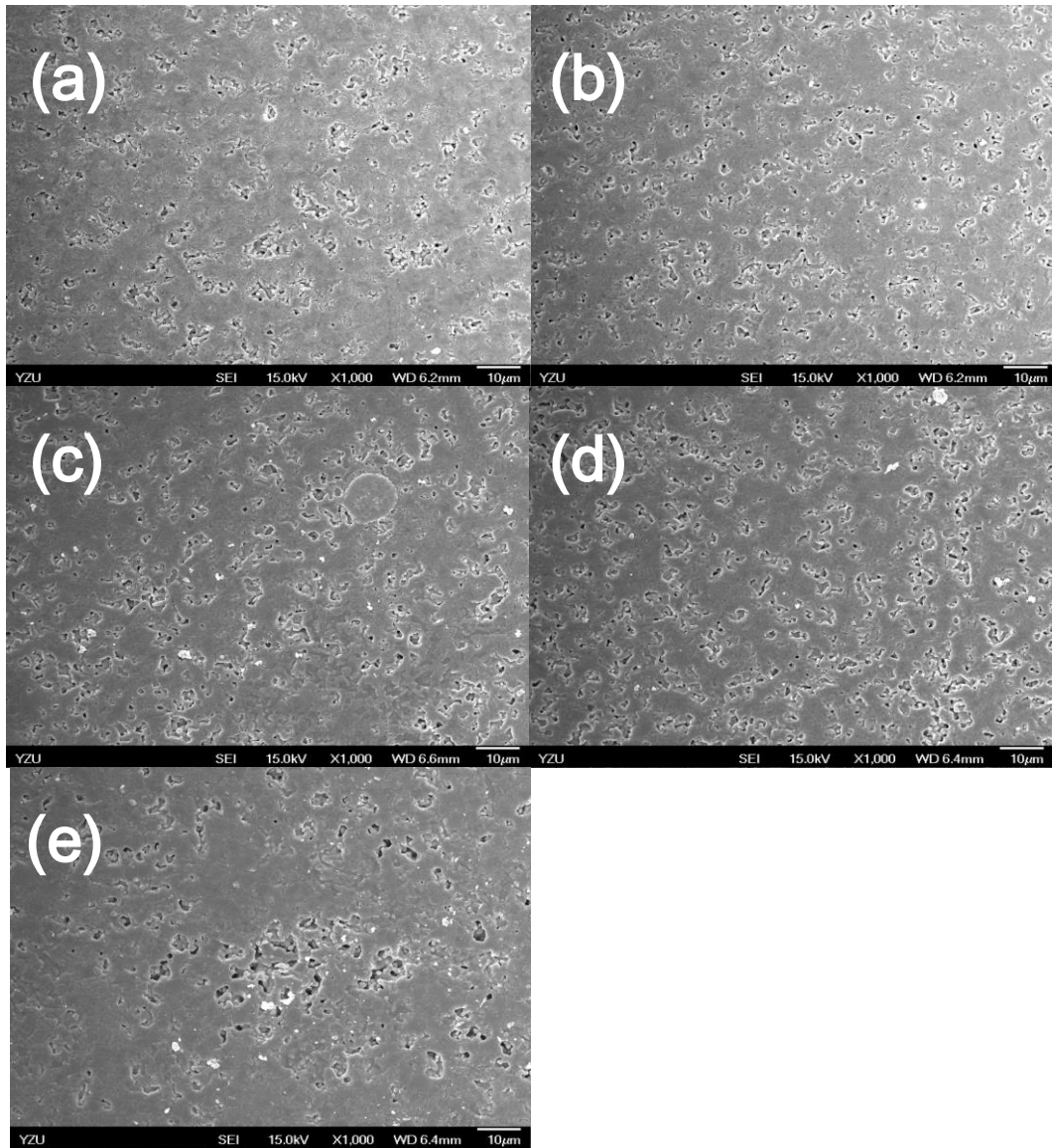


Figure 4 The SEM micrographs of $Y_xBa_{2-x}Co_2O_{5+\delta}$ ($0.8 \leq x \leq 1.2$) sample sintered at 1120 °C for 4 h. (a) $x=0.8$, (b) $x=0.9$, (c) $x=1.0$, (d) $x=1.1$, and (e) $x=1.2$.

肆、参考文献

1. N. Minh, Ceramic fuel cells, *Journal of the American Ceramic Society*, 76, 563, 1993.
2. J. Yun, S. Yoon, S. Park, J. Han, S. Nam, T.H. Lim, J.S. Kim, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 9213, 2009.
3. B. Zhu, X. Liu, Z. Zhu, R. Ljungberg, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 3385, 2008.
4. H. Gu, H. Chen, L. Gao, Y. Zheng, X. Zhu, L. Guo, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 4681, 2008.
5. Y. Fu, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 8663, 2010.
6. J. Mizusaki, Y. Yonemura, H. Kamata, K. Ohyama, N. Mori, H. Takai, H. Tagawa, M. Dokiya, K. Naraya, T. Sasamoto, H. Inaba and T. Hashimoto, *Solid State Ionics*, 132, 167, 2000.
7. J. Liu, A. Co, S. Paulson and V. Birss, *Solid State Ionics*, 177, 377, 2006.
8. J. Kim, A. Manthiram, *Journal of The Electrochemical Society*, 155, B385, 2008.
9. C. Song, *Catalysis Today*, 77, 17, 2002.
10. T. Fukui, S. Ohara, K. Murata, H. Yoshida, K. Miura and T. Inagaki,

- Journal of Power Source, 106, 142, 2002.
11. S. Kakac, A. Pramuanjaroenkij, X.Y. Zhou, International Journal of Hydrogen Energy, 32, 761, 2007.
 12. K. Zhang, L. Ge, R. Ran, Z. Shao and S. Liu, Acta Materialia, 56, 4876, 2008.