

Nghiên cứu tổng hợp và đánh giá tính chất vật liệu xúc tác hợp kim có kích thước nano PtNi/C cho phản ứng khử oxy trong pin nhiên liệu màng trao đổi proton

Đỗ Chí Linh, Phạm Thy San,
Nguyễn Ngọc Phong, Phạm Hồng Hạnh, Trần Việt Quân

Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

Trong nghiên cứu này, các hạt xúc tác hợp kim kích thước nano PtNi trên vật liệu nền cac bon Vulcan XC-72 đã được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa hóa học sử dụng chất khử NaBH_4 . Các tính chất của vật liệu xúc tác hợp kim đã được nghiên cứu và đánh giá. Các kết quả hiển vi điện tử truyền qua (TEM) đã chỉ ra rằng, các hạt xúc tác PtNi với kích thước 4-8 nm phân bố đều trên vật liệu nền cac bon. Các kết quả phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) đã xác nhận mạng tinh thể của các hạt kim loại tinh khiết Pt và hợp kim PtNi là lập phương tâm mặt. Khi có mặt kim loại Ni, mạng tinh thể của hợp kim PtNi bị co lại và ảnh hưởng lên tính chất của vật liệu xúc tác. Hoạt tính xúc tác được đánh giá bằng các phương pháp điện hóa: quét thế vòng (CV - cyclic voltammetry) và quét thế tuyến tính (LSV - linear sweep voltammetry). Các kết quả thu được chỉ ra rằng, hoạt tính xúc tác của hợp kim PtNi/C cho phản ứng khử oxy tại điện cực catốt của pin nhiên liệu màng trao đổi proton PEMFC cao hơn so với xúc tác Pt/C.

Từ khóa: chất xúc tác, hợp kim, ORR, PEMFC, tế bào nhiên liệu.

Chỉ số phân loại 1.8

Mở đầu

Pin nhiên liệu màng trao đổi proton là một nguồn năng lượng tái tạo tiềm năng trong tương lai do có nhiều ưu điểm như: khởi động nhanh, mật độ công suất cao, thân thiện với môi trường... Các hạt kim loại Pt phân tán trên vật liệu nền cac bon là vật liệu xúc tác lý tưởng cho các phản ứng điện hóa trong PEMFC bao gồm phản ứng oxy hóa hydro (HOR) tại anốt và phản ứng khử oxy tại catốt [1-5]. Tuy nhiên, Pt là một kim loại quý, rất đắt tiền và đó là một rào cản làm hạn chế khả năng ứng dụng rộng rãi của các PEMFC. Mặt khác, khi sử dụng vật liệu xúc tác Pt làm catốt, tốc độ phản ứng ORR xảy ra trên Pt rất chậm và quá thế của ORR bị cao hơn 250 mV nên làm giảm hiệu suất chuyển hóa năng lượng của PEMFC [6-8].

Vì vậy, nghiên cứu về hệ vật liệu xúc tác mới có độ bền cao và hàm lượng Pt thấp đã được quan tâm nhiều trên thế giới. Sử dụng các xúc tác hợp kim trên cơ sở Pt là một phương pháp hiệu quả để giảm quá thế của ORR và hàm lượng Pt. Trong các hệ xúc tác hợp kim, hợp kim nhị nguyên Pt-M với M là kim loại chuyển tiếp (Ni, Co, Cr...) có hoạt tính cao đối với phản ứng ORR của điện cực catốt [8-13].

Trong các vật liệu xúc tác hợp kim Pt-M, các hạt xúc tác hợp kim kích thước nano PtNi/C có tiềm năng lớn nhất cho mục tiêu giảm hàm lượng Pt trong PEMFC. Các xúc tác này có hoạt tính cao đối với ORR và có khả năng ngăn ngừa hiện tượng ngộ độc xúc tác do CO. Thêm nữa, một vài nghiên cứu đã chỉ ra rằng, quá thế của ORR trên xúc tác PtNi/C là thấp hơn 80 mV nên hoạt tính của xúc tác cao hơn 3-5 lần so với kim loại Pt tinh khiết. Trong tổng hợp xúc tác hợp kim, tính chất của xúc tác bị ảnh hưởng nhiều bởi quá trình xử lý nhiệt [12-19].

Trong nghiên cứu này, các hạt xúc tác hợp kim PtNi phân tán trên vật liệu nền cac bon Vulcan XC-72 đã được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa hóa học. Tính chất của vật liệu xúc tác PtNi/C đã được nghiên cứu và đánh giá. Ảnh hưởng của hàm lượng Ni trong hợp kim và quá trình xử lý nhiệt lên tính chất của xúc tác hợp kim cũng sẽ được thảo luận.

Thực nghiệm

Tổng hợp vật liệu xúc tác Pt/C và PtNi/C

Vật liệu nền cac bon Vulcan XC-72 sử dụng trong quy trình tổng hợp xúc tác được mua của hãng Fuelcell earth (USA). Trước khi sử dụng, vật

SYNTHESIS AND EVALUATION OF PtNi/C NANO-SIZED ALLOY CATALYST FOR OXYGEN REDUCTION REACTION IN PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELL

Summary

In this research, Vulcan XC-72 carbon supported PtNi alloy catalyst nanoparticles have been synthesized by the deposition method using NaBH_4 as a reduction agent. The properties of the synthesized PtNi/C catalyst have been researched and evaluated. Transmission electron microscope (TEM) results have shown that PtNi alloy catalyst particles are dispersed evenly on the carbon substrate with the size in the range of 4-8 nm. X-ray diffraction (XRD) analysis has confirmed that the crystal lattice of Pt and PtNi alloy is face-centered cubic. In presence of Ni atom, XRD has shown that the structure of PtNi alloy crystal has been contracted, which affects the catalyst properties. The catalyst activity has been evaluated by electrochemical methods including cyclic voltammetry (CV) and linear sweep voltammetry (LSV). The electrochemical results have indicated that the activity of PtNi/C alloy catalyst toward oxygen reduction reaction on cathode of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) is higher in comparison with that of Pt/C catalyst.

Keywords: alloy, catalyst, fuel cell, ORR, PEMFC.

Classification number 1.8

liệu nền được xử lý nhiệt tại 500°C trong 2 h. Sau khi để nguội trong không khí, vật liệu cac bon được rửa sạch bằng một lượng lớn nước khử ion (DI) và sau đó được sấy tại 100°C trong 1 h. Quy trình tổng hợp xúc tác Pt/C và PtNi/C được thực hiện như sau: vật liệu cac bon được phân tán vào trong hỗn hợp dung môi ethylene glycol và nước DI. Các tiền chất $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merch, Đức) được thêm vào theo tính toán để thu được hàm lượng kim loại khoảng 20% trọng lượng vật liệu xúc tác. Toàn bộ hỗn hợp được siêu âm trong 1 h và sau đó một lượng dư chất khử NaBH_4 0,01M được đưa vào hỗn hợp rồi đun tại nhiệt độ 80°C trong 4 h. Cuối cùng vật liệu xúc tác thu được sẽ được lọc rửa nhiều lần bằng nước DI và nung tại 60°C trong 12 h. Các mẫu xúc tác hợp kim được tổng hợp với các tỷ lệ nguyên

tử giữa Pt và Ni khác nhau bao gồm Pt_3Ni_1 , Pt_2Ni_1 , Pt_1Ni_1 , Pt_1Ni_2 và Pt_1Ni_3 . Một mẫu xúc tác Pt/C cũng được tổng hợp tại cùng điều kiện với mục đích đối chứng. Để nghiên cứu ảnh hưởng của quá trình xử lý nhiệt, các xúc tác hợp kim được nung trong lò ống trong môi trường khí khử 95% Ar + 5% H_2 .

Phương pháp nghiên cứu

Nhiều xạ tia X:

Phương pháp nhiễu xạ tia X được sử dụng để nghiên cứu cấu trúc của vật liệu xúc tác. Các mẫu được chuẩn bị dưới dạng bột và được phân tích bằng máy SIEMEN D5000 với tia $\text{CuK } \alpha$ có nguồn công suất 30 kW tại Viện Khoa học vật liệu. Bước sóng của tia X là 0,154 nm, tốc độ quét góc 2θ là $0,04^\circ/\text{s}$.

Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM):

Kích thước và sự phân bố của các hạt xúc tác trên vật liệu nền được quan sát bằng hiển vi điện tử truyền qua. Các mẫu được chụp bằng thiết bị JEM 1010 (JEOL-Japan) với các độ phóng đại khác nhau tại Viện Vệ sinh dịch tễ Trung ương.

Phương pháp điện hóa:

Phương pháp điện hóa là phương pháp phổ biến nhất được dùng trong đánh giá hoạt tính và độ bền của các vật liệu xúc tác sử dụng trong PEMFC. Với các phép đo điện hóa, vật liệu xúc tác được chuẩn bị dưới dạng mực có thành phần: 6 mg bột xúc tác; 6,2 ml nước DI; 2 ml isopropyl alcohol; 16,2 μl dung dịch Nafion 10%. Mực xúc tác được siêu âm trong 30 phút trước khi sử dụng. Lớp xúc tác được chế tạo bằng cách nhỏ giọt trên mẫu cac bon mật độ cao. Sau mỗi lần nhỏ, mẫu được sấy khô trong điều kiện phòng. Quá trình này được lặp lại cho tới khi đạt được mật độ xúc tác kim loại khoảng $0,4 \text{ mg}/\text{cm}^2$.

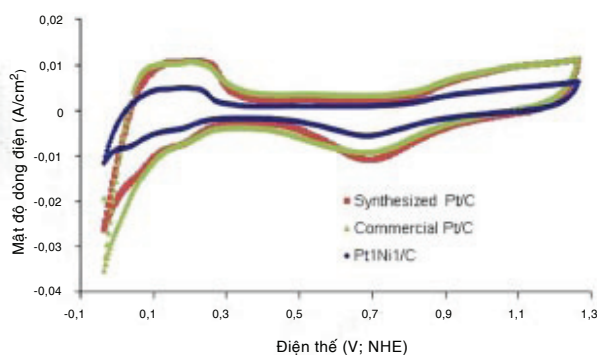
Các phép đo điện hóa được thực hiện trong hệ điện hóa 3 điện cực với Pt là điện cực đối và calomel bão hòa là điện cực so sánh. Diện tích mẫu đo là 1 cm^2 và dung dịch đo là H_2SO_4 0,5M với thiết bị đo PARSTAT 2273 (EG&G -USA).

Để đánh giá hoạt tính xúc tác, các mẫu được đo CV trong khoảng thế 0-1,3 V (NHE) với tốc độ quét là $50 \text{ mV}/\text{s}$. Trước khi thực hiện phép đo, các mẫu được phân cực tại giá trị điện thế đầu trong 60 s. Từ đường cong CV có thể dễ dàng tính được giá trị bề mặt điện hóa (ESA) đặc trưng cho hoạt tính của vật liệu xúc tác. Để đánh giá độ bền, các mẫu được đo CV trong khoảng điện thế 0,5-1,2 V (NHE) trong 1000 chu kỳ với tốc độ quét $100 \text{ mV}/\text{s}$. Sự thay đổi độ bền của xúc tác được đánh giá qua sự suy giảm giá trị ESA sau thử nghiệm độ bền.

Sự cải thiện hoạt tính xúc tác hợp kim cho ORR được đánh giá bằng phép đo LSV. Khoảng thế quét là 1-0,7 V với tốc độ quét 1 mV/s.

Kết quả và thảo luận

Đánh giá tính chất của vật liệu xúc tác hợp kim PtNi/C

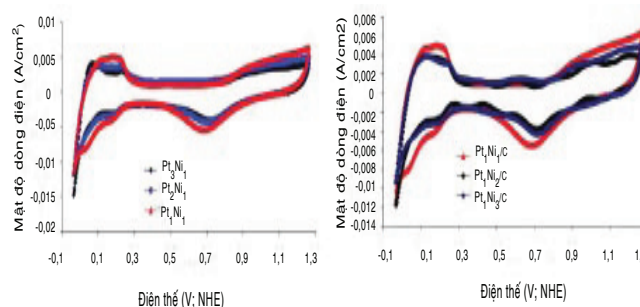


Hình 1: các đường CV của các mẫu xúc tác: Pt/C thương mại (fuelcellearth), Pt/C tổng hợp và Pt₁Ni₁/C trong dung dịch H₂SO₄ 0,5M; tốc độ quét thế 50 mV/s

Hình 1 biểu diễn đường cong CV của các mẫu xúc tác Pt/C thương mại (fuelcellearth), Pt/C tổng hợp và Pt₁Ni₁/C trong dung dịch H₂SO₄ 0,5M. Nhìn chung, cả ba đường cong CV đều có hình dạng gần tương tự nhau. Trên các đường CV xuất hiện các pic điện hóa tương ứng với các phản ứng điện hóa khác nhau xảy ra trên bề mặt vật liệu xúc tác. Trong khoảng điện thế 0-0,4 V, các pic điện hóa ứng với quá trình hấp phụ/nhả hấp phụ của H₂ trên bề mặt kim loại Pt. Trong quá trình quét thế thuận, khoảng điện thế từ 0,4 đến 0,8 V xảy ra quá trình nạp điện tích của lớp điện tích kép bởi sự hấp phụ của các nhóm chức bị ôxy hóa. Tại giá trị điện thế 0,85 V, quá trình ôxy hóa kim loại Pt bắt đầu xảy ra tạo thành các ôxit của Pt. Tương ứng đối với quá trình này, xuất hiện một pic của quá trình khử của Pt-O trong quá trình quét thế nghịch. Trong 3 đường cong CV, diện tích các pic của Pt/C tổng hợp là lớn nhất. Mẫu xúc tác hợp kim Pt₁Ni₁/C có diện tích các pic điện hóa nhỏ hơn so với cả hai loại xúc tác kim loại tinh khiết Pt/C. Điều này có thể liên quan tới hàm lượng Pt và kích thước các hạt của xúc tác hợp kim. Đường cong CV của xúc tác hợp kim có một sự thay đổi nhỏ của các pic, điện hóa và vì vậy các quá trình điện hóa xảy ra trên bề mặt xúc tác hợp kim có thể bị ảnh hưởng bởi sự có mặt của kim loại Ni.

Hàm lượng của Ni cũng ảnh hưởng nhiều đến hoạt tính của các xúc tác hợp kim PtNi/C. Hình 2 là các đường cong CV của các xúc tác hợp kim trên vật liệu nền cac bon: Pt₃Ni₁, Pt₂Ni₁, Pt₁Ni₁, Pt₁Ni₂

và Pt₁Ni₃. Khi hàm lượng Ni kim loại tăng, diện tích của các pic điện hóa trên đường cong CV giảm, dẫn đến giá trị ESA của các xúc tác hợp kim cũng giảm tương ứng. Bảng 1 thể hiện các giá trị ESA của các mẫu xúc tác hợp kim được tính toán từ các đường cong CV trong dung dịch H₂SO₄ 0,5M.

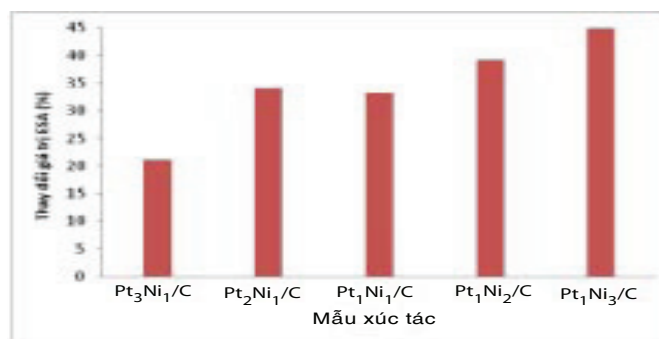


Hình 2: các đường cong CV của các mẫu xúc tác hợp kim có hàm lượng Ni khác nhau trong dung dịch H₂SO₄ 0,5M; tốc độ quét thế 50 mV/s

Bảng 1: các giá trị ESA của các mẫu xúc tác hợp kim với hàm lượng Ni khác nhau

Mẫu	Pt ₃ Ni ₁ /C	Pt ₂ Ni ₁ /C	Pt ₁ Ni ₁ /C	Pt ₁ Ni ₂ /C	Pt ₁ Ni ₃ /C	Pt/C	Pt/C thương mại
ESA (m ² /g Pt)	12,68	11,07	18,06	9,60	10,63	43,02	36,47

Mặt khác, hàm lượng Ni cũng ảnh hưởng đến độ bền của các xúc tác hợp kim PtNi/C. Hình 3 biểu diễn sự thay đổi các giá trị ESA của các mẫu xúc tác hợp kim sau thử nghiệm độ bền 1000 chu kỳ. Có thể dễ dàng nhận thấy rằng các mẫu xúc tác đều suy giảm giá trị ESA sau thử nghiệm độ bền. Trên đồ thị mẫu xúc tác Pt₁Ni₁/C có độ bền tương đối cao cho PEMFC.

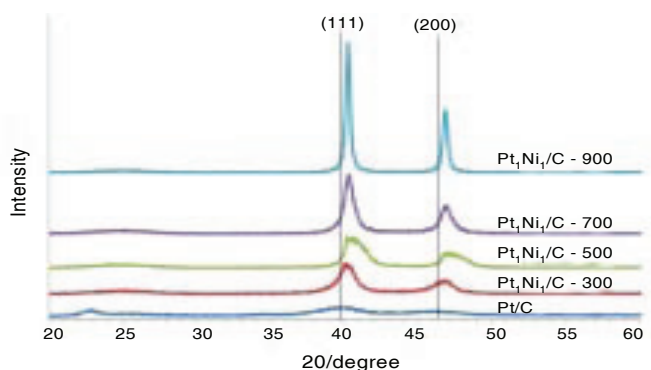


Hình 3: sự thay đổi giá trị ESA của các mẫu xúc tác hợp kim sau thử nghiệm độ bền 1000 chu kỳ

Ảnh hưởng của xử lý nhiệt đến tính chất của các xúc tác hợp kim

Khi tổng hợp xúc tác hợp kim, quá trình xử lý nhiệt đóng một vai trò quan trọng trong việc nâng

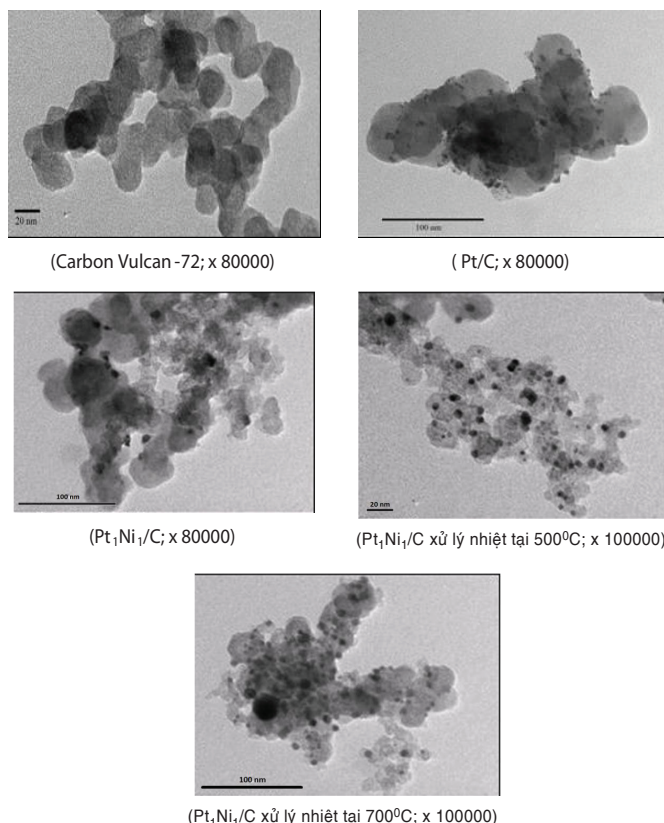
cao tính chất của vật liệu xúc tác. Trong quá trình xử lý nhiệt, các tạp chất không muốn sẽ bị loại bỏ và quá trình hợp kim hóa cũng sẽ xảy ra, dẫn đến làm tăng sự phân bố của các hạt xúc tác trên vật liệu nền. Để nghiên cứu ảnh hưởng của quá trình xử lý nhiệt lên tính chất của xúc tác hợp kim, mẫu Pt_1Ni_1/C được tiến hành nung tại các nhiệt độ khác nhau: 300, 500, 700 và 900°C trong môi trường khí hỗn hợp 95% Ar và 5% H_2 . Sự thay đổi cấu trúc của các xúc tác hợp kim được đánh giá bằng phân tích XRD và được trình bày trên hình 4. Đối với xúc tác Pt/C, kết quả XRD thể hiện các pic nhiễu xạ rộng, không rõ nét và cấu trúc mạng tinh thể của Pt được xác nhận là lập phương tâm mặt. Điều này có thể giải thích rằng kích thước của các hạt xúc tác Pt tổng hợp được là rất nhỏ và có thể ở cả dạng cấu trúc vô định hình. Khi có mặt nguyên tử Ni, các kết quả giản đồ XRD có sự thay đổi nhỏ. Các giá trị góc 2θ tương ứng với các mặt (111) và (200) bị dịch chuyển về hướng có giá trị lớn hơn so với phổ chuẩn của Pt kim loại. Không quan sát thấy pic riêng của Ni và các ôxit của Ni trên kết quả XRD. Như vậy, cấu trúc mạng tinh thể của xúc tác hợp kim cũng là lập phương tâm mặt. Các xúc tác hợp kim có thể đã tạo thành một dung dịch rắn và mạng tinh thể của chúng bị co lại. Trong quá trình đồng kết tủa, các nguyên tử Ni thay thế ngẫu nhiên vào trong vị trí của nguyên tử Pt trong mạng tinh thể. Do kích thước của nguyên tử Ni nhỏ hơn nhiều so với nguyên tử Pt nên các thông số mạng của vật liệu hợp kim bị nhỏ đi. Với xử lý nhiệt, các pic nhiễu xạ của vật liệu hợp kim trở nên rõ nét hơn và độ rộng của pic cũng thu hẹp lại rất nhiều. Điều này có thể do sự chuyển trạng thái của các hạt kim loại từ vô định hình sang tinh thể và kích thước của các hạt trở nên to hơn do quá trình hợp kim hóa.



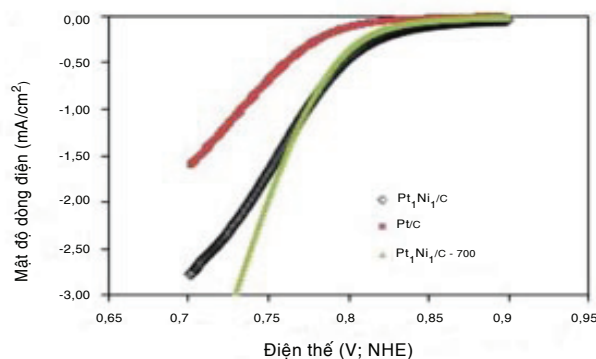
Hình 4: giản đồ XRD của các mẫu Pt/C, Pt_1Ni_1/C khi không có và có xử lý nhiệt tại các nhiệt độ khác nhau

Sự thay đổi kích thước hạt của xúc tác cũng được quan sát trên các ảnh TEM. Hình 5 giới thiệu các ảnh TEM của cac bon Vulcan, các xúc tác Pt/C và hợp kim Pt_1Ni_1/C . Trên ảnh TEM, vật liệu cac bon có

màu xám và ở dạng hình cầu với kích thước khoảng 30-40 nm. Các điểm màu đen phân bố trên vật liệu nền cac bon là các hạt xúc tác kim loại. Đối với xúc tác Pt/C, kích thước các hạt khoảng 2-3 nm, trong khi các hạt xúc tác hợp kim có kích thước nằm trong khoảng 4-8 nm. Sau khi xử lý nhiệt tại 500 và 700°C, kích thước hạt xúc tác hợp kim tăng lên và nằm trong khoảng 6-10 nm. Sự thay đổi kích thước hạt sau xử lý nhiệt có thể là do quá trình hợp kim hóa. Tuy nhiên, độ phân bố của các hạt xúc tác trên vật liệu nền được cải thiện rõ rệt.

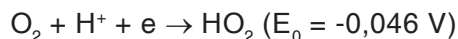
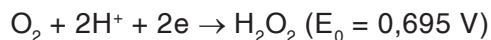
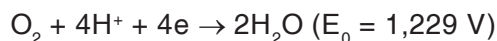


Hình 5: các ảnh TEM của cac bon Vulcan và các xúc tác Pt/C và Pt_1Ni_1 khi không có và có xử lý nhiệt tại các nhiệt độ khác nhau



Hình 6: các đường cong LSV trong dung dịch H_2SO_4 0,5M của các mẫu xúc tác: Pt/C, Pt_1Ni_1/C và Pt_1Ni_1/C có xử lý nhiệt tại 700°C; tốc độ quét thế 1 mV/s

Để hiểu rõ hơn vai trò của kim loại Ni trong quá trình xúc tác đối với phản ứng ORR, các mẫu xúc tác được đo LSV trong dung dịch H_2SO_4 0,5M. Hình 6 là các đường cong phân cực LSV của các xúc tác Pt/C và $\text{Pt}_1\text{Ni}_1/\text{C}$ khi không có và có xử lý nhiệt tại 700°C . Khi có mặt kim loại Ni, phản ứng khử oxy xảy ra tại điện thế dương hơn so với xúc tác Pt/C. Thêm nữa, mật độ dòng điện phân cực của mẫu xúc tác hợp kim cũng tăng lên. Tại cùng giá trị điện thế 0,75 (NHE), giá trị mật độ dòng điện của xúc tác hợp kim cao hơn nhiều so với xúc tác Pt/C. Điều này có thể được giải thích do sự có mặt của kim loại Ni làm giảm quá trình hấp phụ của các nhóm chức chứa oxy trên bề mặt kim loại. Mặt khác, trong môi trường axit mạnh cơ chế của phản ứng khử oxy thường xảy ra tại các giá trị điện thế khác nhau với các phản ứng như sau:



Vì vậy, việc giảm hấp phụ các nhóm chức trung gian làm cho phản ứng khử oxy trở nên dễ xảy ra hơn với cơ chế trao đổi trực tiếp 4 điện tử tại giá trị điện thế tiêu chuẩn 1,229 V, nghĩa là hiệu suất của PEMFC đạt được giá trị cao. Sau khi xử lý nhiệt, hoạt tính của xúc tác hợp kim vẫn cao hơn so với xúc tác Pt/C. Tại các giá trị mật độ dòng phân cực nhỏ, hoạt tính xúc tác hợp kim giảm nhưng sự thay đổi này là không đáng kể so với mẫu không có xử lý nhiệt. Điều này có thể liên quan đến sự thay đổi kích thước hạt do sự xử lý nhiệt hợp kim. Tuy nhiên, ở mật độ dòng điện cao, hoạt tính của xúc tác hợp kim có xử lý nhiệt cao hơn so với mẫu không có xử lý nhiệt. Các kết quả này chỉ ra rằng với xử lý nhiệt tính chất và độ bền của các xúc tác hợp kim được nâng cao đáng kể.

Kết luận

Vật liệu xúc tác hợp kim PtNi kích thước nhỏ hơn 10 nm phân tán trên vật liệu nền cac bon Vulcan XC-72 với các hàm lượng Ni khác nhau đã được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa hóa học. Kích thước và cấu trúc của các hạt xúc tác hợp kim bị ảnh hưởng nhiều bởi quá trình xử lý nhiệt và quá trình này cũng làm thay đổi tính chất của các vật liệu xúc tác.

Các kết quả điện hóa thu được chỉ ra rằng tính chất của xúc tác hợp kim $\text{Pt}_1\text{Ni}_1/\text{C}$ cao hơn nhiều so với xúc tác Pt/C. Xúc tác hợp kim $\text{Pt}_1\text{Ni}_1/\text{C}$ xử lý nhiệt tại 700°C có hoạt tính cao đối với phản ứng khử oxy trong PEMFC.

Lời cảm ơn

Bài báo này được hoàn thành nhờ sự trợ giúp tài chính từ đề tài VAST03.08/14-15 “Nghiên cứu phát triển pin nhiên liệu màng trao đổi proton (PEMFC) sử dụng nhiên liệu hydro” của Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VAST) và sự giúp đỡ của Viện Khoa học vật liệu (IMS).

Tài liệu tham khảo

- [1] Yun Wang, Ken S. Chen, Jeffray Mishler, Sung Chan Cho, Xavier Cordobes Adroher (2011), *Applied Energy* **88** 981.
- [2] Chi Linh Do, Thy San Pham, Phong Nguyen Ngoc, Quan Tran Viet, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, **Vol.4, No.3**.
- [3] Thai Giang Hong, San Pham Thy, Phong Nguyen Ngoc, Linh Do Chi, Quan Tran Viet (2013), *Proc. Inter. Conf. on sustainable energy development* 167.
- [4] A. Esmaeilifar, M.H. Eikani (2010), *Energy* **35** 3941.
- [5] Ikuma Takahashi, Shyam S. Kocha (2010), *Journal of Power Sources* **195** 6312.
- [6] A.S. Arico, A. Stassi, E. Modica, R. Ornelas, I. Gatto, E. Passalacqua, V. Antonucci (2008), *Journal of Power Sources* **178** 525.
- [7] Dong-Ha Lim, Weon Doo Lee, Ho-In Lee (2008), *Catalysis Surveys from Asia* **12** 310.
- [8] Yuyan Shao, Geping Yin, Yunzhi Gao (2007), *Journal of Power Sources* **171** 558.
- [9] A.M. Chaparro, A.J. Martin, M.A. Folgado, B. Gallardo, L. Daza (2009), *International Journal of Hydrogen Energy* **34** 4838.
- [10] U. Koponen, H. Kumpulainen, M. Bergelin, J. Keskinen, T. Peltonen, M. Valkiainen, M. Wasberg (2003), *Journal of Power Sources* **118** 325.
- [11] Zhuang Xu, Huamin Zhang, Hexiang Zhong, Qihong Lu, Yunfeng Wang, Dangsheng Su (2012), *Applied Catalysis B: Environmental* **111-112** 264.
- [12] Bin Fang, Bridgid N. Wanjala, Jun Yin, Rameshwori Loukrakpam, Jin Luo, Xiang Hu, Jordan Last, Chuan-Jian Zhong (2012), *International Journal of Hydrogen Energy* **37** 4627.
- [13] Dae-Soo Yang, Min-Sik Kim, Min Young Song, Jong-Sung Yu (2012), *International Journal of Hydrogen Energy* **37** 13681.
- [14] Weon-Doo Lee, Dong-Ha Lim, Hee-Joon Chun, Ho-In Lee (2012), *International Journal of Hydrogen Energy* **37** 12629.
- [15] F. Godýnez-Salomon, M. Hallen-Lopez, O. Solorza-Feria (2012), *International Journal of Hydrogen Energy* **37** 14902.
- [16] Kaushik Jayasayee et al (2012), *Applied Catalysis B: Environmental* **111-112** 515
- [17] Yong-Hun Choa et al (2012), *Electrochimica Acta* **59** 264.
- [18] Cicero et al (2007), *Journal of Power Sources* **173** 891.
- [19] B.P. Vinayan et al (2012), *International Journal of Hydrogen Energy* **37** 412.