

ranjbar@cc.iut.ac.ir :

(دریافت مقاله: ۱۳۹۱/۳/۷ ؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۱/۱۱/۸)

(PLD)	(STO) SrTiO ₃ (00)	(BSCF) Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{2-δ}
		BSCF
		XRD
		(XRD) X
	(RMS)	(AFM)
°C	°C	°C
K _{chem}		BSCF (K _{chem})

سرعت واکنش‌های الکتروود و کاهش مقاومت اهمی پیل مفید است، در عین حال احتمال انجام واکنش‌های نامطلوب بین اجزای پیل و نیاز به استفاده از روابط میانی فلزی گران قیمت را افزایش می‌دهد. بنابراین، در سال‌های اخیر تلاش برای کاهش دمای کاری این نوع پیل سوختی، به طوری که از عملکرد آن کاسته نشود، افزایش یافته است [۳]. در پیل سوختی اکسید جامد با دمای کاری کاهش یافته (۷۵۰-۵۰۰°C)، که به پیل سوختی اکسید جامد دمای میانی معروف است، انتخاب متنوع‌تری برای اجزای وجود دارد. یکی از اجزای اساسی پیل سوختی کاتد است که مهمترین خاصیت آن رسانندگی الکتریکی بالا از نوع الکترونی

پیل‌های سوختی ابزاری مؤثر برای تبدیل انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی هستند که به علت بازده بالا و آلودگی زیست محیطی و صوتی پایین، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۱]. در بین انواع مختلف پیل‌های سوختی، پیل سوختی اکسید جامد (SOFC) با داشتن مزایایی از قبیل توان تبدیل انرژی بالا و همچنین امکان استفاده از انواع سوخت‌ها به واسطه دمای کاری بالا، از اهمیت بسزایی برخوردار می‌باشد [۲]. پیل‌های سوختی اکسید جامد اولیه در دماهای بالا (۸۰۰-۱۰۰۰°C) کار می‌کردند. دمای کاری بالا در این نوع پیل سوختی، هر چند در افزایش

و یونی (رسانندگی الکترونی و یونی آمیخته) است. به علاوه، الکتروود پیل سوختی اکسید جامد باید ساختاری متخلخل داشته باشد تا واکنش دهنده‌ها بتوانند به طور مؤثرتری به محل‌های واکنش منتقل شوند [۴]. در بین انواع مواد مختلفی که رسانندگی الکترونی و یونی آمیخته دارند، کاتدهای مبتنی بر ساختار اکسید پرووسکایتی به شکل کلی ABO_3 ، که A یک کاتیون دو یا سه ظرفیتی از فلزات قلیایی یا قلیایی خاکی و B یک کاتیون چهار یا سه ظرفیتی از فلزات واسطه می‌باشد، خواص رسانندگی خوبی از خود نشان می‌دهند [۵]. این مواد با قابلیت جای‌نشانی کاتیون‌های نوع دهنده یا پذیرنده در جایگاه A و B ، امکان افزایش رسانندگی الکتریکی را ایجاد می‌کنند. غلظت بالای تهی‌جا‌های اکسیژن که منجر به نفوذپذیری بالای یون اکسیژن در این ساختار می‌شود نیز از دیگر خواص مشخصه و مطلوب اکسیدهای پرووسکایتی برای استفاده آنها به‌عنوان کاتد پیل سوختی اکسید جامد است. به طور کلی، گزارش‌هایی در مورد ماده پرووسکایتی $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ (SCF) با ویژگی رسانندگی الکتریکی و نفوذپذیری اکسیژن بالا ارائه شده است [۶]. با این حال، این ماده دارای مشکلاتی چون پایداری ساختاری و شیمیایی پایین در دماهای کمتر از $790^\circ C$ برای استفاده به‌عنوان کاتد پیل سوختی اکسید جامد دمای میانی می‌باشد. مطالعات نشان داده‌اند که آرایش جایگاه A توسط کاتیون‌هایی با شعاع یونی بزرگتر نظیر Ba^{2+} در بهبود پایداری ماده SCF مؤثر است [۶]. در میان آرایش‌های مختلف، ترکیب $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ (BSCF) علاوه بر ویژگی رسانندگی الکتریکی و یونی بالا، پایداری فاز و شیمیایی خوبی در دمای کاری پیل سوختی اکسید جامد دمای میانی از خود نشان داده است. بنابراین BSCF کاندیدای امید بخشی برای کاتد این نوع پیل سوختی معرفی شده است [۶-۸]. همچنین، یکی از روش‌های افزایش سطوح واکنش و در نتیجه کاهش مقاومت اجزای پیل و بهبود عملکرد آن، ساخت آنها به صورت لایه نازک است [۶]. معلوم شده است به علت حفظ استیوکیومتری در روش لایه‌نشانی لیزر پالسی، این روش گزینه مناسبی برای لایه‌نشانی لایه‌های نازک پرووسکایتی است [۹]. در این روش عوامل مختلفی چون دمای زیرلایه، چگالی انرژی لیزر و فشار

اکسیژن بر خصوصیات فیزیکی لایه تأثیرگذار است. علاوه بر آن با کنترل تعداد پالس لیزر به خوبی می‌توان ضخامت لایه را کنترل کرد. در روش لایه‌نشانی لیزر پالسی، پالس لیزر روی سطح جامد هدف کانونی می‌شود. جذب بالای تابش الکترومغناطیسی توسط سطح هدف منجر به تبخیر سریع مواد آن می‌شود. ماده تبخیر شده، شامل گونه‌های یونی و برانگیخته شده است که به صورت یک پلاسمای برافروخته (پلوم^۱) از هدف کنده شده و فوراً جلوی نمونه در محفظه ایجاد می‌شود. با چگالیده شدن پلوم ایجاد شده روی سطح زیرلایه، رشد لایه آغاز می‌شود. ساخت و بررسی خواص الکتریکی لایه‌های نازک ماده کاتدی BSCF قبلاً توسط تعدادی از محققین گزارش شده است [۳] و [۶]. با این حال، تاکنون تأثیر پارامترهای لایه‌نشانی نظیر دما و فشار اکسیژن بر خواص این ماده بررسی نشده است. با توجه به اهمیت نقش اکسیژن در خواص کاتدی پیل سوختی، در این پژوهش نیز سعی شده است تأثیر فشار اکسیژن روی خواص مورفولوژی، الکتریکی و الکتروشیمیایی لایه‌های نازک ماده کاتدی BSCF تهیه شده به روش لایه‌نشانی لیزر پالسی مورد بررسی قرار گیرد.

در ابتدا نمونه پودری BSCF به روش سل-ژل ساخته شد. در این روش از نمک‌های نیتراتی $Ba(NO_3)_2$ ، $Sr(NO_3)_2$ ، $Co(NO_3)_2$ ، $Fe(NO_3)_3$ و اسید سیتریک تهیه شده از شرکت مرک^۳ برای ساخت ماده استفاده شد. پس از دو مرتبه تکلیس نمونه پودری در دمای $600^\circ C$ به مدت ۴ ساعت، از آن قرصی به قطر ۲ cm و ضخامت ۳ mm تحت فشار هیدرولیکی ۸۰ bar تهیه و در دمای $1000^\circ C$ به مدت ۱۰ ساعت کلوخه سازی شد. ساختار بلوری نمونه هدف توسط دستگاه پراش پرتو X (XRD) با طول موج 1.5469 \AA از چشمه CuK_{α} مدل (Philips XPERT)، مطالعه شد. همچنین،

۱. Plume

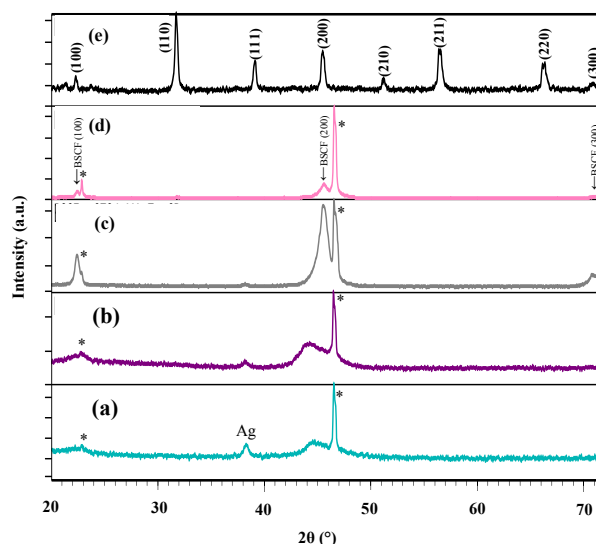
۲. $N_2H_{10}O_6$

۳. Merck

پیل سوختی انجام شد. سیم‌های جریان و ولتاژ از جنس نقره انتخاب و به وسیله چسب نقره روی سطح نمونه چسبانده شدند. سیم‌های چسبانده شده در دو انتها مربوط به جریان عبوری از نمونه و سیم‌های روی سطح نمونه مربوط به ولتاژ می‌باشند. در اندازه‌گیری مقاومت نمونه‌های حجمی و لایه‌های نازک، به ترتیب جریان مستقیمی به اندازه ۳ mA و ۱۰ μ A از نمونه‌ها عبور داده شد. در حین اندازه‌گیری، نمونه روی پروب نصب شده و داخل کوره لوله‌ای قابل برنامه‌ریزی قرار داده شد. برای اندازه‌گیری دما از یک ترموکوپل نوع K استفاده شد. ترموکوپل به فاصله ۳ میلی‌متر زیر نمونه قرار داده شد.

همچنین از روش واهلش رسانندگی الکتریکی برای بررسی رفتار نمونه در برابر ورود ناگهانی شار اکسیژن استفاده شد. به این منظور ابتدا گاز آرگون (کمتر از ۰/۴ lit/min) به داخل کوره جریان پیدا کرد. در حین شارش آرگون به داخل لوله کوارتز، نمونه با سرعت ۱ $^{\circ}$ C/min تا دمای مورد نظر گرم شد و سپس دما ثابت نگه داشته شد. پس از مدتی آرگون قطع و بلافاصله شار اکسیژن وصل شد. مقاومت الکتریکی نمونه در برابر ورود ناگهانی گاز اکسیژن در بازه زمانی اندازه‌گیری توسط نرم‌افزار LAB-VIEW ثبت شد.

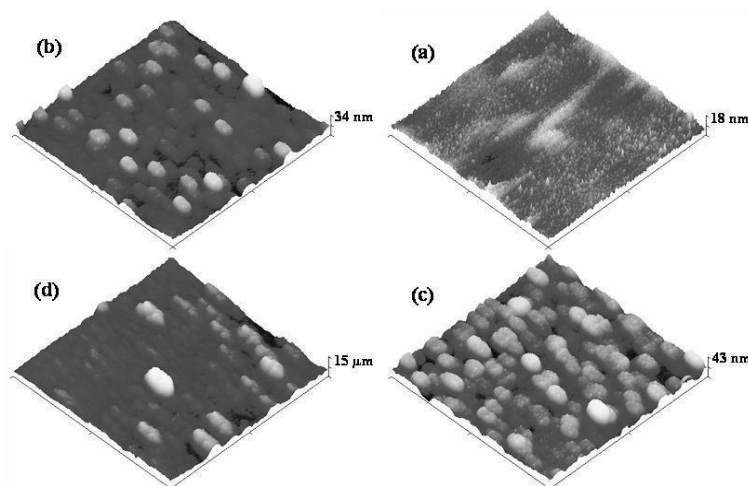
شکل ۱ الگوی XRD و اندیس‌های میلر مربوط به نمونه پودری به‌کار رفته برای تهیه قرص هدف و همچنین لایه‌های نازک BSCF ساخته شده در فشار مختلف اکسیژن را نشان می‌دهد. با استفاده از تحلیل داده‌ها با نرم افزار Full-Prof مشخص شد که نمونه هدف تک فاز و دارای ساختار پرووسکایت مکعبی است و در گروه فضایی Pm-3m قرار دارد. پارامتر شبکه به دست آمده برای نمونه هدف، $a=3/9875 \text{ \AA}$ می‌باشد. مشاهده می‌شود که جهت ترجیحی رشد لایه‌ها در راستای بلوری زیر لایه یعنی (۱۰۰) است. این شکل نشان می‌دهد که قله (۲۰۰) لایه نازک BSCF تحت افزایش فشار اکسیژن به سمت زوایای بزرگتر جابه‌جا شده است. این پدیده احتمالاً ناشی از ورود اتم‌های اکسیژن به داخل شبکه است [۳]. افزایش غلظت



شکل ۱. نقش پراش پرتو ایکس لایه‌های نازک BSCF تهیه شده در فشارهای مختلف اکسیژن (a) ۱۰۰، (b) ۲۰۰، (c) ۳۰۰ و (d) ۴۰۰ Torr (e) نمونه پودری BSCF (قله مربوط به زیرلایه، با علامت ستاره نشان داده شده است).

لایه‌های نازک BSCF به روش لایه‌نشانی لیزر پالسی بر روی زیرلایه‌های (۱۰۰) STO در گستره دمایی ۵۰۰ تا ۷۰۰ $^{\circ}$ C و در فشارهای ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ mTorr، لایه‌نشانی شدند. در ابتدا محفظه تا فشار زمینه Torr 10^{-5} خلأ و سپس گاز اکسیژن وارد محفظه شد. پرتوی لیزر اگزایمر (KrF)، با طول موج ۲۴۸ nm و انرژی حدود ۳۶۰ mj/pulse بر روی هدف در درون محفظه متمرکز شد. آهنگ تکرار پالس لیزر ۲۰ Hz و فاصله هدف تا زیر لایه ثابت و برابر ۷ cm بود. در نهایت، برای اندازه‌گیری رسانندگی الکتریکی الکترودهایی به صورت یک پوشش نقره بدون گرمادهی به زیر لایه در فشار زمینه Torr 10^{-5} ، به روش لایه نشانی لیزر پالسی روی لایه‌ها لایه‌نشانی شد. در لایه‌نشانی الکترودهای نقره آهنگ تکرار پالس لیزر ۱۰ Hz بود و الکترودها به صورت نوارهایی در طرفین لایه‌ها لایه‌نشانی شدند.

بررسی توپوگرافی و زبری سطح لایه‌ها توسط میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مدل Veeco صورت گرفت. اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی برحسب دما به روش چهار نقطه‌ای برای هدف ساخته شده و لایه‌های نازک تا دمای کاری



شکل ۲. تصاویر AFM از پنجره $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ مربوط به لایه‌های نازک تهیه شده در فشارهای (a) ۱۰۰، (b) ۲۰۰، (c) ۳۰۰ و (d) ۴۰۰ mTorr اکسیژن.

جدول ۱. میزان زبری سطح لایه‌های نازک BSCF در فشارهای مختلف.

فشار اکسیژن (mTorr)	۱۰۰	۲۰۰	۳۰۰	۴۰۰
RMS (nm)	۱٫۶	۳٫۸	۶٫۴	۱۵٫۳

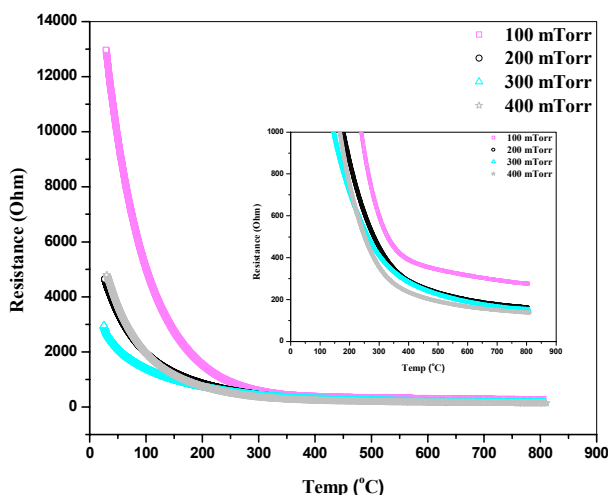
است موجب افزایش تخلخل لایه‌ها شود. علاوه بر ساختار بلوری کامل‌تر در فشار ۳۰۰ mTorr اکسیژن که از نتایج XRD مشاهده شد، با توجه به تصاویر AFM به نظر می‌رسد که در این فشار تخلخل بیشتری نیز حاصل شده است. البته AFM به تنهایی نمی‌تواند معرف تخلخل باشد ولی رشد جزایر فاصله‌دار از یکدیگر را به خوبی نشان می‌دهد. جدول ۱ زبری سطح لایه‌ها (RMS) را در فشارهای مختلف نشان می‌دهد. این مقادیر نیز بیانگر افزایش زبری سطح در نتیجه افزایش فشار اکسیژن است، که مؤید افزایش تخلخل لایه‌ها با افزایش فشار است.

به منظور مطالعه وابستگی دمایی خواص الکتریکی، مقاومت الکتریکی نمونه هدف و لایه‌های نازک BSCF ایجاد شده در فشارهای مختلف اکسیژن، به روش چهار نقطه‌ای اندازه‌گیری شد. شکل ۳ نمودار مقاومت نمونه هدف برحسب دما در پنجمین دوره آزمایش در طی عملیات گرم و سرد کردن از دمای اتاق تا 600°C را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش دما تا نزدیکی دمای 400°C مقاومت نمونه به طور چشمگیری کاهش می‌یابد و در دماهای بالاتر تقریباً

آنیون‌ها یک جاذبه الکتروستاتیکی بین آنها با کاتیون‌های همسایشان برقرار می‌کند که باعث منقبض شدن سلول واحد و در نتیجه کم شدن حجم آن می‌شود. همچنین با افزایش فشار اکسیژن، شدت قله‌های نمونه نسبت به قله‌های زیرلایه افزایش یافته که بیانگر افزایش شکل‌گیری ساختار بلوری نمونه با افزایش فشار اکسیژن است. بیشترین شدت قله‌ها مربوط به نمونه تهیه شده در فشار ۳۰۰ mTorr است. بر همین اساس می‌توان فشار ۳۰۰ mTorr را به عنوان یک مقدار مناسب در بین فشارهای انتخاب شده معرفی کرد.

به منظور بررسی تأثیر فشار اکسیژن روی خواص سطحی لایه‌های نازک، از تصویربرداری میکروسکوپ نیروی اتمی استفاده شد. تصاویر AFM مربوط به لایه‌های تهیه شده در فشارهای ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ mTorr در شکل ۲ نشان داده شده است.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، سطح لایه‌ها از جزایر به هم پیوسته تشکیل شده است که با افزایش فشار، همگنی اندازه دانه‌ها و ارتفاع آنها افزایش یافته است. این تغییرات ممکن



شکل ۴. مقاومت برحسب دما برای لایه‌های نازک BSCF لایه‌نشانی شده در فشارهای ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ و ۴۰۰ mTorr.

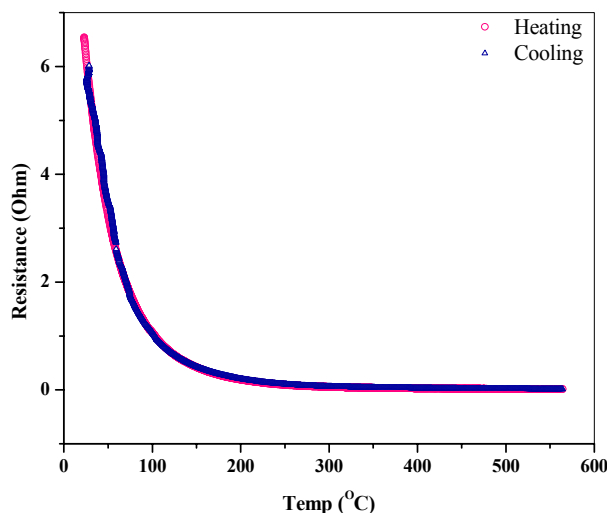
جهش پلارونی آدیاباتیک نسبت داد. معادله آرنیوس که توصیف کننده رسانش ناشی از جهش پلارونی است به شکل رابطه (۱) بیان می‌شود:

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (1)$$

E_a انرژی فعالسازی برای جهش پلارون‌های کوچک است که می‌توان آن را از شیب نمودار خطی $\ln(\sigma T)$ بر حسب $1/T$ به دست آورد. ثابت A مربوط به غلظت حامل‌های بار و سایر پارامترهای ماده، T دمای مطلق و k ثابت بولتزمن است [۷].

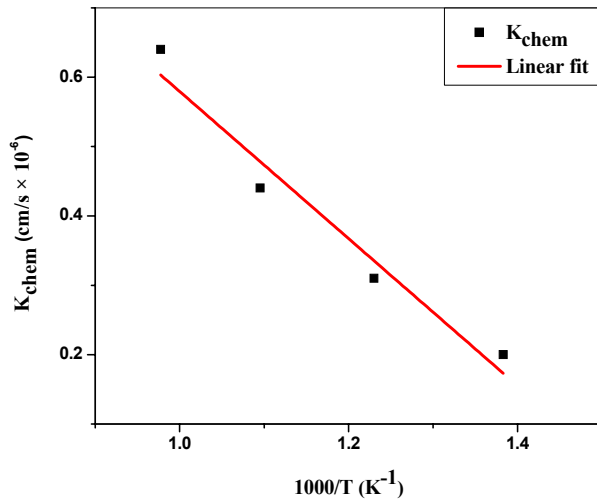
مقدار انرژی فعالسازی برای نمونه هدف 0.29 eV و برای لایه‌های نازک به ترتیب افزایش فشار اکسیژن 0.17 ، 0.15 و 0.18 eV به دست می‌آید. افزایش فشار لایه‌نشانی به افزایش غلظت اکسیژن نمونه و متعاقباً کاهش تهی‌جای‌های اکسیژن می‌انجامد و در نتیجه رسانش پلارونی غالب می‌شود که منجر به کاهش انرژی فعالسازی پلارون‌ها می‌شود [۱۰]. رفتار متفاوت نمونه تهیه شده در فشار 400 mTorr می‌تواند به دلیل کاهش میزان رسانندگی این نمونه نسبت به نمونه تهیه شده در فشار 300 mTorr باشد.

برای اندازه‌گیری ضریب تبادل سطحی نمونه از روش واهلش رسانندگی الکتریکی استفاده شد. رسانش می‌تواند برحسب یک ثابت زمانی τ ، به شکل زیر تعریف شود [۲]:



شکل ۳. مقاومت الکتریکی نمونه BSCF هدف در دو فرآیند گرم و سرد کردن نسبت به دما.

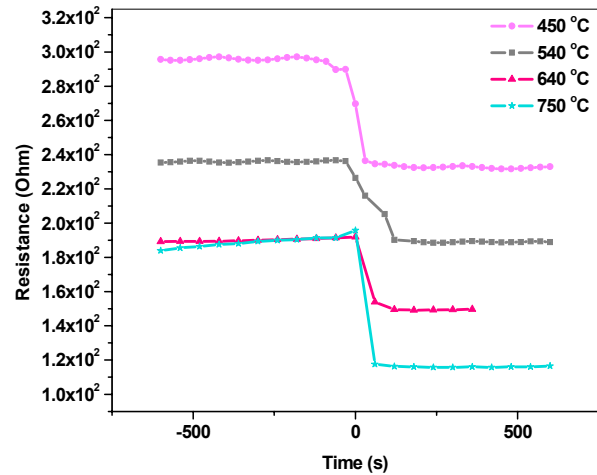
ثابت می‌ماند. چنین رفتاری ناشی از رقابت بار بین تولید تهی‌جای‌های اکسیژن و جبران بار حفره‌ها ناشی از جهش پلارون‌های کوچک (حالت‌های ظرفیتی آمیخته عناصر واسطه نظیر آهن و کبالت) در BSCF با ساختار پرووسکایتی ABO_3 است [۲]. در دماهای بالاتر با خروج اکسیژن از نمونه و افزایش میزان تهی‌جای‌های اکسیژن، رسانندگی پلارونی نمونه کاهش یافته و باعث ثابت شدن تقریبی مقاومت می‌شود. همان‌طور که شکل نشان می‌دهد، نمودارهای مربوط به گرم و سرد شدن نمونه در نهایت بر هم منطبق شده که نشان‌دهنده پایداری حرارتی سیستم است. در شکل ۴ نمودار مقاومت الکتریکی لایه‌های تهیه شده در فشارهای اکسیژن مختلف برحسب دما نشان داده شده است. در مورد لایه‌های نازک BSCF می‌توان گفت تقریباً با افزایش فشار اکسیژن، مقاومت اولیه (مقاومت در دمای اتاق) لایه کاهش می‌یابد و کمترین مقاومت الکتریکی مربوط به نمونه لایه‌نشانی شده در فشار 300 mTorr بوده و تأییدی بر مناسب بودن آن برای لایه‌نشانی یک نمونه مطلوب BSCF است. شاید بتوان گفت در فشار اکسیژن 300 mTorr لایه‌هایی با استوکیومتری مناسب به دست می‌آیند که از مقاومت الکتریکی کمتری برخوردار هستند. تفاوت در مقاومت الکتریکی لایه‌ها نیز با افزایش دما همچنان رفتار خود را حفظ می‌کند. کاهش شدید مقاومت ناشی از افزایش دما را می‌توان به ساز و کار



شکل ۶. وابستگی دمایی ضریب تبادل سطحی

لایه نازک BSCF پس از ورود ناگهانی گاز اکسیژن است، به خوبی با مدل واهلش رسانندگی موافقت دارد. مقدار ضریب تبادل سطحی (K_{chem}) با استفاده از معادلات (۲) و (۳) برای این نمونه در دماهای ۴۵۰، ۵۴۰، ۶۴۰ و ۷۵۰ °C به ترتیب $۰/۲۰ \times 10^{-6}$ ، $۰/۳۱ \times 10^{-6}$ ، $۰/۴۴ \times 10^{-6}$ و $۰/۶۴ \times 10^{-6}$ cm/s اندازه‌گیری شد. نمودار وابستگی دمایی ضریب تبادل سطحی که در شکل ۶ آورده شده است، حاکی از وجود یک رابطه خطی بین ضریب تبادل سطحی و معکوس دمای مطلق است. مشاهده می‌شود که ضریب تبادل سطحی لایه نازک BSCF با افزایش دما افزایش می‌یابد. چنین رفتاری برای نمونه حجمی نیز گزارش شده است [۱۱].

در این مطالعه، به منظور تهیه کاتد پیل سوختی اکسید جامد دمای میانی ابتدا نمونه اکسید پرووسکایتی BSCF به روش سل-ژل ساخته شد. XRD مشخص کرد ساختار قرص مکعبی با گروه فضایی Pm-3m است. به روش لایه‌نشانی لیزر پالسی از قرص ساخته شده لایه‌های نازک BSCF/STO(۱۰۰) در فشارهای مختلف اکسیژن تهیه شد. XRD نشان داد لایه‌ها در جهت ترجیحی زیرلایه (۱۰۰) رشد کرده‌اند. همچنین AFM نشان داد با افزایش فشار اکسیژن زبری (RMS) سطح لایه‌ها نیز افزایش می‌یابد. مقاومت الکتریکی قرص و لایه‌های نازک با



شکل ۵. مقاومت بر حسب زمان در اتمسفر اکسیژن در چهار دمای مختلف برای لایه نازک تهیه شده در فشار ۳۰۰ mTorr.

$$\frac{\sigma(t) - \sigma(i)}{\sigma(f) - \sigma(i)} = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (2)$$

که τ زمان واهلش لایه نازک و $\sigma(i)$ ، $\sigma(t)$ و $\sigma(f)$ به ترتیب رسانش اولیه (در لحظه $t=0$)، رسانش وابسته زمان ($t=t$) و رسانش نهایی ($t=\infty$) می‌باشند. با به دست آمدن ثابت زمانی τ از تطابق منحنی واهلش رسانش به دست آمده به صورت تجربی با معادله (۲) برای لایه‌های نازک، ثابت تبادل سطحی K_{chem} از معادله زیر استخراج می‌شود:

$$K_{chem} = \frac{l}{\tau}, \quad (3)$$

که در آن l معرف ضخامت لایه است [۲]. ضخامت لایه نازک لایه نشانی شده در فشار ۳۰۰ mTorr توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، حدود ۲۰۰ nm اندازه‌گیری شد. در شکل ۵ تحول زمانی مقاومت الکتریکی لایه نازک تهیه شده در فشار ۳۰۰ mTorr در چهار دمای مختلف نشان داده شده است. در این نمودار زمان $t=0$ لحظه ورود اکسیژن است.

وقتی یک تغییر مختصر در فشار جزئی اکسیژن اتفاق می‌افتد، اتم‌های اکسیژن شروع به پخش شدن به داخل ماده‌ای با رسانش یونی و الکتریکی آمیخته می‌کنند که این پدیده منجر به تغییر غلظت اکسیژن در لایه نازک BSCF می‌شود. این تغییر غلظت می‌تواند با تغییر رسانش الکتریکی لایه نازک همراه باشد [۲]. شکل ۵ که نشان‌دهنده افزایش رسانندگی الکتریکی

نشان داد انرژی فعالسازی جهش پلارونی به استوکیومتری اکسیژن لایه‌های نازک وابسته است. خواص الکتروشیمیایی نمونه 300 mTorr در دماهای مختلف به روش واهلش رسانندگی الکتریکی بررسی و مشخص شد ضریب تبادل سطحی یک رابطه خطی با معکوس دمای مطلق دارد.

افزایش دما تا حدود 400°C ابتدا کاهش قابل ملاحظه‌ای داشته و با افزایش بیشتر دما به مقدار تقریباً ثابتی می‌رسد. بیشترین میزان بلوری شدن، تخلخل و رسانندگی الکتریکی در فشار 300 mTorr اکسیژن حاصل شد. همچنین وابستگی دمایی مقاومت الکتریکی با مدل جهش پلارونی توضیح داده شد. نتایج

6. M Burriel, C Niedrig, W Menesklou, and S F Wagner, *Solid State Ionics*, **181** (2010) 602.
7. Z S Talaei, H Salamati, and A Pakzad, *International Journal of Hydrogen Energy*, **35** (2010) 9401.
8. H Wang, C Tablet, A Feldhoff, and J Caro, *Journal of Membrane Science*, **262** (2005) 20.
9. P R Willmott and J R Hubler, *Rev. Mod. Phys.*, **72** (2000) 315.
10. A Pakzad, H Salamati, P Kameli, and Z Talaei, *International Journal of Hydrogen energy*, **35** (2010) 9398.
11. D Chen and Z Shao, *International Journal of Hydrogen Energy*, **36** (2011) 6948.
1. R Chiba, H Orui, T Komatso, Y Tabata, K Nozawa, M Arakawa, K Sato, and H Arai, *Electrochem*, **155** (2008) 575.
2. A Zomorrodian, H Salamati, Lu Z Chen, X Wu, and N A Ignatiev, *International Journal of Hydrogen Energy*, **35** (2010) 12443.
3. K Kerman, B-K Lai, and S Ramanathan, *Journal of Power Sources*, **196** (2011) 6214.
4. T Horita, K Yamaji, N Sakai, Y Xiong, T Kato, H Yokokawa, and T Kawada, *Journal of Power Sources*, **106** (2002) 224.
5. J W Stevenson, T R Armstrong, R D Carneim, L R Peederson, and W J Weber, *Electrochem Soc.*, **143** (1996) 2272.