

**ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΗΣ  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$  ΩΣ ΦΟΡΕΑΣ ΟΞΥΓΟΝΟΥ ΣΕ ΣΥΜΠΑΓΕΙΣ ΣΥΝΘΕΤΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ ΔΙΠΛΗΣ ΦΑΣΗΣ (combo-DR) ΓΙΑ ΤΟ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟ ΤΟΥ  $\text{CO}_2$**

**Φ. Γρέκου<sup>1</sup>, Χ. Ματσούκα<sup>1,2</sup>, Λ. Ναλμπαντιάν<sup>2,\*</sup>**

<sup>1</sup> Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 54124, Θεσσαλονίκη

<sup>2</sup> Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων, ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ

(\*[nalbanti@cperi.certh.gr](mailto:nalbanti@cperi.certh.gr))

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η χρήση συμπαγών σύνθετων μεμβρανών διπλής φάσης (combo-DR) για το διαχωρισμό του διοξειδίου του άνθρακα αποτελεί μια εναλλακτική πολλά υποσχόμενη τεχνολογία για τη δέσμευση του  $\text{CO}_2$  από τα απαέρια βιομηχανικών μονάδων και την απομάκρυνσή του από την ατμόσφαιρα. Οι μεμβράνες combo-DR αποτελούνται από μια κεραμική φάση με διαμορφωμένο πορώδες, το οποίο πληρώνεται από ένα τήγμα ανθρακικών αλάτων. Στην παρούσα εργασία μελετάται η καταλληλότητα του περοβσκίτη  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$  για την παρασκευή περοβσκιτικών μεμβρανών με κατάλληλα διαμορφωμένο πορώδες. Αρχικά αξιολογείται η οξειδοαναγωγική συμπεριφορά του και διαπιστώνεται ότι ο περοβσκίτης  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$  παρουσιάζει μέγιστη απώλεια βάρους 4% καθώς και σταθερότητα δομής, έπειτα από 16 κύκλους αναγωγής με  $\text{CH}_4$  – οξείδωσης με  $\text{O}_2$ . Ως βέλτιστο θυσιαζόμενο μέσο επιλέγεται το carbon black με το οποίο δημιουργείται ένα ομοιογενές δίκτυο μικρών πόρων και επιτυγχάνεται πορώδες ίσο με  $\epsilon=32\pm 4\%$ . Τέλος, επιτυγχάνεται ποσοστό πλήρωσης των πόρων με τήγμα ανθρακικών αλάτων λιθίου-νατρίου-καλίου έως και 81%.

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η καύση ορυκτών καυσίμων, όπως ο άνθρακας, ο λιγνίτης, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο, έχει οδηγήσει στην αύξηση του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα και αποτελεί βασική αιτία της κλιματικής αλλαγής του πλανήτη. Μια αποτελεσματική μέθοδος για τη μείωση των εκπομπών  $\text{CO}_2$  είναι η απομάκρυνσή του από την ατμόσφαιρα μέσω της δέσμευσής του από τα απαέρια βιομηχανικών μονάδων. Η πιο ώριμη εμπορικά τεχνολογία είναι η απορρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα από υγρούς χημικούς διαλύτες, η οποία όμως είναι ιδιαίτερα δαπανηρή και ενεργοβόρα διεργασία. Μια εναλλακτική τεχνολογία είναι ο διαχωρισμός του  $\text{CO}_2$  με χρήση μεμβρανών, η οποία υπερτερεί έναντι των άλλων κυρίως όσον αφορά το κόστος, καθώς δεν είναι απαραίτητη η χρήση ατμού ή πρόσθετων χημικών, αλλά και εξαιτίας της συνεχούς και αδιάλειπτης λειτουργίας της<sup>[1]</sup>. Οι συμπαγείς, σύνθετες μεμβράνες διπλής φάσης (combo-DR) αποτελούν ένα νέο τύπο μεμβρανών που βασίζονται στη μεταφορά μόνο των ηλεκτροχημικά ενεργών μορίων με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν θεωρητικά άπειρη εκλεκτικότητα του  $\text{CO}_2$  έναντι των υπολοίπων αερίων. Οι μεμβράνες combo-DR απαρτίζονται από δύο φάσεις. Η πρώτη φάση αποτελείται από ένα κεραμικό υλικό με υψηλή αγωγιμότητα ιόντων οξυγόνου και κατάλληλα διαμορφωμένο πορώδες, ενώ η δεύτερη απαρτίζεται από ένα μείγμα ανθρακικών αλάτων, το οποίο γεμίζει πλήρως τους πόρους της κεραμικής φάσης. Οι περοβσκίτες, εξαιτίας της υψηλής τους ιοντικής αγωγιμότητας και της ικανότητάς τους να προσδίδουν και να επαναπροσλαμβάνουν αντιστρεπτά το οξυγόνο του κρυσταλλικού τους πλέγματος, παρουσιάζουν εξαιρετικές προοπτικές για την χρήση τους σαν υλικά για την δημιουργία του πορώδους σκελετού των μεμβρανών combo-DR<sup>[2,3]</sup>. Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η κατασκευή μεμβρανών combo-DR με χρήση του περοβσκίτη  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$ . Η σύνθεση του περοβσκίτη  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$  πραγματοποιείται με τη μέθοδο συγκαταβύθισης, ενώ η παρασκευή των πορωδών δισκίων γίνεται με προσθήκη ενός θυσιαζόμενου υλικού. Τα επιθυμητά χαρακτηριστικά των πορωδών δισκίων που παρασκευάζονται είναι:

- Μηχανική σταθερότητα δισκίου
- Υψηλό ποσοστό μακροπορώδους

- Συνεχές δίκτυο πόρων
- Ομοιόμορφα κατανεμημένο πορώδες σε όλο τον όγκο του δισκίου
- Πυκνά, χωρίς πόρους, τοιχώματα πόρων

Στη συνέχεια, τα πορώδη δισκία πληρώνονται με μίγμα ανθρακικών αλάτων  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  και  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , με ευτηκτική αναλογία, δημιουργώντας τις επιθυμητές διφασικές, συμπαγείς μεμβράνες.

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### Σύνθεση περοβσκίτη

Η σύνθεση του περοβσκίτη με χημικό τύπο  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$  πραγματοποιείται με τη μέθοδο συγκαταβύθισης<sup>[4]</sup>. Ως πρόδρομες ενώσεις χρησιμοποιούνται τα νιτρικά άλατα των αντίστοιχων μετάλλων  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (VWR Chemicals, 99.9%),  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (Sigma Aldrich, 99.0%) και  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Panreac, 98.0%), ενώ ως μέσο καταβύθισης χρησιμοποιείται  $\text{NaOH}$  (VWR Chemicals, 98.9%). Αναλυτικότερα, στοιχειομετρικές ποσότητες των νιτρικών αλάτων διαλύονται σε διπλά απιονισμένο νερό υπό μαγνητική ανάδευση και στη συνέχεια προστίθενται σε υδατικό διάλυμα του μέσου καταβύθισης συγκέντρωσης 2M. Έπειτα, το διάλυμα θερμαίνεται στους  $90^\circ\text{C}$  υπό μαγνητική ανάδευση ώστε να επιτευχθεί η συγκαταβύθιση των πρόδρομων ενώσεων. Ακολουθεί διήθηση υπό κενό για την παραλαβή του ιζήματος το οποίο ξηραίνεται, κονιορτοποιείται και τέλος οδηγείται για πύρωση στους  $1000^\circ\text{C}$  για 6 hr σε ατμόσφαιρα αέρα, για την παραλαβή της επιθυμητής περοβσκιτικής δομής.

### Παρασκευή Μεμβρανών Combo-DP

Για την παρασκευή των μεμβρανών διπλής φάσης, αρχικά πραγματοποιείται η παρασκευή του κεραμικού σκελετού με ελεγχόμενο πορώδες. Η κατεργασία των περοβσκιτικών κόνεων πραγματοποιείται με χρήση δύο διαφορετικών θυσιαζόμενων υλικών. Συγκεκριμένα, στη μία περίπτωση χρησιμοποιείται πολυαιθυλενογλυκόλη (PEG4000, MERCK) σε ποσοστό 15% της περοβσκιτικής μάζας, και στη δεύτερη περίπτωση χρησιμοποιείται αγωγίμος άνθρακας (Carbon Black, CABOT, VULCAN XC72 GP-3907) σε ποσοστό 10% της περοβσκιτικής μάζας. Ταυτόχρονα προστίθεται ως πλαστικοποιητής υδατικό διάλυμα πολυβινυλικής αλκοόλης 1% w/v (PVA, Merck) σε ποσοστό 30% της μάζας των στερεών. Ακολουθεί άλεση σε μύλο για 30 min και μονοαξονική συμπίεση σε πίεση 100bar για 30 sec. Τέλος πραγματοποιείται πυροσυσσωμάτωση στους  $1250^\circ\text{C}$  για 15 hr, σε ατμόσφαιρα αέρα.

Η σχετική πυκνότητα των περοβσκιτικών δισκίων υπολογίζεται με βάση τη θεωρητική πυκνότητα του περοβσκίτη  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$  και τη γεωμετρική πυκνότητα του δείγματος.

Για την ολοκλήρωση της παρασκευής των μεμβρανών combo-DP απαιτείται η πλήρωση του περοβσκιτικού πορώδους σκελετού με το τήγμα των ανθρακικών αλάτων. Αρχικά ζυγίζονται τα ανθρακικά άλατα  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Panreac),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Merck) και  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (Sigma Aldrich), ώστε να προκύψει η επιθυμητή αναλογία. Στην εργασία αυτή χρησιμοποιήθηκε η αναλογία 42.5:32.5:25.0 (κατά mol) η οποία αντιστοιχεί στο ευτηκτικό σημείο. Το ανθρακικό μίγμα ομογενοποιείται με διάλυση σε νερό, επανακρυστάλλωση και κονιορτοποίηση. Τα προς πλήρωση δισκία τοποθετούνται σε κάψα, πάνω σε περίσσεια μίγματος ανθρακικών αλάτων. Το σύστημα θερμαίνεται στους  $550^\circ\text{C}$  για 2 hr, τα ανθρακικά άλατα τήκονται και η μια επιφάνειά των κεραμικών δισκίων έρχεται σε επαφή με το τήγμα της ανθρακικής φάσης. Τα πορώδη δισκία πληρώνονται χάρη στο τριχοειδές φαινόμενο. Γνωρίζοντας το βάρος του δισκίου πριν και μετά τη πλήρωση υπολογίζεται η ποσότητα των ανθρακικών αλάτων που συγκρατούνται στους πόρους, και το ποσοστό πλήρωσης του κενού όγκου από την ανθρακική φάση.

### Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός

Με χρήση Περίθλασης Ακτινών Χ (XRD – Siemens D-500) πραγματοποιείται η ταυτοποίηση των κρυσταλλικών ενώσεων που σχηματίζονται. Τα μεγέθη των κόκκων του περοβσκίτη, η μορφολογία

του πορώδους και η στοιχειακή ανάλυση των πυροσυσσωματωμένων δισκίων μελετώνται με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης σε συνδυασμό με Μικροανάλυση Ακτινών Χ (SEM – EDS, JEOL 6300, Oxford ISIS-2000). Για τη προετοιμασία των δειγμάτων για SEM-EDS, ακολουθείται η παρακάτω διαδικασία. Αρχικά, η επιφάνεια των δοκιμίων υφίσταται λειοτρίβηση με χαρτί Silicon Carbide μέχρι mesh 1000, ώστε να αφαιρεθεί το επιφανειακό στρώμα και να αποκαλυφθεί το εσωτερικό τους. Ακολουθεί λείανση με διαμαντόπαστα μέχρι 1 μm, στη συνέχεια τα δείγματα καθαρίζονται σε λουτρό υπερήχων, ενώ πριν την είσοδό τους στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο καθίστανται αγωγίμα με εναπόθεση λεπτού στρώματος χρυσού με καθοδικό ψεκασμό (sputtering).

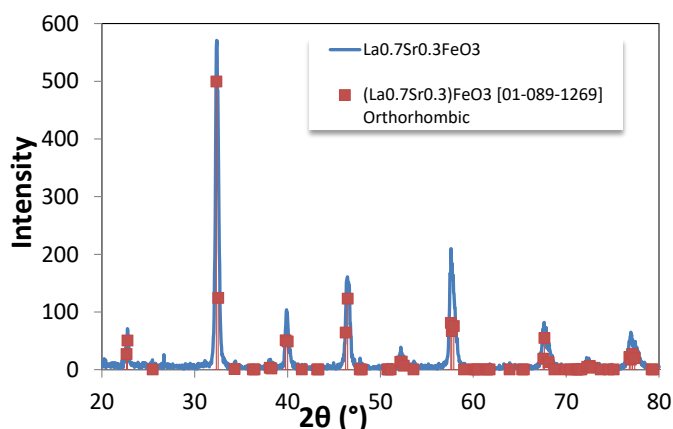
### Αξιολόγηση οξειδοαναγωγικής συμπεριφοράς

Οι περοβσκιτικές κόνεις εξετάζονται σε ένα θερμοσταθμικό αναλυτή IGA (Hiden Isochema) με ταυτόχρονη χημική ανάλυση του ρεύματος εξόδου με φασματομετρία μάζας. Συγκεκριμένα, τα δείγματα υπόκεινται σε διαδοχικούς κύκλους αναγωγής με CH<sub>4</sub> - οξείδωσης με O<sub>2</sub> σε ατμοσφαιρική πίεση στους 900°C, με σκοπό τη μελέτη της ικανότητας μεταφοράς οξυγόνου.

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

### Περίθλαση ακτινών Χ

Η κρυσταλλική δομή του δείγματος εξετάζεται με περίθλαση ακτινών Χ και από το ακτινογράφημα XRD που λήφθηκε ταυτοποιήθηκαν οι κορυφές με χρήση των καρτελών JCRDS (Σχήμα 1). Διαπιστώνεται ότι, έπειτα από πύρωση στους 1000°C, σχηματίζεται η επιθυμητή περοβσκιτική δομή ενώ δεν υπάρχουν ξένες προσμίξεις ή ίχνη μη αντιδρώντων φάσεων.

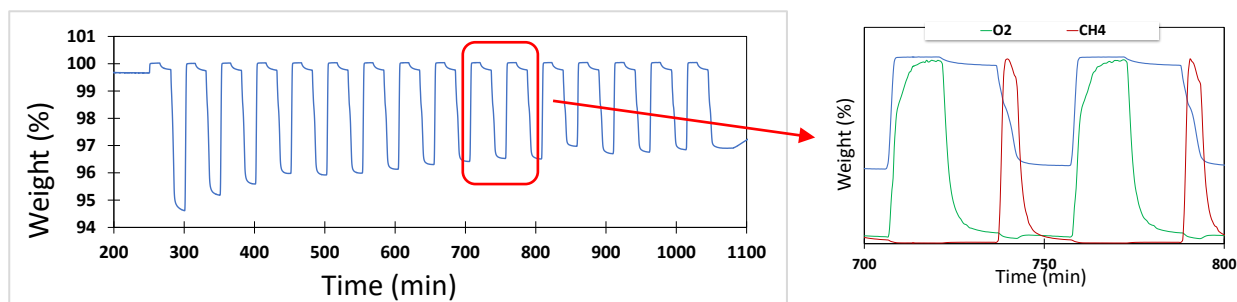


Σχήμα 1. Ακτινογράφημα XRD του περοβσκιτή  $La_{0.7}Sr_{0.3}FeO_3$  έπειτα από πύρωση στους 1000°C

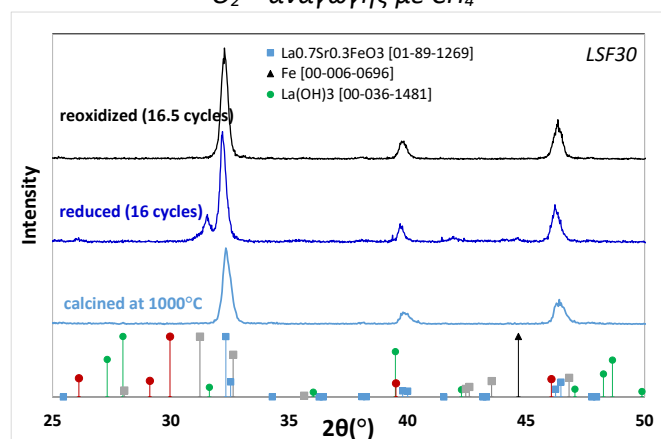
### Αξιολόγηση οξειδοαναγωγικής συμπεριφοράς

Στο Σχήμα 2 παρουσιάζεται η μεταβολή του βάρους των περοβσκιτικών κόνεων κατά τη διάρκεια 16 διαδοχικών κύκλων αναγωγής με CH<sub>4</sub> και οξείδωσης με O<sub>2</sub>, όπου διαπιστώνεται ότι ο περοβσκιτής  $La_{0.7}Sr_{0.3}FeO_3$  παρουσιάζει μέγιστη απώλεια βάρους 4% ενώ είναι φανερή η σταθερότητα της απώλειας και της ανάκτησης του βάρους του.

Επιπρόσθετα, ο περοβσκιτής  $La_{0.7}Sr_{0.3}FeO_3$  εξετάζεται με XRD (Σχήμα 3), μετά το πέρας των οξειδοαναγωγικών κύκλων. Προκύπτει ότι, στην ανηγμένη κατάσταση, έπειτα από 16 κύκλους, ταυτοποιείται στο δείγμα μεταλλικός Fe ενώ σχηματίζεται και La(OH)<sub>3</sub>, ενώ έπειτα από 16.5 οξειδοαναγωγικούς κύκλους, το επανοξειδωμένο δείγμα εμφανίζει σταθερότητα δομής καθώς επανέρχεται στην αρχική του κατάσταση.



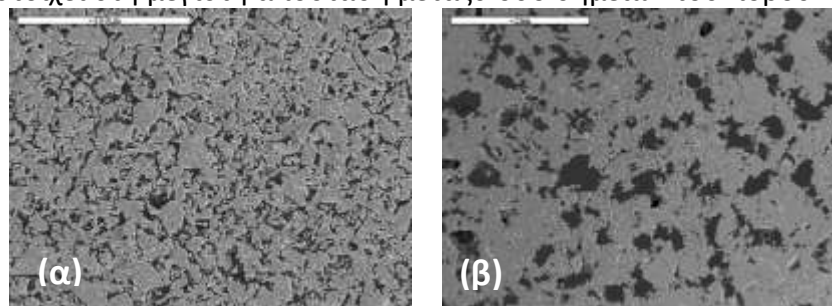
**Σχήμα 2.** Μεταβολή του βάρους του περοβσκίτη  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$  κατά τη διάρκεια 16 κύκλων οξειδωσης με  $\text{O}_2$  – αναγωγής με  $\text{CH}_4$



**Σχήμα 3.** Ταυτοποίηση με XRD των κρυσταλλικών φάσεων στο δείγμα  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$ , μετά από πύρωση, αναγωγή και επανοξείδωση

### **Μελέτη πορώδους μεμβρανών combo-DP**

Τα περοβσκίτικα δισκία που παρασκευάστηκαν με χρήση πολυαιθυλενογλυκόλης PEG4000, σε ποσοστό 15% της περοβσκίτικης μάζας, ως θυσιαζόμενο πρότυπο εμφάνισαν πορώδες  $\epsilon=36\pm 2\%$ . Στην περίπτωση χρήσης του carbon black, σε ποσοστό 10% της περοβσκίτικης μάζας, το πορώδες βρέθηκε ίσο με  $\epsilon=32\pm 4\%$ . Η βασική διαφορά μεταξύ των δύο θυσιαζόμενων προτύπων εντοπίζεται στη μορφολογία των πόρων. Στο Σχήμα 4α παρουσιάζεται η εικόνα SEM του περοβσκίτη που προετοιμάστηκε με carbon black και διαπιστώνεται ότι το πορώδες είναι ομοιόμορφα κατανομημένο σε όλο τον όγκο του δισκίου σχηματίζοντας ένα ενιαίο και συνεχές δίκτυο πόρων. Αντίθετα το δείγμα που προετοιμάστηκε με PEG4000 (Σχήμα 4β) έχει πολύ μεγαλύτερους πόρους σε ακανόνιστα σχήματα. Το μέσο μέγεθος πόρων που επιτυγχάνεται στην περίπτωση αυτή είναι 0.2 mm και αντιστοιχεί στη μέγιστη απόσταση μεταξύ δύο σημείων του πόρου.

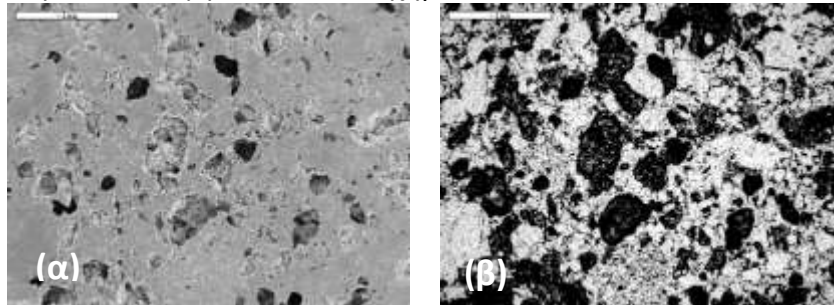


**Σχήμα 4.** Εικόνες SEM του περοβσκίτη  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$  με χρήση ως θυσιαζόμενο υλικό (α) carbon black 10% wt (μεγέθυνση  $\times 100$ ) και (β) PEG4000 15% wt (μεγέθυνση  $\times 100$ )

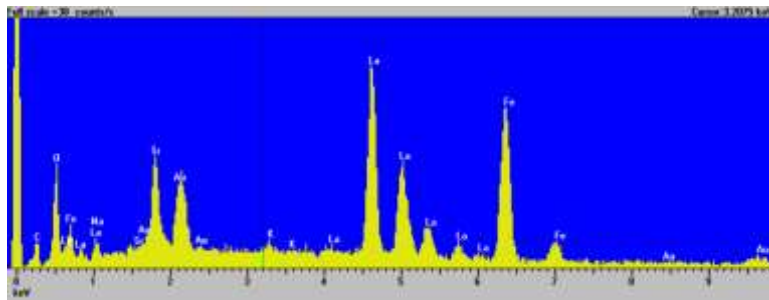
### **Μελέτη πλήρωσης των πόρων με τήγμα ανθρακικών αλάτων**

Η πρώτη δοκιμή πλήρωσης έγινε σε δισκία που προετοιμάστηκαν με PEG4000, ωστόσο το μέγιστο ποσοστό πλήρωσης που επιτεύχθηκε είναι  $\sim 42\%$ . Αντίθετα, η πλήρωση των δισκίων που προετοιμάστηκαν με carbon black κατέληξε σε μέγιστο ποσοστό πλήρωσης 81%. Στα Σχήμα 5

παρουσιάζονται εικόνες SEM από δισκία που προετοιμάστηκαν με PEG4000 και υποβλήθηκαν σε διαδικασία πλήρωσης, όπου φαίνεται ότι οι περισσότεροι πόροι είναι άδειοι ενώ κάποιοι πόροι έχουν πληρωθεί (Σχήμα 5β). Η απουσία ανθρακικών επιβεβαιώνεται και από την ποιοτική στοιχειακή ανάλυση EDS, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.

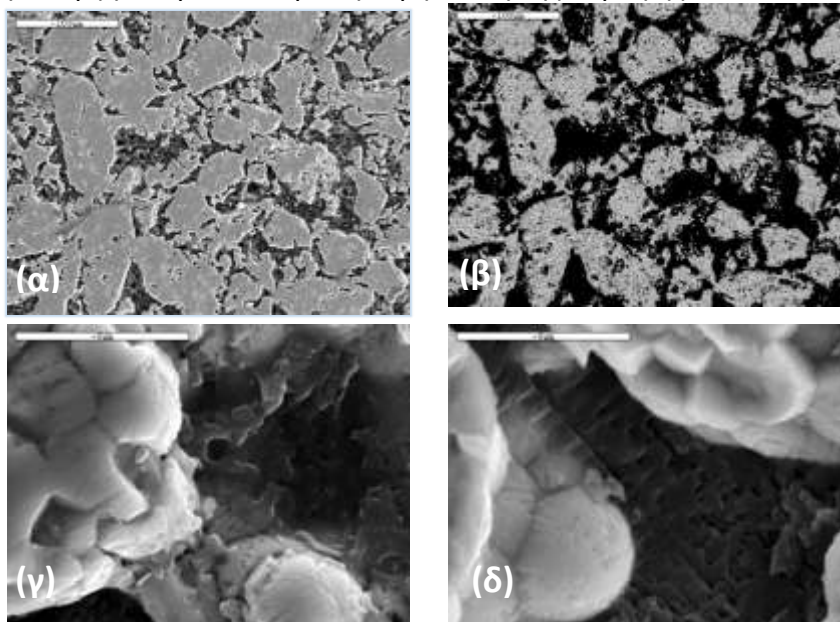


**Σχήμα 5.** Εικόνες SEM του δισκίου που παρασκευάστηκε με PEG4000 και πληρώθηκε με ανθρακικά άλατα (α) εικόνα από δευτερογενή ηλεκτρόνια (β) εικόνα από οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια



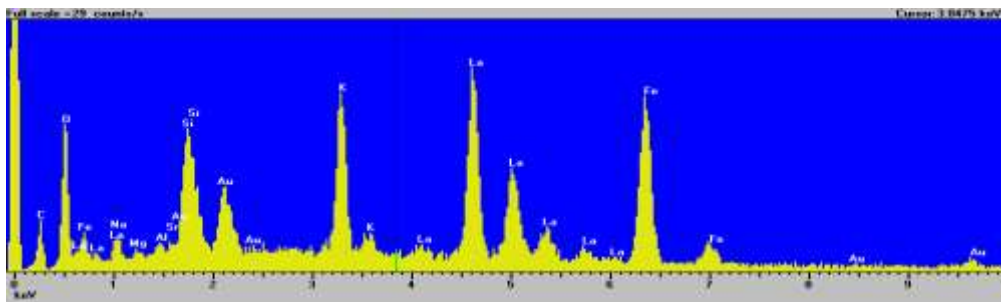
**Σχήμα 6.** Στοιχειακή ανάλυση EDS του δισκίου που προετοιμάστηκε με PEG4000 και πληρώθηκε με την ανθρακική φάση

Στο δείγμα που παρασκευάστηκε με χρήση carbon black, φαίνεται ότι η ανθρακική φάση έχει εισχωρήσει, διαμέσου των πόρων, καταλαμβάνοντας τον κενό όγκο σε όλο το εύρος του δισκίου (Σχήμα 7). Επιπρόσθετα, στα Σχήματα 7γ και 7δ διαπιστώνεται ότι η ανθρακική φάση έχει προσκολληθεί απόλυτα στον περοβσκίτικο σκελετό, με τη μεταξύ τους διεπιφάνεια να παρουσιάζει απόλυτη συνάφεια. Στο Σχήμα 8 παρουσιάζεται η ποιοτική στοιχειακή ανάλυση EDS όπου επιβεβαιώνεται η ύπαρξη ανθρακικών με την εμφάνιση της κορυφής του καλίου και του νατρίου.



**Σχήμα 7.** Εικόνες SEM του περοβσκίτη που παρασκευάστηκε με carbon black και πληρώθηκε με την ανθρακική φάση, (α),(γ),(δ), εικόνες από δευτερογενή ηλεκτρόνια (β) εικόνα από οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια





**Σχήμα 8.** Στοιχειακή ανάλυση EDS του δισκίου που προετοιμάστηκε με carbon black και πληρώθηκε με την ανθρακική φάση

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ο περοβσκίτης με χημικό τύπο  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$ , που συντέθηκε με τη μέθοδο συγκαταβύθισης, εξετάστηκε με περίθλαση ακτινών Χ και διαπιστώθηκε ότι σχηματίστηκε η αναμενόμενη περοβσκιτική δομή, καθαρή, χωρίς προσμίξεις, έπειτα από πύρωση στους  $1000^\circ\text{C}$ . Η μελέτη της οξειδοαναγωγικής συμπεριφοράς έδειξε ότι έπειτα από 16 κύκλους αναγωγής με  $\text{CH}_4$ -οξείδωσης με  $\text{O}_2$  η απώλεια και η ανάκτηση του βάρους του περοβσκίτη παρουσιάζει σταθερότητα, ενώ παρουσιάζει μέγιστη απώλεια βάρους 4%. Διαπιστώνεται επίσης ότι ο περοβσκίτης διατηρεί τη δομή του έπειτα από 16 οξειδοαναγωγικούς κύκλους. Ως βέλτιστο θυσιαζόμενο μέσο επιλέγεται το carbon black με το οποίο δημιουργείται ομοιογενές δίκτυο σχετικά μικρών πόρων και επιτυγχάνεται ποσοστό πορώδους  $\varepsilon=25.1\text{--}38.2\%$ , έπειτα από πυροσυσσωμάτωση στους  $1250^\circ\text{C}$ . Τέλος, το μέγιστο ποσοστό πλήρωσης των πόρων με τήγμα ανθρακικών αλάτων λιθίου-καλίου-νατρίου που επιτυγχάνεται είναι ίσο με 81%.

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εργασία υλοποιήθηκε στο πλαίσιο της Δράσης ΕΡΕΥΝΩ – ΔΗΜΙΟΥΡΓΩ – ΚΑΙΝΟΤΟΜΩ και συγχρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση και εθνικούς πόρους μέσω του Ε.Π. Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα & Καινοτομία (ΕΠΑνεΚ) (κωδικός έργου: Τ1ΕΔΚ-01532)

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] N. Xu, Xue Li, M. A. Franks, H. Zhao, K. Huang, J. Membr. Sci. (2012) 190–194
- [2] L. Nalbandian, A. Evdou, V. Zaspalis, Int. J. Hydrogen Energy (2011) 36(11):6657-6670.
- [3] M. Anderson, Y. S. Lin, Membrane Science (2010) 357(1-2):122-129.
- [4] C. Matsouka, V. Zaspalis, L. Nalbandian, Mater. Today Proc. (2018) 27543-27552.

