

BaCeO₃계 프로톤 전도 산화물의 화학적 불안정성

변명섭^{*,**}, 강은태^{*}, 조우석^{**}, 김진호^{**}, 황광택^{**†}

*국립경상대학교 나노신소재공학부, **한국세라믹기술원 이천분원

Chemical Instability of BaCeO₃-Based Proton Conducting Oxide

MYEONGSEOP BYEON^{*}, EUNTAE KANG^{*}, WOOSEOK CHO^{**}, JINHO KIM^{**}, KWANGTAEK HWANG^{**†}

^{*}Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

^{**}Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Icheon 467-843, Korea

ABSTRACT

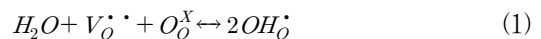
Barium cerate (BaCeO₃) related perovskite ceramics currently dominate the high-temperature proton conductor field. Unfortunately, these materials have very stringent environmental limitations necessitating the costly and complex conditioning or cleaning of the application feed-gas. Commercial realization has been hampered, in part, because of the reactivity of BaCeO₃ with CO₂, and to some extent H₂O. And sintered BaCeO₃ decomposed at a rate comparable to the powder samples. In this article, the chemical stability and the structural changes of BaCe_{0.9-X}Y_{0.1}La_XO_{3-δ} (X=0, 0.1, 0.2) have been systematically investigated in the atmosphere containing carbon dioxide (CO₂) and water vapor (H₂O). The sintering characteristics were studied in 1600°C, sintered pellets disintegrate and decompose upon contacting boiling water on the surface only.

KEY WORDS : La-BaCeO₃(란탄 첨가 바륨세라이트), Y-BaCeO₃(이트륨 첨가 바륨세라이트), Chemical instability(화학적 불안정성), H₂O reactivity (수분 반응성), CO₂ reactivity(이산화탄소 반응성)

1. 서 론

1980년대 초 산화물의 프로톤 전도가 발견된 이후, 전도 현상과 그 응용분야의 연구가 폭넓게 진행되고 있으며^{1,2)}, 수소의 제조 및 고순도화, 연료전지 등의 신에너지 연구와 긴밀한 연관을 갖는다. 일반적으로 산화물 프로톤 전도기구는 K.D. Kreuer의

연구^{3,4)}를 따라 설명되는데 물은 수산화 이온과 프로톤으로 분리되고 수산화 이온은 산소 공공을 충전하여 프로톤 결합을 생성한다. 그리고 프로톤은 격자의 산소와 공유결합을 하여 프로톤 결합을 생성한다.



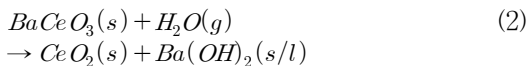
[†]Corresponding author : kthwang@kicet.re.kr

[접수일 : 2011.1.27 수정일 : 2011.2.16 게재확정일 : 2011.2.18]

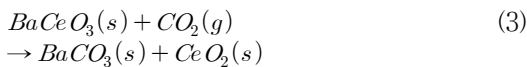
생성된 프로톤 결합은 프로톤의 장거리 수송을

가능하게 한다. 대개의 산화물 프로톤 전도체는 산화물 특성 상 높은 작동온도를 갖는 고온 프로톤 전도체(HTPC ; high temperature protonic conductor)에 속한다⁵⁻¹⁰.

페로브스카이트형 산화물은 산화물 프로톤 전도체들 중에서도 높은 전기적 특성을 갖는 것으로 알려져 있다. Iwahara 등의 연구들¹¹⁻¹³과 Hwang 등의 연구¹⁴는 500°C 이상의 고온에서 프로톤전도성 산화물 중 BaCeO₃가 가장 높은 프로톤전도성을 가지고 있다는 결과를 보였다. 하지만 BaCeO₃계 페로브스카이트형 산화물은 높은 전기적 특성에 비해 CO₂ 및 수분 분위기에 대해 화학적 불안정성의 문제가 있다고 알려져 있다¹⁵⁻¹⁹. 온도에 따라 습기를 함유하는 환경에서 상이 변하는 열역학적 불안정성을 보이며 소결 시에도 플레이트와 반응하는 등의 문제를 보인다. 따라서 이러한 BaCeO₃계 페로브스카이트형 산화물은 굽힘 테스트와 고온 CO₂ 분위기에서의 반응성 시험¹⁷ 등이 요구된다. Tanner 등의 연구¹⁵에서는 수분에 의한 반응성을 H₂O 분압과 온도에 따라 다음의 반응식을 내놓았고 Gibb's 에너지로 설명하였다.



Zhong의 연구⁵에서는 프로톤 전도체의 CO₂에 대한 안정성을 고온의 CO₂ 분위기 내에 유지시킨 후 상의 변화 유무로 판단하였다. Hardy 등의 연구¹⁷에서는 다음의 반응식을 내놓았고 온도에 따른 중량의 변화에 따라 CO₂에 대한 반응성을 테스트하였다.



이러한 CO₂ 반응과 H₂O 반응은 프로톤 전도 특성이 미약한 BaCO₃ 상과 Ba(OH)₂ 상을 생성하며 프로톤의 전도를 방해할 것이다.

한편 Hwang 등의 연구¹⁴에서는 여러 첨가물의 영향을 본 결과 BaCe_{0.8}Y_{0.1}La_{0.1}O_{3-δ}가 가장 높은 전기적 특성을 보였다. 하지만 이러한 전기적 특성의

향상이 화학적 안정성에 어떠한 영향을 미치는지에 대한 검증이 필요하다.

본 연구에서는 이트륨(Y)과 란타넘(La)이 도핑된 BaCeO₃의 화학적 불안정성에 대한 보다 면밀한 관찰과 분석을 시행하였다. 우선 란타넘의 치환량에 따른 안정성을 비교하였으며, 굽힘으로써 수분 반응성을 확인하였고 분위기에 따른 TGA 분석을 통해 온도에 따른 CO₂와의 반응 구간을 면밀히 관찰하였다.

또한 산화물 프로톤 전도체는 입계에서의 임피던스가 구조 전체의 저항 증가에 가장 큰 영향을 미치므로²⁰ 높은 치밀성이 요구된다. 하지만 소결된 성형체가 상온의 공기 중 장시간 노출로 인해 스스로 균열이 형성되고 붕괴되는 현상이 관찰되었다. 본 연구에서는 이러한 스스로 붕괴의 원인이 취약한 화학적 안정성 때문이라 판단하고 실험을 통해 규명하고자 하였다.

2. 실험방법

실험에 사용된 각 분말들은 고상반응법에 의해 준비되었다. 각각의 BaCO₃(99.98%, ALDRICH), CeO₂(99.9%, ALDRICH), Y₂O₃(99.99%, ALDRICH), La₂O₃(99.99%, ALDRICH) 분말을 ethanol과 함께 2시간 볼밀링하여 evaporator를 통해 건조하였고 1200°C에서 2시간 하소하였다. 하소한 분말은 기밀 진공 포장하여 실험이전의 상변화를 최소화하였다.

란타넘의 치환량에 따른 화학안정성을 평가하기 위해 치환량을 달리한 BaCe_{0.9-x}Y_{0.1}La_xO_{3-δ}(X=0, 0.1, 0.2) 분말을 상온의 35% 습도 분위기에 24시간 노출한 후 X-선 회절 패턴을 비교하였다. 수분에 의한 화학적 변화는 소결한 시편을 1시간 동안 증류수에 끓인 후 X-선 회절 패턴을 관찰하였다. 시편의 소결은 1600°C까지 5°C/min으로 가열 후 1시간 동안 유지하고 로냉하였다. 고온에서의 CO₂에 의한 탄산화는 열중량 분석(ThermoGravimetric Analysis, TGA)을 이용하여 비교, 분석하였다. 열중량 분석은 10°C/min으로 가열되며 CO₂를 포함하지 않는 혼합가스(80% N₂, 20% O₂)와 CO₂분위기에서 각각 측정되었다.

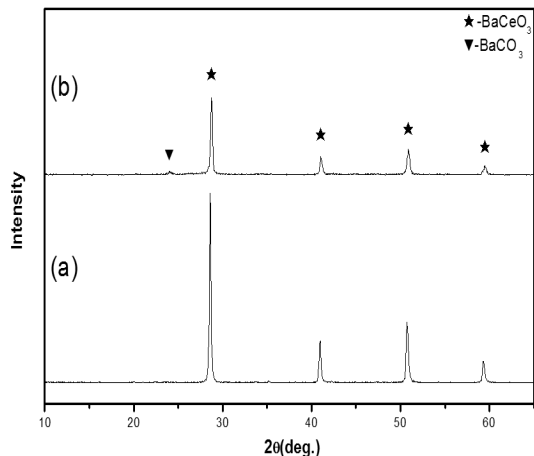


Fig. 1 X-ray diffraction patterns for calcined $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.1}\text{La}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ powder (a) after calcinations (b) after being held in 35% humidity for 10days (room temperature).

성형체의 스스로 붕괴와 화학적 불안정성의 영향을 규명하기 위해 소결된 시편을 끓인 후 상의 변화를 관찰하였다. 소결 시간의 증가가 소결체의 스스로 붕괴에 대한 저항을 증가시킴을 확인하였고 아르키메데스법에 의한 비중 측정과 주사전자현미경을 통한 미세조직 관찰 및 EDS 원소분석을 통해 그 원인을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 La 치환량에 따른 변화

고상반응법을 통해 합성된 $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.1}\text{La}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 분말은 상온에서 진공포장 때와는 달리 35% 내외의 습도가 유지되는 데시케이터 내에 10일 동안 방치된 이후 변색되는 현상을 보였다. 이렇게 방치된 분말의 방치 전후 X-선 회절 패턴은 Fig. 1과 같다. 전체적으로 BaCeO_3 peak이 약해지고 방치 후 BaCO_3 peak이 관찰된다. 이는 BaCeO_3 상의 일부가 화학적 반응을 통해 BaCO_3 로 변화한 것으로 판단된다. 결과적으로 BaCeO_3 계 화합물은 상온의 공기 중에서도 상변화가 일어날 수 있을 만큼 상이 안정적이지 못하다.

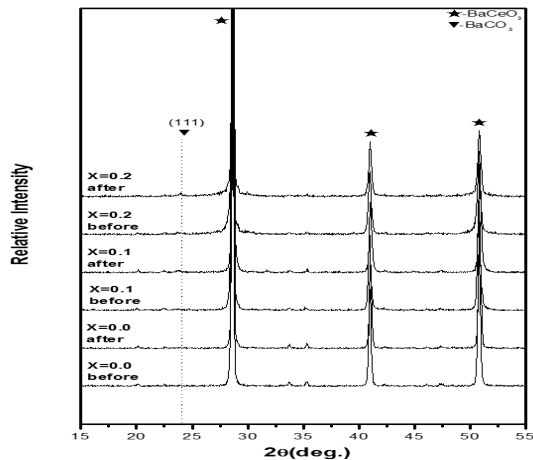


Fig. 2 X-ray diffraction patterns for $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Y}_{0.1}\text{La}_x\text{O}_{3-\delta}$ powders after being held in 35% humidity for 24h.

Fig. 2는 $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Y}_{0.1}\text{La}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($X=0.0, 0.1, 0.2$) 각 분말의 24시간 공기(습도 35% 내외) 중 방치 전후 X-선 회절 패턴이다. BaCO_3 peak은 노이즈와 잘 구분되지 않지만 소프트웨어(Jade 7, Materials Data Incorporated)로 BaCeO_3 와 BaCO_3 의 상분율을 비교한 Table 1을 보면 $X=0.1$ 일 때 방치 전후의 변화가 아주 미비한데 반해 $X=0.2$ 가 되면 방치 후 BaCO_3 의 분율이 대폭 증가함을 알 수 있다. 이는 $X=0.2$ 가 되면 BaCeO_3 상의 화학적 안정성이 크게 감소하여 상변화가 급격히 증가하는 것으로 판단된다. 화학적 안정성은 $X=0$ 일 때 최대이며 치환량이 증가할수록 화학적 안정성은 감소한다. 그러나 $X=0.1$ 일 때까지 화학적 안정성은 확보되며 전기적 특성이 우수하다

Table 1 Phase fraction of the $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Y}_{0.1}\text{La}_x\text{O}_{3-\delta}$ powders at 35% humidity for 24hours

$\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Y}_{0.1}\text{La}_x\text{O}_{3-\delta}$	Humidity for 24h	BaCO_3 fraction	BaCeO_3 fraction
x=0	before	0	100
	after	0	100
x=0.1	before	5.1	94.9
	after	5.3	94.7
x=0.2	before	7.6	92.4
	after	11.2	88.8

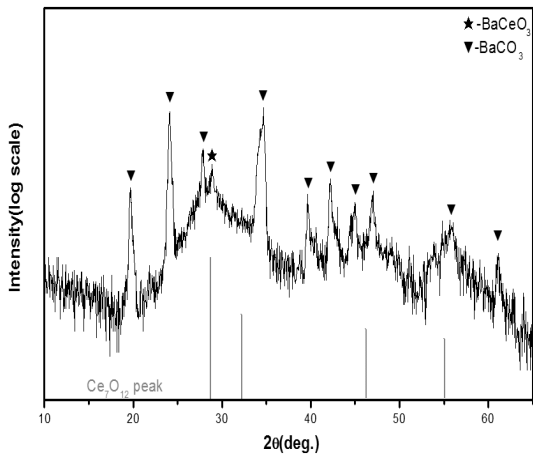


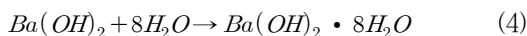
Fig. 3 X-ray diffraction pattern (log scale) for sintered BaCe_{0.8}Y_{0.1}La_{0.1}O_{3-δ} powders, after being boiled in water for 1h.

고 보고되어있으므로 화학 반응성을 관찰할 소재로 선정하였다.

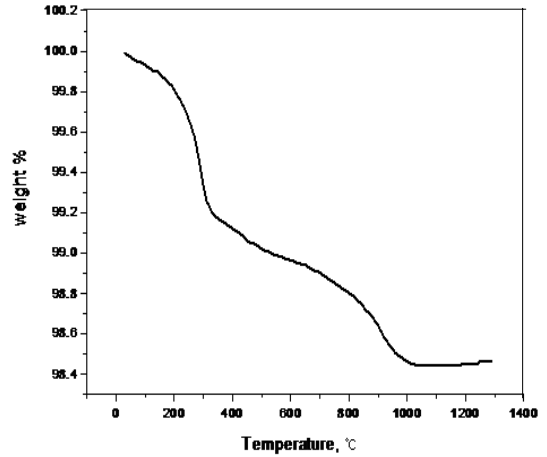
3.2 수분 반응성

수분에 의한 반응성은 BaCe_{0.8}Y_{0.1}La_{0.1}O_{3-δ} 분말을 증류수에 끓임으로 평가되었는데 1시간 동안 유지 후 X-선 회절 패턴(Fig. 3)을 비교하여 화학적 변화를 관찰하였다. 하소 직후인 Fig. 1(a)의 상태와 비교하여 Fig. 3은 상이 완전히 변화된 것을 확인할 수 있다. BaCeO₃ peak은 급격히 약해졌으며 BaCO₃ 상이 뚜렷하게 관찰된다. Background의 broad peak을 명확히 하기 위해 회절강도 값을 log scale로 적용하였다. 이 broad peak은 Fig. 1의 하단에 표시된 바와 같이 Ce₇O₁₂의 X-선 회절 패턴과 매우 유사하다.

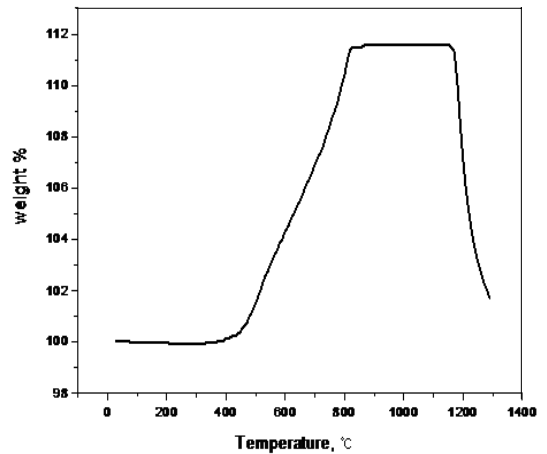
(2)와 같이 물과 반응 후 BaCeO₃ 상을 유지하고 있는 일부 이외의 바륨(Ba)은 Ba(OH)₂상으로 존재하여 아래의 반응식과 같이 증류수에 의해 용해되어 존재한다.



물과의 반응에서 탄산화가 된 원인은 Armel Le Bail 등의 연구²¹⁾에서 찾아볼 수 있다. 이 보고에서 Ba(OH)₂·8(H₂O)는 자연적으로 탄산화하여 아래의 (5)와 같이 된다는 사실을 밝혔다.

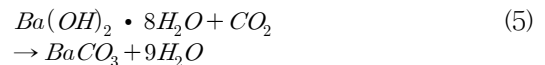


(a)



(b)

Fig. 4 TGA traces of BaCe_{0.8}Y_{0.1}La_{0.1}O_{3-δ} in flowing (a) mixture gas (80% N₂, 20% O₂) (b) CO₂.



따라서 반응 후 X-선 회절 패턴 상에는 용해된 Ba(OH)₂상은 나타나지 않고, BaCO₃와 Ce₇O₁₂, 그리고 미약한 BaCeO₃ peak이 관찰된다.

이러한 결과는 작동환경 및 제조환경에 따라서 유입되는 수분에 의해 상이 붕괴되는 문제를 야기할 가능성을 시사한다. 또한 CO₂와의 반응에 있어

서 수분이 화학적 안정성을 더 악화시키는 원인이 될 것으로 예상된다.

3.2 CO₂ 반응성

BaCe_{0.8}Y_{0.1}La_{0.1}O_{3-δ}의 고온에서의 환경적 영향과 명확한 반응 온도범위를 알아보기 위해 열중량 분석을 시행하였다. Fig. 4는 앞서 언급된 상온 35% 습도에 10일간 방치된 BaCe_{0.8}Y_{0.1}La_{0.1}O_{3-δ} 분말의 열중량 분석 결과이다. CO₂를 포함하지 않는 분위기에서 측정된 Fig. 4(a)에서는 연속적인 중량의 감소가 관찰된다. Tanner등의 연구¹⁵⁾에서와 같이 BaCeO₃ 상은 낮은 온도에서 수분과 반응하여 (4)와 같이 Ba(OH)₂·8H₂O를 일부 형성하였을 것이다. 따라서 이렇게 형성된 Ba(OH)₂·8H₂O는 열중량 분석 시 가열에 의해 8H₂O를 내놓으므로 중량이 감소하는 것으로 판단된다.

CO₂ 분위기에서 측정된 Fig. 4(b)는 CO₂와의 반응구간을 명확히 보여준다. 400°C에서부터 CO₂를 포함하지 않는 분위기에서는 보이지 않던 급격한 중량 증가를 보이다가 1200°C 이후 중량이 급격히 감소한다. (3)에 따르면 400°C 이후의 중량 증가는 BaCeO₃상이 반응한 CO₂만큼의 중량이 증가한 것으로 판단된다. 1200°C 이후엔 BaCO₃와 CeO₂가 BaCeO₃ 상으로 합성되며 CO₂가 빠져나감에 의한 중량감소로 판단된다. 따라서 BaCeO₃가 높은 프로톤 전도 특성을 나타내는 500~1000°C 구간에서 CO₂분위기 내의 작동은 화학적 불안정성에 의한 상 분해를 야기할 것으로 판단된다.

3.2 치밀화

BaCe_{0.8}Y_{0.1}La_{0.1}O_{3-δ} 소결 펠렛은 1600°C에서 각각 1시간과 10시간을 유지하여 준비되었다. 소결 후 아르키메데스법을 이용한 소결밀도는 BaCeO₃의 이론밀도와 비교할 때 각각 94.12%, 97.62% 이다. 1시간 유지한 펠렛의 경우 상온의 공기(35% 습도) 중에 수 일간 방치 시 스스로 균열이 일어나는 현상을 보였다. 갈라진 조각의 X-선 회절 패턴은 Fig. 5과 같으며 물에 넣고 끓이게 되면 2시간 이내에 가루로

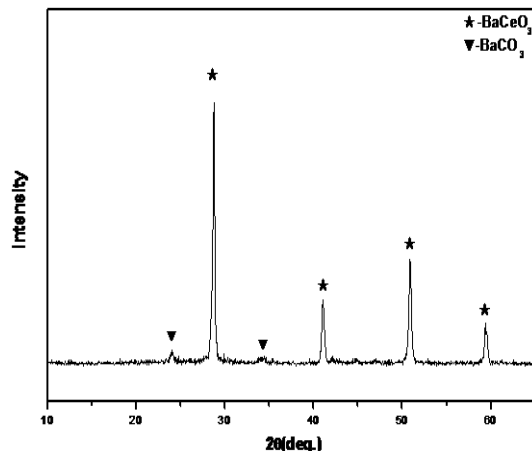


Fig. 5 X-ray diffraction pattern for sintered BaCe_{0.8}Y_{0.1}La_{0.1}O_{3-δ} for 1h.

완전히 분해되었다. Fig. 5을 살펴보면 BaCO₃ peak이 관찰되는데 앞서 본 바와 같이 CO₂와의 반응은 400°C 이상의 고온에서 일어나는 현상이므로 CO₂와의 반응이라고 볼 순 없다. 1600°C에서 10시간 유지한 펠렛은 상온의 공기(35% 습도) 중에서도 변화를 보이지 않았으며 5시간의 끓임에도 갈라짐을 보이지 않았다. 10시간 끓여진 펠렛은 표면에 대해 X-선 회절 패턴(Fig. 6(a))을 측정하였으며 내부의 변

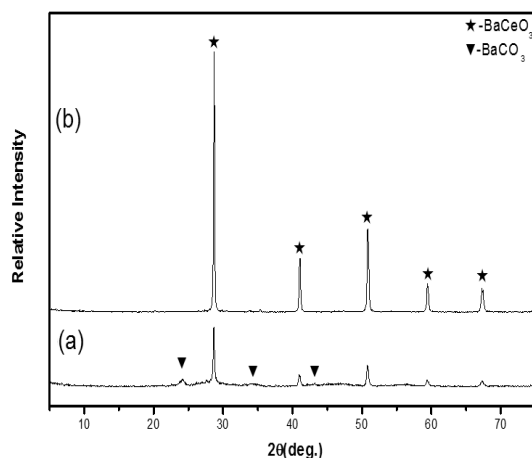


Fig. 6 X-ray diffraction patterns for sintered BaCe_{0.8}Y_{0.1}La_{0.1}O_{3-δ} after being boiled in water for 2h (a) surface (b) grinded powder.

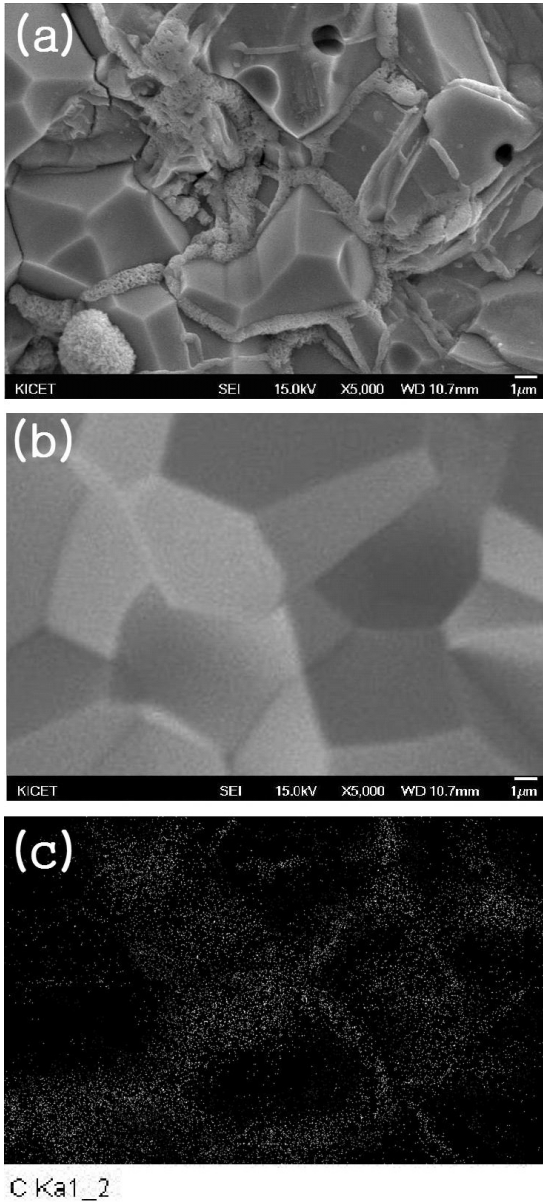


Fig. 7 SEM micrographs of sintered BaCe_{0.8}Y_{0.1}La_{0.1}O_{3-δ} (a) sintered for 1h (b) sintered for 10h (c) EDS mapping image of (a).

화를 관찰하기 위해 분쇄 후 분말의 X-선 회절 패턴(Fig. 6(b))을 측정하였다. 표면에서 측정된 Fig. 6(a)은 분쇄한 분말인 Fig. 6(b)에 비해 BaCeO₃ peak이 약하고 BaCO₃ peak이 관찰된다. 하지만 분쇄하

여 측정된 X-선 회절 패턴에서는 BaCO₃가 관찰되지 않는다. 이는 (2)와 (4), (5)에 의한 수분과의 반응이 소결체의 외부에서만 일어나고 내부로 반응이 일어나지 않음을 보여준다. 따라서 소결체의 개기공이 증가할수록 더욱 수분과의 반응이 용이하다고 판단된다.

1시간과 10시간 소결한 펠렛은 각각 스스로 생긴 균열의 내부(Fig. 7(a))와 파단면(Fig. 7(b))을 주사전자현미경을 통해 관찰하였다. Fig. 7(a)는 1μm 내외의 기공이 일부 관찰되지만 Fig. 7(b)는 기공이 관찰되지 않고 치밀하다. 또한 Fig. 7(a)는 그레인파 그레인 사이의 2차상의 생성이 관찰된다. Fig. 7(c)는 생성된 2차상에 대한 EDS 원소분석결과로 밝은 부분이 C의 함량이 높음을 의미하며 2차상의 C 함량이 높음을 보여준다. 이는 2차상이 CO₂와의 반응에 의해 생성된 BaCO₃를 포함하고 있음을 증명한다. 따라서 수분은 개기공을 통해 침투하여 기공 내의 표면에 반응하며 그레인과 그레인 사이에 2차상을 생성하여 결국 스스로 붕괴를 초래하였다.

4. 결 론

본 연구는 여러 기존 보고^{5,15-19,22,23})에서 언급하고 있는 BaCeO₃계 perovskite형 프로톤 전도 산화물의 화학적 불안정성에 대한 상세한 고찰을 목적으로 한 바 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

- 1) La 치환량에 따른 변화: La이 치환되지 않았을 때 가장 화학적으로 안정하지만 BaCe_{0.8}Y_{0.1}La_{0.1}O_{3-δ}의 경우 우수한 전기적 특성과 비교적 높은 화학적 안정성을 동시에 확보할 수 있다.
- 2) 수분 반응성: 시료 표면에서 물과의 반응성이 매우 높으며 이러한 반응에는 높은 온도를 필요로 하지 않는다. 또한 물과의 반응 후 자연적 탄산화에 의해 BaCO₃ 상만이 보여진다.
- 3) CO₂ 반응성: CO₂ 분위기에서의 TGA 분석결과 600°C에서부터의 급격한 중량의 증가가 관찰된다. 이러한 중량증가는 CO₂ free 분위기에서는 일어나지 않으므로 CO₂와의 반응에 의한 것으로

판단된다. 또한 $BaCe_{0.8}Y_{0.1}La_{0.1}O_{3-\delta}$ 는 CO_2 반응과는 별개로 온도의 증가에 따라 연속적인 중량 감소를 보인다.

- 4) 수분과의 반응은 물질의 표면에서 일어나며 치밀한 소결체를 얻는 것만으로도 물과의 반응성을 줄일 수 있다. 또한 그로써 재료의 파괴에 대한 내성을 높일 수도 있다.

후 기

본 연구는 지식경제부 에너지자원기술개발사업의 일환(2008-C-CD11-P-10-0-0000)으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida and N. Maeda, "Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production", *Solid State Ionics*, Vol. 136-137, 2000, pp. 149-160.
- 2) H. Uchida, N. Maeda and H. Iwahara, "Relation between proton and hole conduction in $SrCeO_3$ -based solid electrolytes under water-containing atmospheres at high temperatures", *Solid State Ionics*, Vol. 11 (2), 1983, pp. 117-124.
- 3) K. D. Kreuer, "On the complexity of proton conduction phenomena", *Solid State Ionics*, Vol. 136-137, 2000, pp. 149-160.
- 4) K. D. Kreuer, "PROTON-CONDUCTING OXIDES", *Annual Review of Materials Research*, Vol. 33, 2003, pp. 333-359.
- 5) Z. Zhong, "Stability and conductivity study of the $BaCe_{0.9-x}Zr_xY_{0.1}O_{2.95}$ systems", *Solid State Ionics*, Vol. 178, 2007, pp. 213-220.
- 6) T. Norby, "Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospects", *Solid State Ionics*, Vol. 125 (1-4), 1999, pp. 1-11.
- 7) K.D. Kreuer, "Proton Conductivity: Materials and Applications", *Chemistry of Materials*, Vol. 8 (3), 1996, pp. 610-641.
- 8) H. Iwahara, "Technological challenges in the application of proton conducting ceramics", *Solid State Ionics*, Vol. 77, 1995, pp. 289-298.
- 9) H. Iwahara, "Proton conducting ceramics and their applications", *Solid State Ionics*, Vol. 86-88, 1996, pp. 9-15.
- 10) N. Bonanos, "Oxide-based protonic conductors: point defects and transport properties", *Solid State Ionics*, Vol. 145 (1-4), 2001, pp. 265-274.
- 11) H. Iwahara, H. Uchida, and N. Maeda, "High temperature fuel and steam electrolysis cells using proton conductive solid electrolytes", *J. Power Sources*, Vol. 7 (3), 1982, pp. 293-301.
- 12) H. Iwahara, H. Uchida, and N. Maeda, "Studies on solid electrolyte gas cells with high-temperature-type proton conductor and oxide ion conductor", *Solid State Ionics*, Vol. 11 (2), 1983, pp. 109-115.
- 13) H. Iwahara, "High temperature proton conducting oxides and their applications to solid electrolyte fuel cells and steam electrolyzer for hydrogen production", *Solid State Ionics*, Vol. 28-30, 1988, pp. 573-578.
- 14) K. T. Hwang and H. Cheong, "Filtering Characterization of Dense Ceramic Membrane for Hydrogen Separation", *Kor. Soc. for New and Renewable Energy*, Vol. 1, 2005, pp. 19-24.
- 15) C.W. Tanner and A.V. Virkar, "Instability of $BaCeO_3$ in H_2O -Containing Atmospheres", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 143 (4), 1996, pp. 1386-1389.
- 16) S.V. Bhide and A.V. Virkar, "Stability of $BaCeO_3$ -Based. Proton Conductors in Water-Containing Atmosphere", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 146 (6), 1999, pp. 2038-2044.
- 17) John S. Hardy, Edwin C. Thomsen, Nathan L. Canfield, Jarrod V. Crum, K. Scott weil and Larry R. Pederson, "Development of passive hydrogen separation membranes made from Co-

- synthesized nanoscale cermet powders”, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 32 (16), 2007, pp. 3631-3639.
- 18) S. Gopalan and A. V. Virkar, “Thermodynamic Stabilities of SrCeO₃ and BaCeO₃ Using a Molten Salt Method and Galvanic Cells”, J. Electrochem. Soc., Vol. 140, 1993, pp. 1060-1065.
- 19) 박영수, 변명섭, 최진섭, 김진호, 황광택, “에어로졸 증착법(aerosol deposition method)에 의한 Ba(Ce_{0.9}Y_{0.1})O_{3-δ}-Ni 수소분리막 제조”, 한국수소 및 신에너지학회논문집, Vol. 21, No. 2, 2010, pp. 117-122.
- 20) K.D. Kreuer, “Aspects of the Formation and Mobility of Protonic Charge Carriers and the Stability of Perovskite-type Oxides”, Solid State Ionics, Vol. 125, No. 1-4, 1999, pp. 285-302.
- 21) A. Le Bail & Y. Laligant, “Rietveld microstructural study of BaCO₃ from natural carbonation of Ba(OH)₂·8H₂O”, Chemistry Preprint Server, 2002, <http://preprint.chemweb.com/inorgchem/0202001>.
- 22) K. Xie, R. Yan and X. Liu, “Stable BaCe_{0.7}Ti_{0.1}Y_{0.2}O_{3-δ} proton conductor for solid oxide fuel cells”, J. Alloys and Compounds, Vol. 479, No. 1-2, 2009, pp. L40-L42.
- 23) A. Tomita, K. Tsunekawa, T. Hibino, S. Teranishi, Y. Tachi and M. Sano, “Chemical and redox stabilities of a solid oxide fuel cell with BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-α} functioning as an electrolyte and as an anode”, Solid State Ionics, Vol. 177, No. 33-34, 2006, pp. 2951-2956.