

# NiO가 도핑된 BaZr<sub>0.85</sub>Y<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub> 의 소결거동 및 전도도에 관한 연구

박영수<sup>1</sup> · 김진호<sup>1†</sup> · 김혜경<sup>2</sup> · 황광택<sup>1</sup>

<sup>1</sup>한국세라믹기술원 이천분원 도자세라믹센터, <sup>2</sup>영남대학교 신소재공학부

## A Study on Sintering Behavior and Conductivity for NiO-doped BaZr<sub>0.85</sub>Y<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub>

YOUNG-SOO PARK<sup>1</sup>, JIN-HO KIM<sup>1†</sup>, HAE-KYOUNG KIM<sup>2</sup>, KWANG-TAK HWANG<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Icheon 467-843, Republic of Korea

<sup>2</sup>School of Materials Science & Engineering, Yeungnam University, Gyeongsan 712-749, Republic of Korea

**Abstract** >> Perovskite-type oxides such as doped barium zirconate (BaZrO<sub>3</sub>) show high proton conductivity and chemical stability when they are exposed to hydrogen and water vapour containing atmospheres, thus it can be applicable to the hydrogen separation and the fuel cell electrolyte membranes. However the high temperature (1700-1800°C) and long sintering times (24h) are generally required to prepare the fully densified BaZrO<sub>3</sub> pellets. These sintering conditions lead to the limitation of the grain size growth and the degradation of conductivity due to the acceleration of BaO evaporation at 1200°C. Here we demonstrate NiO-doped BaZr<sub>0.85</sub>Y<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub> with lower calcination and sintering temperature, less experimental procedure and lower process cost than the conventional mixing method. The stoichiometry of BaZr<sub>0.85</sub>Y<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub> was optimized by the control of excess amount of Ba (5mol%) to minimized BaO evaporation. We found that the crystal size of NiO-doped BaZr<sub>0.85</sub>Y<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub> was increased with increase of calcination temperature from XRD analysis. NiO-doped BaZr<sub>0.85</sub>Y<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub> powder was calcined at 1000°C for 12h when its showed the highest conductivity of  $3.3 \times 10^{-2}$  S/cm.

**Key words** : Barium zirconate(바륨 지르코네이트), Perovskite(페로브스카이트), Sintering behavior(소결거동), NiO-doping(도핑), Conductivity(전도도)

### Nomenclature

BZYO : BaZr<sub>0.85</sub>Y<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub>

BaO : Barium Oxide

SEM : Scanning Electron Microscope

PSA : Particle Size Analyzer

EDS : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

### Subscripts

XRD : X-ray diffractometer

### 1. 서론

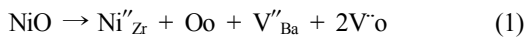
페로브스카이트(Perovskite) 산화물 중 높은 전도도를 나타내고 있는 BaCeO<sub>3</sub>는 CO<sub>2</sub> 및 수분등의 분위기에서 불안정한 화학적 안정성을 보여 SOFC, 분리막, 가스펌프 등에 적용 할 수 없다<sup>1)</sup>. 반면에 BaZrO<sub>3</sub>는 화학적으로 안정하고 높은 bulk 전도도를 보여주

<sup>†</sup> Corresponding author : jino.kim@kicet.re.kr

[ 접수일 : 2012.9.28 수정일 : 2012.12.4 게재확정일 : 2012.12.31 ]

Copyright © 2012 KHNES

고 있어 많은 실험이 진행이 되고 있으며 특히 Yttrium 이 도핑 된 조성 중 BaZr<sub>0.85</sub>Y<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub>(BZYO)는 높은 전도도를 나타내고 있다<sup>2-6</sup>). 그러나 1600°C 이상의 높은 소결(sintering) 온도가 필요하고, 소결 후 grain 크기가 1μm 이하로 grain boundary 영역에 의한 전도도 저하가 발생한다<sup>7-10</sup>). 또한 고온에서 하소(calcination) 및 소결을 진행하면 Barium(Ba) 증발현상에 의해 Barium Oxide 형태로 변형되어 grain boundaries 에서 proton의 이동을 방해하게 된다<sup>11</sup>). 따라서 소결 후 전도도가 낮아지는 문제점을 보완하기 위해서 5-10 mol% Barium을 초과 투입해야 된다<sup>12,13</sup>). Barison<sup>12</sup>)등은 Barium excess 하여 만들어진 BaCe<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> 시료가 높은 전도도를 나타낸 것을 보고한 바 있다. 또한 높은 소결온도와 장시간의 열처리 시간이 필요한 BaZrO<sub>3</sub>에 소결조제(NiO, ZnO, CoO and Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>)를 첨가하면 grain크기, 밀도, 전도도를 증가시킬 뿐만 아니라 소결온도를 감소시킨다<sup>14-20</sup>). Babilo<sup>14</sup>)등은 아래의 식과 같이 ABO<sub>3</sub>에서 소결조제와 B-site의 치환에 따른 Barium 공공의 밀도의 증가가 grain boundary에서의 이동성, grain 성장과 밀도증가에 영향을 준다고 추측하였다.



기존의 소결조제 혼합방법은 BaZrYO<sub>3</sub>를 합성 후 ball milling 과정을 한번 더 거치고 건조하여 혼합하는 방식이다. 이 방법은 ball milling 공정 및 건조과정이 반복되어 비효율적이며 같은 공정의 반복으로 오염물질에 대한 노출이 많아진다.

본 연구에서는 전도도 향상을 위해 Barium excess를 하였으며 기존 방법과 다르게 하소 전, 즉 원료 혼합 과정에서 소결조제인 NiO를 투입하는 도핑법을 시도하였다. 이와 같은 공정법은 추가적인 ball milling 공정 및 건조 과정을 제거할 수 있으며, 하소 온도를 낮추게 된다. 또한 기존 방법은 ball milling으로만 혼합을 하기 때문에 NiO의 균일한 분산이 이루어지지 않아 뭉침현상이 발생할 가능성이 있지만, 도

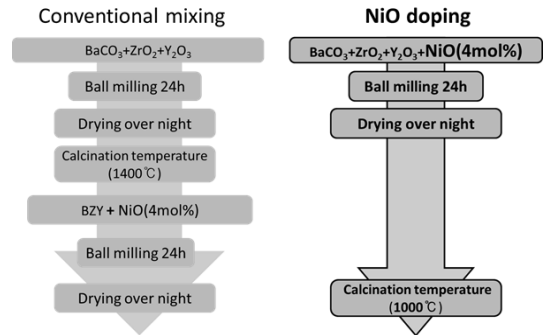


Fig. 1 Flow chart of conventional (a) and doping process (b) for NiO-BZYO synthesis

핑법은 NiO가 하소 시 열에너지를 균일하게 받게 되어 뭉침현상이 줄어들게 된다<sup>21,22</sup>). Fig. 1은 기존의 소결조제 첨가공정과 새로운 도핑공정 보여주고 있다. XRD, SEM, PSA, Dilatometer 분석을 통해 결정상 및 소결 거동을 분석했으며 전도도 측정을 통해 하소온도에 따른 전도도 변화를 확인하였다.

## 2. 실험방법

BaZr<sub>0.85</sub>Y<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub> 분말 제조를 위한 각각의 원료로는 1mol-BaCO<sub>3</sub>(99.98%, Alfa Aesar), 0.15mol- Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.99%, Aldrich), 0.85mol-ZrO<sub>2</sub>(99.9%, Aldrich)를 사용하였다. 소결조제 도핑을 위해 ball milling 전 Barium 대비 4mol%의 NiO(99.99%, Aldrich)를 혼합하고 Barium 증발을 최소화 하기 위해 BaCO<sub>3</sub> 분말 5mol%를 추가적으로 혼합했다.<sup>18</sup>) 투입된 분말들은 24시간 ball milling 과정을 통해 혼합하였으며 Rotary vacuum evaporator(EYELA, N-INW) 내에서 건조되었다. 하소 후 결정상은 CuKα1 radiation를 사용한 X-ray diffractometer [(XRD), Rigaku Corporation, D/Max 2500, Japan]로 측정하였으며, X-선 회절패턴은 40kV, 100mA, 4kW 출력으로 4°/min의 속도로 데이터가 기록되었다. 결정크기(Crystal Size, XS)와 결정화도(Full Width at Half-Maximum, FWHM)는 Jade 7(Materials Data Incorporated)프로그램으로 계산하였다. Dilatronic dilatometer(Netsch DIL 402PC, Selb, Germany)를

이용하여 공기분위기에서 분당 10°C로 1400°C까지 온도를 상승시켜 NiO-doped BZYO와 Undoped BZYO의 소성거동을 비교하였다. 각 하소온도에 따른 입자 크기 분석을 위하여 Laser scattering particle size distribution analyser(PSA, LA-950V2, HORIBA Corporation, Japan)을 사용하였다. 또한 1000°C, 1100°C, 1200°C 그리고 1300°C에서 하소된 분말을 각각 1.2 ton의 힘으로 일축가압 성형하여 1400°C에서 12시간 동안 소결을 하고 아르키메데스법을 이용하여 기공률과 bulk밀도를 분석하였다. Scanning Electron Microscope(SEM, JSM-6701F, JEOL, Japan)로 각 온도에서 하소된 분말의 입자 크기와 소결된 Pellet 파단면의 미세구조를 관찰하였으며 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy(EDS, JSM-6701F, JEOL, Japan)의 line scan기능을 사용하여 Nickel(Ni) 및 Yttrium의 분포지역을 확인 하였다. 전도도 측정(Solartron 1260)을 위하여 1400°C에서 소결된 pellet을 사용하였으며 양 끝단에 백금코팅을 하였다. 온도범위는 600°C - 800°C 이고 건조 공기분위기에서 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 결정상 분석

도핑 유무에 따른 결정성 변화를 보기 위해 NiO-doped BZYO분말과 undoped BZYO 분말을 1000°C, 1100°C, 1200°C 그리고 1300°C에서 각각 하소하고 XRD측정을 하여 결정사이즈(Crystal Size, XS) 및 결정화도(Full Width at Half-Maximum, FWHM)를 계산하였다. Fig. 2는 BZYO 분말의 XRD 분석결과를 보여주고 있다. NiO-doped & undoped BZYO 분말 모두 BaZrO<sub>3</sub>상이 주상으로 관찰되었으며 NiO-doped BZYO 분말에서는 미세한 BaNiY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상이 발견되었다. 검출된 BaNiY<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상을 미루어보아 예상되는 치환 mechanism으로는 Ni가 ABO<sub>3</sub>구조에서 B-site에 위치한 Zr 및 Yttrium과의 치환가능성이 있다. Zr<sup>4+</sup>와 Ni<sup>2+</sup>의 이온반경은 각각 72와 69pm이다<sup>23)</sup>. 두 원소들의 이온반경은 서로 비슷하기 때문에 다른 전이이온

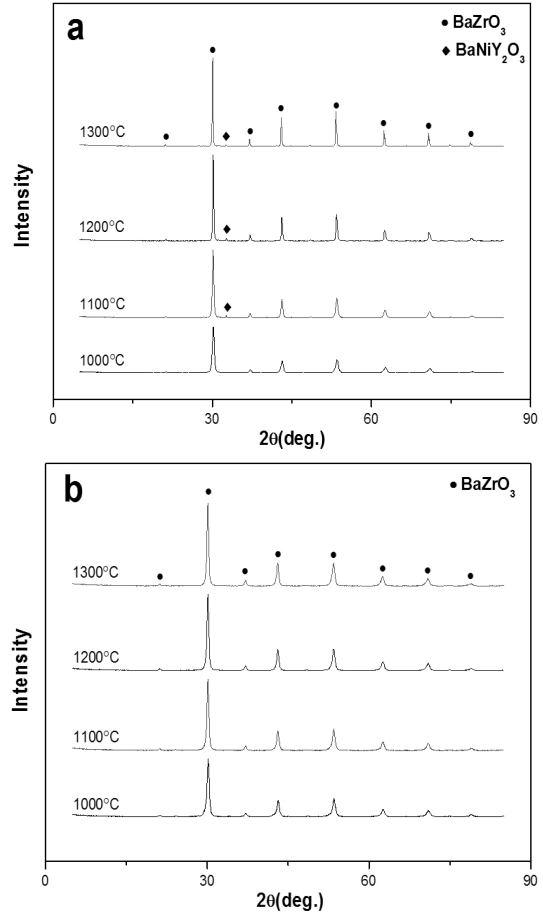


Fig. 2 XRD patterns for calcined powders at various temperatures : (a) NiO-doped BZYO (b) undoped BZYO

보다 더 쉽게 B-site에 치환이 이루어진 것으로 예상 이 된다. 또한 미세한 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상도 관찰이 되었는데 Zr과 치환된 Yttrium의 이온반경은 92pm로서 Zr의 이

Table 1 Cristal size and FWHM for calcined BZYO powders at various temperatures

Calcination temperature	Doping/Undoping	XS(Å)	FWHM
1000°C	NiO doping	223	0.420
	Undoping	180	0.504
1100°C	NiO doping	325	0.310
	Undoping	219	0.426
1200°C	NiO doping	635	0.196
	Undoping	230	0.409
1300°C	NiO doping	873	0.165
	Undoping	258	0.372

온반경보다 더 큰 수치를 보여주기 때문에 이온반경이 더 큰 Yttrium이 Zr에 치환을 하게 되면 BaZrO<sub>3</sub>의 구조를 불안정하게 만들게 되며, 따라서 안정해지기 위하여 Ni가 Yttrium 일부와도 치환이 이루어진 것으로 판단된다. 이 현상에 관하여 Z. Peng등은 XRD 관찰에서 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 발견으로 증명하고 있다<sup>17)</sup>. NiO 도핑시 BZYO의 결정성에 미치는 효과를 확인하기 위하여 undoped BZYO 분말과 비교를 하였다. Table 1은 NiO-doped BZYO와 undoped BZYO분말의 결정크기(XS)와 결정화도(FWHM)를 비교한 표이다. 분석한 결과 전체적으로 하소온도가 높을수록 결정크기가 증가하고 결정화도 값이 작아졌다. 이는 하소온도가 증가할수록 더 많은 결정화가 이루어졌다고 할 수 있다. 각 온도 별로 NiO-doped BZYO와 undoped BZYO분말들을 각각 비교해보면 도핑된 분말들의 결정크기가 상대적으로 크며, 결정화도가 증가하는 것을 확인할 수 있다. NiO의 도핑에 의한 결정성의 향상은 원자의 정렬상태가 좋아진다는 의미이며 이는 전자의 이동을 용이하게 해주어 전도도에 좋은 영향을 줄 것으로 판단된다.

### 3.2 소결 거동

NiO 도핑에 의한 소결거동을 관찰하기 위하여 Dilatometer를 이용해 소결 시작온도와 부피의 변화를 측정하였다. Fig. 3을 보면 NiO-doped & undoped BZYO pellet 모두 1050°C부터 부피의 변화가 일어나기 시작하는 것을 알 수 있다. 하지만 undoped BZYO는 100분동안 약 1.5% 정도의 부피가 감소한 반면 NiO-doped BZYO는 약 50분만에 10%가 넘는 부피 감소를 보여 두 시료간의 부피감소율은 10배 이상 차이가 났다. 좀 더 자세한 비교를 위해 1200°C에서 소결한 pellet들을 SEM을 이용해 파단면을 비교 분석해 보았다. Fig. 4에서 undoped BZYO pellet의 파단면은 소결이 진행되지 않아 많은 기공들이 보이며 작은 grain들이 형성되어 있는 것을 관찰 할 수 있다. 그에 반해 NiO-doped BZYO pellet은 대부분의 곳에서 grain형성이 되어있으며 grain 크기는 약 1.5μm정

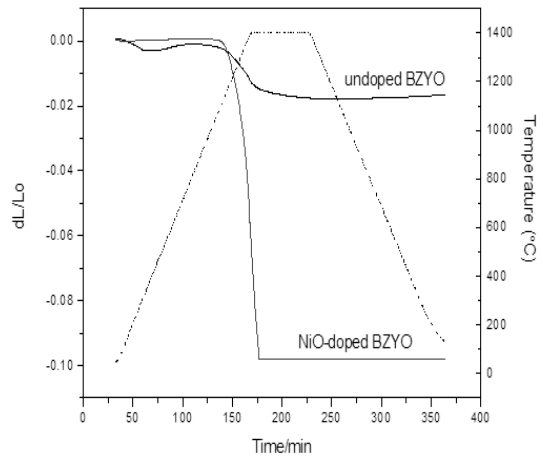


Fig. 3 Shrinkage of NiO-doped and undoped BZYO

도로 관찰이 된다. Table 2는 기공률과 수축률 그리고 밀도를 나타내고 있다. 전체적으로 NiO-doped BZYO 시료들이 undoped BZYO 시료보다 더 높은 밀도와

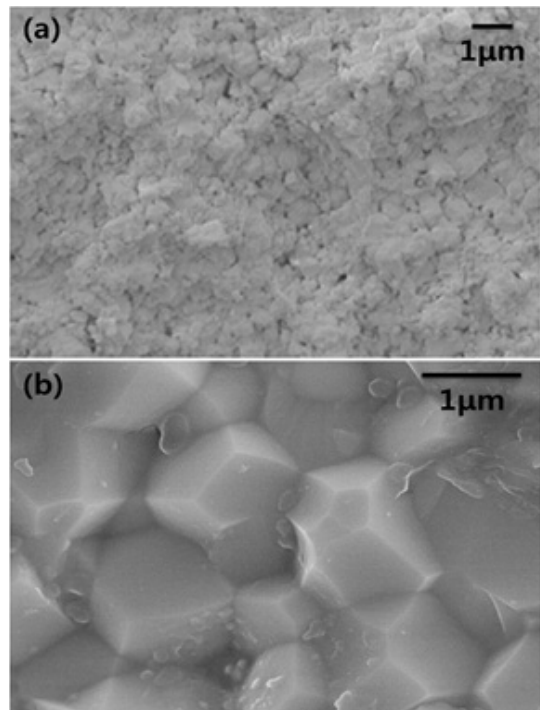


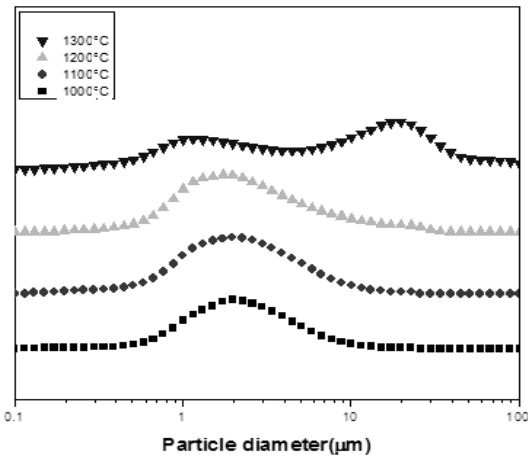
Fig. 4 SEM images for cross section of (a) undoping BZYO pellet, (b) NiO-doped BZYO pellet sintered at 1200°C for 12h

**Table 2** Porosity, contraction and bulk density of NiO-doped and undoped BZYO

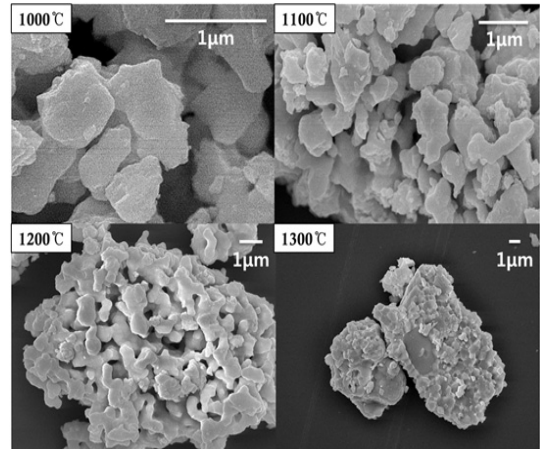
Calcination temperature	Porosity (%)	Contraction (%)	Bulk density (%)
1000 °C	0.17	21.5	96.97
1100 °C	0.27	22.2	97.19
1200 °C	0.25	23.2	98.24
1300 °C	10.07	10.8	87.93
1400 °C undoped BZYO	38.38	8.4	62.18

수축률을 나타내고 있으며, 낮은 기공률을 보이고 있다. Undoped BZYO pellet은 62%밀도가 측정 되었으며 NiO-doped BZYO pellet의 밀도는 96%이상의 수치를 보여주고 있다.

특이한 점은 NiO-doped BZYO pellet 중 1300 °C에서 하소한 시료의 밀도와 수축률이 상대적으로 낮게 나오고 기공률이 높게 관찰된다는 것이다. 1300 °C에서 하소한 NiO-doped BZYO가 상대적으로 밀도가 떨어지고 높은 기공율이 측정되는 원인을 분석하기 위하여 PSA를 통한 입도분석과 SEM분석을 통한 미세 구조 관찰을 진행하였다. Fig. 5는 NiO-doped BZYO 분말들의 입자크기를 입도분석기(Particle Size Analyzer, PSA)를 이용하여 분석한 그래프이다. 1000 °C

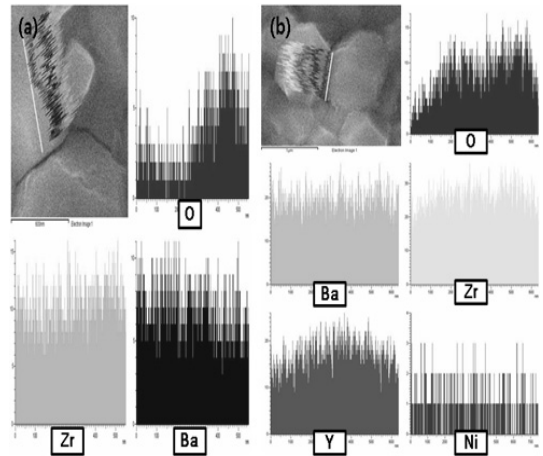


**Fig. 5** Particle sizes of NiO-doped BZYO powders calcined at various temperatures



**Fig. 6** SEM images of NiO-doped BZYO powders calcined at various temperatures

부터 1200 °C까지의 입자크기는 약 1-2 μm 정도로 나와 있다. 하지만 1300 °C에서 하소한 분말은 1 μm 크기의 입자외에도 20 μm 정도의 거대한 입자크기를 가지는 분말들도 상당 수 같이 존재하고 있었다. Fig. 6은 1000 °C, 1100 °C, 1200 °C 그리고 1300 °C에서 하소한 분말들의 입자를 SEM으로 촬영한 사진이다. 1000 °C 및 1100 °C에서 하소한 분말들은 평균입자크기가 약 700 nm 정도이며 입자들 간의 응집현상은 보이지 않고 있다. 1200 °C부터 부분적으로 응집현상이 관찰되었으며 1300 °C에서 하소한 파우더는 이미 소



**Fig. 7** (a) bulk area, (b) grain boundary area element analysis of NiO-doped BZYO by EDS

결현상이 나타났으며 10 $\mu$ m 이상의 입자들이 관찰되었다. 소결이 진행 된 분말은 이미 치밀화가 되어 있기 때문에 압축성형 시 많은 공간이 생겨 높은 기공률이 측정되었던 것으로 판단된다. 위 결과는 낮은 온도에서도 BZYO물질합성이 가능하다는 것을 증명하고 있다. 그리고 제조 공정의 간소화와 낮은 온도에서의 합성은 경제적 이점을 가지고 올 수 있다.

Fig. 7은 EDS line scan 원소분석을 나타낸 그래프로서 NiO-doped BZYO의 grain 내 위치한 원소들과 grain boundary의 원소들의 분포를 보여주고 있다. 공통적으로 Barium과 Zirconium(Zr)이 발견되었고 특히 grain boundary지역에서는 Ni 및 Yttrium이 검출되었다. Babilo<sup>14)</sup>는 소결조제가 ABO<sub>3</sub>에서 B-site원소와 치환이 이루어지면 Barium의 공공을 증가시키며 grain boundary지역에 주로 분포하게 되는데 이는 grain boundary에서의 이동성, grain 성장 그리고 치밀화를 증가시키는 결과를 가져온다고 보고했으며, Frans M.M. Snijkers<sup>11)</sup>는 Y-Zr-O상이 grain boundary에서 검출된다고 보고하였다. Grain의 성장은 grain boundary 분포를 감소시켜 저항을 줄여주게 되고 grain boundary의 전도도 향상에 도움이 된다<sup>17)</sup>. BaZrO<sub>3</sub>는 grain boundary의 전도도가 bulk전도도 보다 낮기 때문에 grain boundary전도도 향상은 전체적인 전도도를 높이는 결과를 가져오게 된다<sup>14,17,24)</sup>.

### 3.3 전도도 측정

1000 $^{\circ}$ C, 1100 $^{\circ}$ C, 1200 $^{\circ}$ C 그리고 1300 $^{\circ}$ C에서 하소된 NiO-doped BZYO분말들과 1400 $^{\circ}$ C에서 10시간동안 하소한 undoped BZYO 분말을 각각 지름 17mm의 pellet으로 제작을 하였다. Fig. 8은 NiO-doped BZYO 분말들을 1400 $^{\circ}$ C에서 12시간동안 소결시키고 undoped BZYO분말을 1700 $^{\circ}$ C에서 20시간동안 소결시켜 만든 소결체들의 전도도 그래프이다. NiO-doped BZYO 소결체와 undoped BZYO소결체의 밀도는 각각 96%, 92%이다. 전체적으로 NiO-doped BZYO소결체의 전도도가 undoped BZYO소결체의 약 20배정도로 높게 측정이 되었다. 1000 $^{\circ}$ C에서 소결한 pellet이 800 $^{\circ}$ C에서  $3.3 \times 10^{-2}$ s/cm로 가장 높게 측정이 되었다. 1200 $^{\circ}$ C,

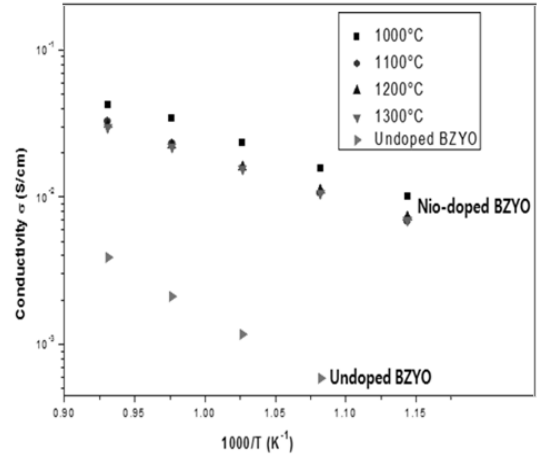


Fig. 8 Conductivity of NiO doped & undoped BZYO under dry air

1300 $^{\circ}$ C에서 하소한 pellet은 상대적으로 낮게 측정된 이유는 이미 치밀화가 진행이 된 분말을 가지고 성형을 하였기 때문에 다른 pellet에 비하여 빈 공간의 형성이 많아 소결에 불리하게 작용한 것으로 판단된다. 이러한 NiO 도핑에 따른 전도도 증가의 원인은 하소 온도 및 소결온도가 undoped BZYO보다 300-400 $^{\circ}$ C 정도 낮아 Barium증발현상을 줄일 수 있고 Barium excess하여 양론비를 맞출 수 가 있기 때문인 것으로 판단된다. 또한 NiO의 도핑으로 인한 치밀화 향상도 전도도를 증가시킨 것으로 판단된다.

## 4. 결 론

Yttrium이 도핑 된 페로브스카이트(Perovskite) 산화물인 BaZr<sub>0.85</sub>Y<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub>에 NiO를 도핑하여 calcination (하소) 및 소결온도를 낮추면서 동시에 97%이상의 밀도를 가지는 치밀한 전도체를 제작하였다. 특히 BZYO분말을 하소후 NiO를 첨가하여 소결하는 기존 방식이 아닌 하소 전 출발물질과 함께 NiO를 도핑하여 하소와 소결을 동시에 진행하는 방식을 선택하여 실험을 진행하였다. NiO-doped BZYO 분말에 대한 XRD 측정 결과 BaZrO<sub>3</sub> 상이 주상으로 나왔으며 미세한 BaNiY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상이 발견되었는데 NiO 도핑 시 Ni 일부가 BZYO의 Zirconium과 Yttrium일부분에 치환

이 이루어져 생긴 것으로 판단된다. Grain boundary 에서 Ni와 Yttrium의 검출은 Zr과 Ni의 이온반경이 서로 비슷하기 때문에 다른 전이이온보다 더 쉽게 B-site에 치환이 되기 때문이다. 전체적으로 NiO-doped BZYO소결체의 전도도가 undoped BZYO소결체의 약 20배정도로 높게 측정이 되었다. 1000°C에서 소결한 pellet이 800°C 에서  $3.3 \times 10^{-2}$  s/cm로 가장 높게 측정이 되었다. 1200°C, 1300°C에서 하소한 pellet은 상대적으로 낮게 측정된 이유는 이미 치밀화가 진행이 된 분말을 가지고 성형을 하였기 때문에 다른 pellet에 비하여 빈 공간의 형성이 많아 소결 시 불리하게 작용한 것으로 판단된다.

## 후 기

이 연구(논문)은 지식경제부 중소기업청의 지원으로 수행되는 제조현장기술개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

## 참 고 문 헌

1. M. S. Byeon, E. T. Kang, W. S. Cho, J. H. Kim, K. T. Hwang, "Chemical instability of BeCeO<sub>3</sub>-Based proton conducting oxide", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 22, No. 1, 2011, pp. 83-91.
2. Z. Zhong, "Stability and conductivity study of the BaCe<sub>0.9-x</sub>Zr<sub>x</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2.95</sub>Systems", Solid State Ionics, Vol. 178, 2007, pp. 213-220.
3. K. Katahira, Y. Kohchi, T. Shimura, H. Iwahara, "protonic conduction in Zr-substituted BaCeO<sub>3</sub>", Solid State Ionics, Vol. 138, No. 1-2, 2000, pp. 91-98.
4. H. Matsumoto, H. Hayashi, T. Shimura, H. Iwahara, T. Yogo, "Electrochemical hydrogen isotope sensing via the high-temperature proton conductor CaZr<sub>0.90</sub>In<sub>0.10</sub>O<sub>3-alpha</sub>", Solid State Ionics, Vol. 161, No. 1-2, 2003, pp. 93-103.
5. H. Matsumoto, Y. Iida, H. Iwahara, "Current efficiency of electrochemical hydrogen pumping using a high-temperature proton conductor SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-alpha</sub>", Solid State Ionics, Vol. 127, No. 3-4, 2000, pp. 345-349.
6. C. Zhang, H. Zhao, "Electrical conduction behavior of Sr substituted proton conductor Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Ce<sub>0.9</sub>Nd<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub>", Solid State Ionics, Vol. 181, No. 33-34, 2002, pp. 1478-1485.
7. H.G. Bohn, and T. Schober, "Electrical Conductivity of the High Temperature Proton Conductor BaZr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2.95</sub>", J. Am. Ceram. Soc, Vol. 83, No. 4, 2000, pp. 768-772.
8. T. Schober and H. G. Bohn, "Water Vapor Solubility and Electrochemical Characterization of the High Temperature Proton Conductor BaZr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2.95</sub>", Solid State Ionics, Vol. 127, No. 3-4, 2000, pp. 351-60.
9. A. M. Azad, S. Subramaniam, and T. W. Dung, "On the Development of High Density Barium Metazirconate(BaZrO<sub>3</sub>) Ceramics", J.Alloy. Compd. Soc, Vol. 334, No. 1-2, 2002, pp. 118-30.
10. Y. Yamazaki, R. Hernandez-Sanchez, S.M. Haile, "High Total Proton Conductivity in Large-Grained Yttrium-Doped Barium Zirconate", Chem. Mater, Vol. 21, 2009, pp. 2755.
11. Frans M.M. Snijkers, Anita Buekenhoudt, Jos Coymans, Jan J. Luyten, "Proton conductivity and phase composition in BaZr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub>", Scripta Materialia, Vol. 50, 2004, pp. 655-659.
12. S. Barison, M. Battagliarin, T. Cavallin, S. Daolio, L. Doubova, M. Fabrizio, C. Mortalò, S. Boldrini, and R. Gerbasi, "Barium NonStoichiometry Role on the Properties of Ba<sub>1+x</sub>Ce<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.20</sub>Y<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub> Proton Conductors for IT-SOFCs", FUEL CELLS, Vol. 8, No. 5, 2008, pp. 360-368.
13. F.M.M. Snijkers, A. Buekenhoudt, J. Coymans, J.J. Luyten, "Proton conductivity and phase composition in BaZr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub>", Scripta Materialia, Vol. 50, 2004, pp. 655-659.
14. P. Babilo and S.M. Hailew, "Enhanced Sintering of Yttrium doped Barium Zirconate by Addition

- of ZnO”, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 88, No. 9, 2005, pp. 2362-2368.
15. S. Tao and J.T.S. Irvine, “A stable, easily sintered proton-conducting oxide electrolyte for moderate-temperature fuel cells and electrolyzers”, *Adv. Mater.*, Vol. 18, 2006, pp. 1581-1584.
  16. S. Tao, J.T.S. Irvine, “Conductivity studies of dense yttrium-doped BaZrO<sub>3</sub> sintered at 1325°C”, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 180, No. 12, 2007, pp. 3493-3503.
  17. Z. Peng, R. Guo, Z. Yin, and J. Li, “Influences of ZnO on the Properties of SrZr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2.95</sub> Protonic Conductor”, *The American Ceramic Society*, Vol. 91, No. 5, 2008, pp. 1534-1538.
  18. J. Tong, D. Clark, M. Hoban, R. O’Hayre, “Cost-effective solid-state reactive sintering method for high conductivity proton conducting yttrium-doped barium zirconium ceramics”, *Solid State Ionics*, Vol. 181, 2010, pp. 496-503.
  19. E. Fabbri, L. Bi, H. Tanaka, D. Pergolesi, E. Traversa, “Chemically Stable Pr and Y Co-Doped Barium Zirconate Electrolytes with High Proton Conductivity for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells”, *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 21, No. 1, 2011, pp. 158-166.
  20. D.Y. Gao, R.S. Guo, “Densification and properties of barium zirconate ceramics by addition of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>”, *Materials Letters*, Vol. 64, 2010, pp. 573-575.
  21. J.S. Do, Y.T. Chen, and M.H. Lee, “Effect of thermal annealing on the properties of CO-rich core-Pt-rich shell/C oxygen reduction electrocatalyst”, *J. Power Sources*, Vol. 172, No. 2, 2007, pp. 623-632.
  22. K. S. Kim, M. K. Kim, D. K. Noh, Y. S. Tak and S. H. Baeck, “Synthesis of Pt-Bi/Carbon electrodes by reduction method for direct methanol fuel cell”, *Appl. Chem. Eng.*, Vol. 22, 2011, pp. 479-485.
  23. R.D. Shannon, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides”, *Acta Crystallogr.* Vol. 32, 1976, p. 751.
  24. S. Imashuku, T. Uda, Y. Nose, K. Kishida, S. Harada, H. Inui, and Y. Awakura, “Improvement of Grain-Boundary Conductivity of Trivalent Cation-Doped Barium Zirconate Sintered at 1600°C by Co-doping Scandium and Yttrium”, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 155, 2008, pp. 581-586.