

Study of Electrical Conductivity of $\text{BaZr}_{0.85-x}\text{Pd}_x\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ / Carbonates Composite Materials

Ka-Young Park, Seung-Seok Baek, and Jun-Young Park[†]

Department of Nanotechnology and Advanced Materials Engineering, Sejong University, Seoul 143-747, Korea
(Received June 16, 2014; Revised July 7, 2014; Accepted July 8, 2014)

$\text{BaZr}_{0.85-x}\text{Pd}_x\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ / Carbonates 복합전도체 전기적 특성 연구

박가영 · 백승석 · 박준영[†]

세종대학교 나노신소재공학과

(2014년 6월 16일 접수 ; 2014년 7월 7일 수정 ; 2014년 7월 8일 채택)

ABSTRACT

PdO-doped $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ (BZPY) proton conductors have been proposed as applicable for intermediate temperature electrolytes for protonic ceramic fuel cells (PCFCs) because the PdO doping is effective for improving the proton conductivity of $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ (BZY) with high affinity for hydrogen. In order to further improve the conductivity of BZPY, two-phase composite electrolytes consisting of a BZPY and molten carbonate were designed. Dense BZPY-based composite electrolytes were fabricated after sintering at 670°C for 4 h, since molten carbonates fill the grain boundary of the porous BZPY matrix. Furthermore, BZPY/(Li-0.5Na)₂CO₃ composites show a significantly enhanced protonic conductivity at intermediate temperatures. This may be because easy proton transport is possible through the interface of the carbonate and oxide phase.

Key words : Protonic ceramic fuel cells, Carbonate, Palladium oxide, Composite electrolyte, Conductivity

1. 서 론

최근 국내외에서 화석연료의 고갈, 유해·오염물질의 배출 등 환경오염에 대한 문제가 확산됨에 따라 대체에너지 기술에 대한 관심이 높아지고 있다. 다양한 대체에너지 기술 중 높은 효율과 연료이용의 유연성, 귀금속 촉매의 불필요 등 많은 장점을 갖는 고체산화물 연료전지 (Solid oxide fuel cell, SOFC)의 개발이 활발히 이루어지고 있다.^{1,2)} 일반적으로 고체산화물 연료전지는 산화극, 환원극, 그리고 전해질로 구성되며, 지르코니아계 산소 이온 전도체들 (e.g., Y_2O_3 doped ZrO_2)이 전해질로서 우수한 전도성과 화학적 안정성 등으로 인해 활발히 연구되고 있다. 하지만 이들은 고온 작동온도 (800 - 1000°C)로 인한 제한된 재료선택 및 높은 제조단가 측면에서 단점이 존재하기에, 중·저온형 (500 - 600°C) 전해질 연구에 대한 필요성이 대두되고 있다. 중·저온형 전해질로서 세리아계 (CeO_2) 물질은 중온 영역에서 높은 산소 이온 전도성을 갖지만, 환원 분위기에서 Cerium의 환원에 의한 전자 전도성

을 나타내며 이온 전도성이 감소되는 심각한 단점이 보고되고 있다.³⁻⁵⁾

이와 같은 산소 이온 전도체의 한계를 뛰어 넘기 위한 돌파구로, 최근 프로톤 전도성 세라믹 연료전지 (Protonic ceramic fuel cell; PCFC)에 대한 연구가 전세계적으로 각광을 받고 있다.⁶⁻⁸⁾ 이는 프로톤이 산소 이온보다 작고 가볍기 때문에 격자 사이를 쉽게 이동할 수 있고, 그에 따라 이온 이동에 필요한 활성화 에너지가 낮아짐으로써 저온 영역의 온도에서도 높은 이온 전도성을 보인다. 또한, 프로톤 전도체는 셀이 운전하는 동안 산소 이온 전도체와 반대로 공기극에서 H_2O 를 생성함으로써 연료 희석을 방지하고 연료가스의 재활용이 용이한 특성을 가지고 있다.⁹⁻¹²⁾

프로톤 전도체로는 Y_2O_3 가 도핑된 페로브스카이트 (Perovskite) 구조의 BaCeO_3 와 BaZrO_3 재료나 란탄족원소 산화물들을 기반으로 한 물질 연구가 활발히 진행되고 있다. 그 중 $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ (BZY)는 CO_2 와 H_2O 를 함유한 산화 분위기에서도 뛰어난 화학적 안정성을 보이며, 높은 입내 전도도를 가져 프로톤 전도성 세라믹 연료전지 전해질로서 많은 관심을 받고 있는 재료이다.¹²⁻¹⁶⁾ 그러나 BZY는 잘 알려진 난소결성 재료로 나노 분말을 이용하더라도 충분한 밀도를 확보하기 어려워 매우 높은 온도

[†]Corresponding author : Jun-Young Park

E-mail : jyoung@sejong.ac.kr

Tel : +82-2-3408-3848 Fax : +82-2-3408-4342

(1700 - 2100°C)와 장시간 (24시간 이상)의 소결 (Sintering) 조건을 요구한다.¹⁷⁾ 이러한 소결 조건은 barium의 휘발을 야기시키고 재료 내부에 Y_2O_3 와 같은 이차상이 입계에 석출된다. 이차상은 입계에서 저항을 증가시킴으로써 프로톤 전도도를 감소시키는 주요 원인이 된다.^{18,19)} 이처럼 낮은 온도에서의 소결성 확보는 프로톤 전도체 연구에서 필수적이며, 최근 ZnO, NiO, CuO 등의 전이금속을 이용한 소결조제 연구를 통해 높은 상대밀도와 더불어 소결 온도를 200 - 300°C 정도 감소시킬 수 있다. 하지만 이러한 소결조제의 첨가는 프로톤 전도성에 악영향을 주는 것으로 보고 되고 있다.^{20,21)}

BZY는 높은 입내 전도도에 비해 낮은 입계 전도 특성을 지니고 있다. 이러한 입계 특성을 향상 시키기 위해 미세구조 제어 및 도핑물질의 첨가 등을 통해 프로톤 전도성을 향상 시키고자 연구를 진행하고 있다. 최근 Back *et al.*²²⁾ 연구 결과에서 BZY에 PdO의 첨가는 다른 전이금속만큼 낮은 소결 온도를 확보하지 못하였지만, 기존보다 입내 성장을 증진시키고, 수소친화도가 높은 PdO가 BZY내에 존재함에 따라 수소와의 촉매 특성이 증가되어 결과적으로 프로톤 전도성을 향상시킨다고 보고되었다. 또한, 최근 BZY 전해질에 carbonate와 같은 이차상을 혼합한 이중 혼합 전도체가 중·저온영역에서 BZY보다 우수한 이온 전도성을 보인다는 연구가 발표되고 있다. 특히 알칼리금속 $Li_2CO_3-Na_2CO_3$ eutectic 혼합물은 프로톤과 산소 이온이 동시에 전도되는 혼합 이온 전도성을 보이며, 600°C에서 0.1 S/cm의 높은 이온 전도성을 보이는 것으로 보고되고 있다.^{23,24)} 이러한 carbonate계 혼합물은 전반적으로 낮은 녹는점을 지니므로써 PCFC 전해질의 높은 소결온도를 감소시킬 수 있다. 나아가 lithiated NiO ($LiNiO_2$)와 modified NiO ($Cu-LiNiO_2$, $Fe-LiNiO_2$, $Co-LiNiO_2$, Pr_2NiO_4-Ag) 등의 소결 온도가 낮은 전극을 적용하여 추후 저온 소결용 단전지 공정기술에 적용될 수 있다.^{25,26)}

본 연구에서는 중·저온작동이 용이하고, 상안정성이 우수하며 높은 프로톤 전도도를 보이는 PdO-doped BZY ($BaZr_{0.85-x}Pd_xY_{0.15}O_{3-\delta}$, BZPY)를 기본물질로 선정하고, 이에 carbonate가 혼합된 복합전해질 (composite electrolytes)을 제작하여 이에 대한 전기적 특성을 BZPY와 비교 평가하였다. 혼합전해질은 XRD와 FE-SEM 분석을 이용하여 미세구조 특성을 확인하고, AC 임피던스 분석법을 통해 전기 전도도를 측정 및 분석함으로써 물질의 이온 나뉠 특성을 이해하고, 측정 분위기에 따른 주요 전도 이동체에 대한 연구를 진행하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시편 제조 방법

$BaZr_{0.85-x}Pd_xY_{0.15}O_{3-\delta}$ ($x = 1, 3, 5 \text{ mol\%}$) 분말은 고상법

(Solid-state technique)을 통해 준비 되었다. PdO의 도핑량에 따라 BZPY1 (PdO = 1 mol%), BZPY3 (PdO = 3 mol%), BZPY5 (PdO = 5 mol%)라고 명명하였다. 원료 분말로는 barium carbonate (99.99% purity, Alfa aesar, USA), zirconium oxide (99.99% purity, Alfa aesar, USA), yttrium oxide (99.99% purity, Alfa aesar, USA), palladium oxide (99.99% purity, Alfa aesar, USA)를 사용하였으며 균일한 혼합을 위해 분산제 (KD-6, Uniqema, UK)를 1 wt% 첨가하였다. 각각의 분말을 원하는 몰비로 칭량한 후 불밀을 통해 24시간 혼합하였다. 혼합 후 건조된 분말은 1300°C에서 2시간 동안 하소 (calcination) 하였다. BZPY/(Li-Na) $_2CO_3$ 혼합물을 합성하기 위해 $Li_2CO_3-Na_2CO_3$ (purity > 99%, Alfa Aesar, USA) eutectic 비율인 몰 비율 1 : 0.5로 혼합하여 준비하였다. 합성된 BZPY와 혼합된 $Li_2CO_3-Na_2CO_3$ 은 무게 비율 75 : 25로 칭량 후 불밀을 통해 혼합/건조하였다.

합성된 파우더들은 버튼형 압축 성형 몰드 (12 mm diameter)를 사용하여 10 MPa로 일축 성형을 하였다. 성형된 시편은 냉간 등방압 (cold-isostatic pressing)을 통해 200 MPa의 압력을 가해주었다. 압축 성형된 BZPY는 1670°C에서 24시간 동안 소결 하였으며, BZPY/(Li-0.5Na) $_2CO_3$ 는 670°C에서 4시간 동안 소결하였다.

2.2. 물리/전기 화학적 특성 분석

소결된 BZPY와 BZPY/(Li-0.5Na) $_2CO_3$ 시편은 X선 회절분석기 (XRD, D/MAX 2500, Rigaku, The Woodlands, TX, USA)를 이용하여 페로브스카이트 구조의 BZPY를 확인했다. 시편의 단면 미세구조는 Field emission-scanning electron microscopy (FE-SEM, S-4700, Hitachi High tech)를 이용하여 분석 하였다.

전기 화학적 특성 분석을 위해 시편을 1 mm 두께로 폴리싱한 뒤 양면에 Au paste current collector와 Au wire를 연결시켜 600°C에서 30분 동안 열처리 하였다. 준비된 시편은 건조된 수소 및 공기 분위기 그리고 가습된 수소와 공기 분위기에서 250 - 650°C 온도 영역을 50°C 마다 측정 하였다. 측정은 교류 임피던스 (Alternative current-electrochemical impedance spectroscopy) 측정장비인 SP-240 Potentiostat/Galvanostat (BioLogic, Claix, France)를 통해 10 μ Hz - 7 MHz 범위를 측정하였다. 측정된 결과는 EC-Lab 프로그램 (BioLogic, Claix, France)을 사용하여 피팅/분석되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 결정구조 분석

Fig. 1은 1670°C에서 소결한 $BaZr_{0.84}Pd_{0.01}Y_{0.15}O_{3-\delta}$ (BZPY)와 670°C에서 소결된 BZPY/(Li-0.5Na) $_2CO_3$ 샘플의 XRD

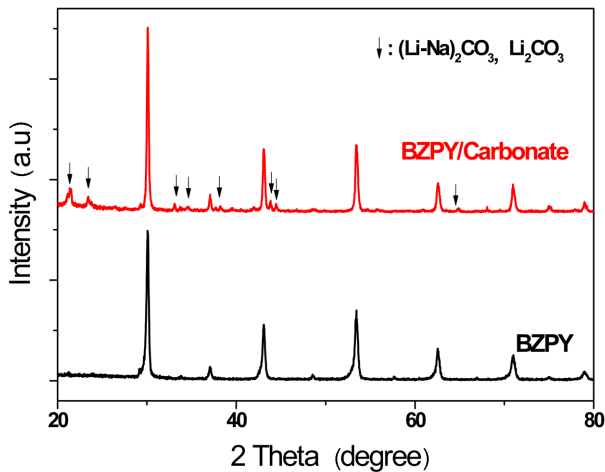


Fig. 1. XRD patterns of the sintered BZPY and BZPY/(Li-0.5Na)₂CO₃ pellets.

패턴을 나타낸 그림이다. BZPY는 JCPDS에 근거하여 페로브스카이트 단일상 구조(JCPDS 06-0399)를 보여주고 있으며, BZPY/(Li-0.5Na)₂CO₃ 전해질도 페로브스카이트 구조를 보여주고 있다. 하지만 BZPY/(Li-0.5Na)₂CO₃ 전해질의 패턴에서 페로브스카이트 구조 이외에 상이 나타난 것으로 보이는데, 열처리 과정 중 발생된 LiNaCO₃ 결정상으로 보인다. 이는 BZPY/(Li-0.5Na)₂CO₃이 670°C에서 열처리 되는 동안 carbonate가 용융되었다가 다시 굳으면서 LiNa₂CO₃ 및 Li₂CO₃상의 결정성을 가지기 때문으로 판단된다(JCPDS LiNa₂CO₃: 84-1168, Li₂CO₃: 72-1216). 하지만 이러한 결정상들은 프로톤 전도성 세라믹 연료전지의 작동온도인 400°C 이상에서 다시 용융되어 결정성이 없는 비정질상이 되므로 전도도에 큰 영향을 줄 수 없을 것으로 보인다.²⁷⁾

3.2. 미세구조 분석

(Li-0.5Na)₂CO₃는 일반적으로 400°C 이상으로 올라가게 되면 액체상을 형성하기 시작하고, 670°C 근처에 가게 되면 소결되지 않은 BZY의 기공을 채워 소결을 도와주게 된다. BZY는 보통 1650°C 이상 24시간 이상 소결해야만 하는 단점이 있으나 (Li-0.5Na)₂CO₃를 혼합시킴으로써 약 1000°C 가량의 소결 온도를 낮출 수 있다. 여기에 BZPY는 750°C의 낮은 녹는점을 가진 PdO의 첨가로 인해 입내 성장을 촉진 시키게 됨으로써 소결성을 더욱 높일 수 있다.

Fig. 2는 각각 1670°C, 670°C에서 소결된 BZPY, BZPY/(Li-0.5Na)₂CO₃ 샘플의 단면 사진이다. Fig. 2(a)의 BZPY 샘플은 고온에서 장시간 소결 했기 때문에 소결이 충분히 이루어진 것을 확인 할 수 있다. 반면 Fig. 2(b)의 BZPY/(Li-0.5Na)₂CO₃은 670°C의 매우 낮은 온도에서 단

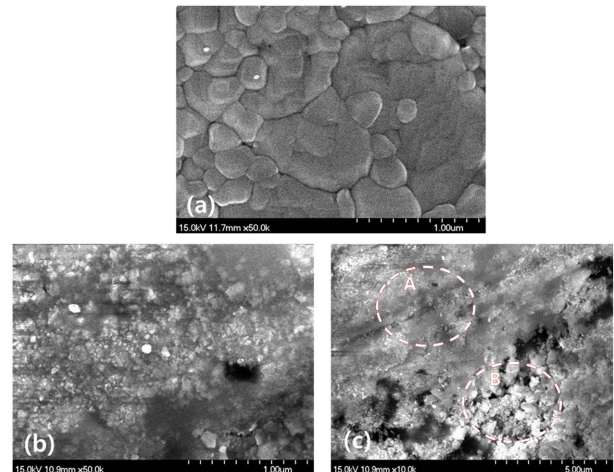


Fig. 2. SEM micrographs of cross-sectional (a) BZPY, (b) dense BZPY/(Li-0.5Na)₂CO₃, and (c) porous BZPY/(Li-0.5Na)₂CO₃.

시간 소결했음에도 불구하고 소결이 비교적 잘 된 것으로 보였다. 이미 설명된 바와 같이 (Li-0.5Na)₂CO₃상이 BZPY상을 덮어서 소결이 잘되지 않는 BZPY의 기공을 메운 것으로 보인다. 하지만 Fig. 2(c)의 A 구역처럼 BZPY상의 기공에 (Li-0.5Na)₂CO₃가 채워진 구역이 있는 반면, B 구역처럼 (Li-0.5Na)₂CO₃가 충분히 채워지지 못한 구역을 찾아 볼 수 있다. 이러한 B 구역을 줄이기 위하여 비정질인 (Li-0.5Na)₂CO₃의 양을 증가 시킬 수 있으나, 25 wt% 이상의 (Li-0.5Na)₂CO₃ 첨가는 더 많은 LiNaCO₃와 같은 불순물이 생성되었다. 또한 25 wt% 이상의 (Li-0.5Na)₂CO₃ 첨가는 25 wt% (Li-0.5Na)₂CO₃ 샘플과 전기 전도도 차이가 미비함을 선행연구에서 확인하였다.²⁷⁾ 전기 전도도는 샘플의 밀도와 크게 관련되므로 25 wt% (Li-0.5Na)₂CO₃ 샘플은 충분히 dense하여 전기 전도도에 크게 영향을 주지 않았다고 판단된다. 따라서 본 연구에서는 25 wt% (Li-0.5Na)₂CO₃의 조성을 선택하여 실험을 진행하였다.

3.3. 전기 전도도 분석

일반적으로 BZY와 같은 페로브스카이트계 프로톤 전도체는 주위에 있는 수증기 분자 또는 수소분자와 반응하여 프로톤이 시편 내부로 들어가는 수화반응을 한다. 특히 수증기 분자는 식 (1)과 같이 전해질 표면에서의 산소 공공과 반응하여 프로톤이 전도 되게 된다.^{8,12,13)}



따라서 가스 분위기, 수분의 유무, 그리고 작동 온도에 따라 프로톤 전도성은 크게 상이하다. 본 실험에서는 dry 공기와 수소 그리고 가습된 분위기의 공기와 수소 분위기에서 전기 전도도를 측정하였고, Fig. 3에 이를 나타내었

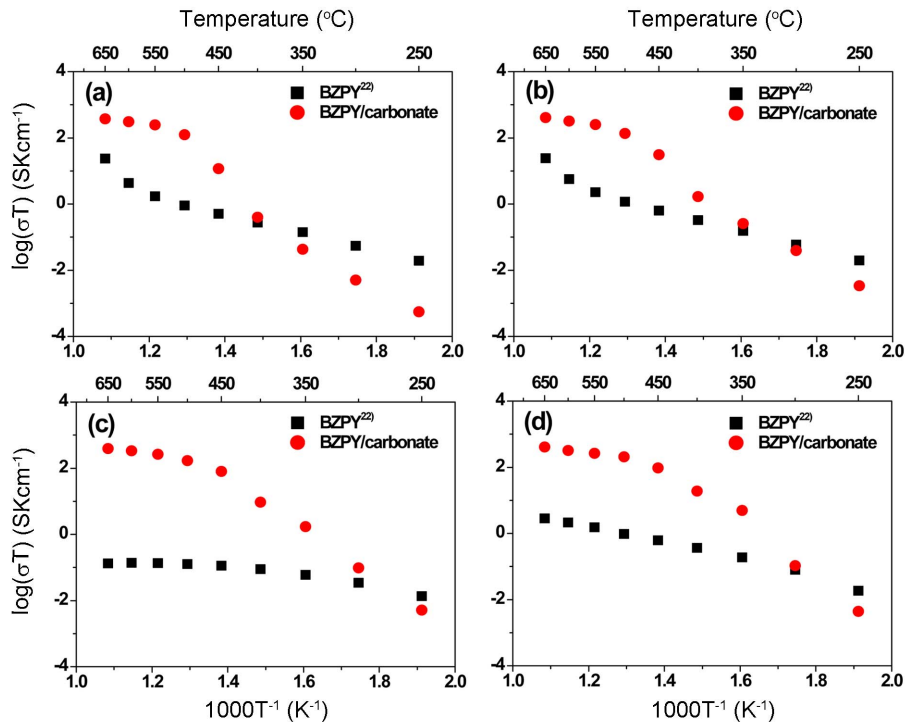


Fig. 3. Arrhenius plots of the BZPY²²⁾ and BZPY/(Li-0.5Na)₂CO₃ composite electrolyte at 250 - 650°C in different gas environments: (a) air, (b) wet air, (c) 5% H₂ in Ar, and (d) wet 5% H₂ in Ar.

다. BZPY 전해질의 전도도는 600°C 건조된 공기와 수소 (Figs. 3(a), (c)) 그리고 가습된 공기와 수소 분위기 (Figs. 3(b), (d))에서 각각 0.49×10^{-2} , 0.16×10^{-3} , 0.64×10^{-2} 그리고 0.25×10^{-2} S/cm 값을 보였다. 즉 건조된 분위기 보다 가습된 분위기에서 프로톤 전도도가 높음을 확인할 수 있었다. 이는 위의 식 (1)에서 언급된 것처럼, 가습이 많아질수록 프로톤 전도성이 향상 되기 때문이다. 또한 공기 분위기가 수소 분위기 보다 더 높은 전도도를 가지고 있는 것을 볼 수 있었다. 이는 식 (2)에서 보듯이 산소 분자와 산소 공공이 만나면서 흡에 의한 전자 전도성을 증가 시켰기 때문이다.^{8,12,13)}



BZPY/(Li-0.5Na)₂CO₃ 혼합전해질은 0.34, 0.38, 0.36 그리고 0.37 S/cm로 BZPY/(Li-0.5Na)₂CO₃ 혼합전해질이 BZPY 전해질의 전도도 보다 약 100배 높은 전도도를 나타내었다. Fig. 3을 보면 모든 분위기 영역에서 BZPY 전해질 보다 BZPY/(Li-0.5Na)₂CO₃ 혼합전해질이 전체적으로 높은 전도도를 나타냄을 확인할 수 있다. 특히 BZPY/(Li-0.5Na)₂CO₃ 혼합전해질은 Arrhenius 관계 그래프에서 두 개의 기울기를 나타내는데, 450°C 온도구역에서 급격하게 전기 전도도가 증가하였다. 이는 450°C 이상에서 (Li-0.5Na)₂CO₃상이 액체상이 형성되어 이온들의 이동 통로

를 형성하게 되고, 그 이동통로를 통해 이온들의 전도도가 높아지기 때문으로 예상된다.²⁸⁻³⁰⁾ 이러한 이동 메커니즘은 Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}/(Li-Na)₂CO₃, Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}/(Li-Na)₂CO₃ 등의 혼합전해질 연구에서 보고가 된 바 있다. Gulgun *et al.*²⁸⁾의 “soggy sand 모델”에서는 CO₃²⁻를 통한 이온 전도 메커니즘을, Wang *et al.*^{29,30)} 연구에서는 “swing 모델”을 통해 super 이온 전도 메커니즘을 제시하였다. 본 연구에서는 산소 이온 전도체인 세리아 물질과 달리 BZY는 널리 잘 알려진 프로톤 전도체임으로 BZPY/(Li-0.5Na)₂CO₃ 혼합전해질에서는 프로톤 전도성이 크게 향상 되었으리라 판단된다.

BZPY/(Li-0.5Na)₂CO₃ 혼합전해질의 PdO 함량에 따른 전기 전도도 특성은 Fig. 4에 제시되었다. Pd은 우수한 촉매적 특성으로 수소 전도성 및 투과성 등을 보이며 수소와 높은 친화성 때문에 수소 분리막 및 센서 등의 응용 분야에 많은 연구가 진행되었다.³¹⁾ 특히 최근 Pd을 페로브스카이트 구조의 B-site, Zr 격자 내에 도핑을 함으로써 프로톤 전도도가 증가됨이 보고되었다.^{27,28)} 특히, 선행연구에서 3 vol% 가습된 수소 분위기의 고온 영역에서 BZY 대비 우수한 전도도 특성을 보였다.²²⁾ 따라서 BZY에 PdO를 소량 도핑하고 (Li-0.5Na)₂CO₃를 혼합하여 PCFC의 작동 온도인 450 - 650°C 구역에서의 전기 전도도를 높이고자 하였다. PdO의 도핑량은 1, 3, 5 mol%을 선택하였으며 전기 전도도는 전 실험과 동일하게 건조된 수소 및 공기

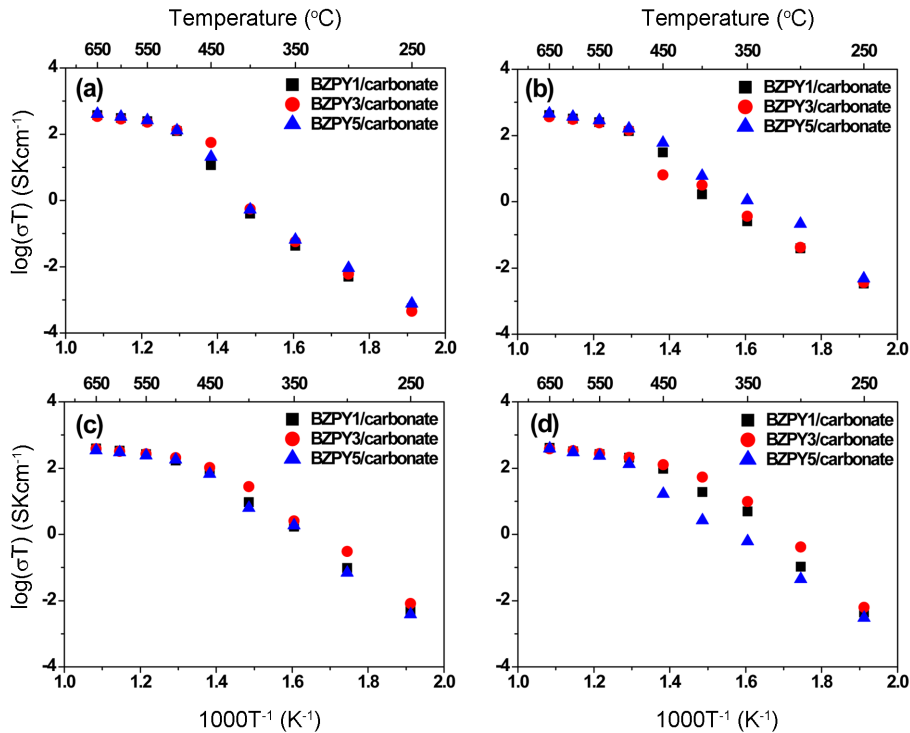


Fig. 4. Effect of the PdO contents of BZPY/(Li-0.5Na)₂CO₃ composite electrolytes on the total conductivity in different gas environments: (a) air, (b) wet air, (c) 5% H₂ in Ar, and (d) wet 5% H₂ in Ar.

분위기, 가습된 수소와 공기 분위기, 그리고 250 - 650°C 온도 구역에서 측정하였다. PdO 도핑량에 따른 전해질 전도도는 600°C 가습된 수소 분위기에서 BZPY1, BZPY3, BZPY5가 각각 0.37, 0.38 그리고 0.34 S/cm으로 나타났으며 이 같은 차이는 매우 미비한 수준이다. 이는 carbonate가 용융된 450 - 650°C 온도구역에서의 전기적 특성이므로 PdO 함량에 따른 영향보다 carbonate와의 혼합에 따른 전기 전도도 특성 향상이 상대적으로 중요한 기여를 했으리라 판단된다. 반면 carbonate가 용융이 되기 전의 저온영역에서는 상대적으로 BZPY의 영향이 기여를 하게 된다. Fig. 4의 저온영역을 보면 가습된 분위기의 (b), (d)가 건조된 분위기의 (a), (c)보다 높은 전도도를 보이며, Pd의 함량별로 전도도가 바뀌는 것을 확인 할 수 있다. 가습된 공기 분위기인 Fig. 4(b)의 저온영역 전도도의 경우 가습으로 인한 식 (1)의 반응이 활발해져 전도도가 증가 되었다. 가습된 수소 분위기인 Fig. 4(d)의 저온영역 전도도의 경우 가습의 영향뿐만 아니라, BZPY의 홀 전도도 영향도 복합적으로 포함되어 있는 것으로 보인다.

4. 결 론

중온에서 높은 이온 전도성을 갖는 프로톤 전도체에 대한 다양한 연구가 진행되고 있다. 본 연구에서는 상안정

성이 높은 BZY에 수소친화도가 높은 PdO를 도핑한 BZPY를 선택하였고, Li₂CO₃-Na₂CO₃ eutectic 혼합물을 혼합하여 중온 영역에서 높은 이온 전도성을 가진 전해질을 개발하였다. BZPY는 750°C의 낮은 녹는점을 가진 PdO의 첨가로 인해 입내 성장이 촉진되었고, 400°C 이상에서 용융되는 Li₂CO₃-Na₂CO₃상으로 인해 670°C의 매우 낮은 온도에서 단시간 소결했음에도 불구하고 높은 소결성을 확보하였다. 이는 기존 온도보다 1000°C나 낮고 20시간이나 짧은 소결 조건이다. 때문에 높은 소결온도로 인한 barium의 휘발, Y₂O₃와 같은 이차상의 형성 등의 단점을 극복할 수 있었다. 이후 추후 단전지 공정기술을 간소화하는 데 기여 할 수 있다. BZPY/(Li-0.5Na)₂CO₃ 혼합전해질은 450°C 이상의 온도에서 급격하게 전기 전도도가 증가하여 450 - 650°C 온도 영역에서 매우 높은 전기 전도도를 나타내었다. 이는 450°C 이상에서 (Li-0.5Na)₂CO₃상이 액체상이 되기 시작하면서 프로톤의 전도도가 높아지기 때문으로 예상된다. 정확한 전도 메커니즘은 추후 연구를 통해 분석 될 예정이다.

Acknowledgment

본 연구는 미래부의 기반형 융합연구사업 (#2011-0004428)의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

REFERENCES

1. E. D. Wachsman and K. T. Lee, "Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells," *Science*, **334** [6058] 935-39 (2011).
2. S. M. Haile, "Fuel Cell Materials and Components," *Acta Mater.*, **51** [19] 5981-6000 (2003).
3. B. C. H. Steele, "Appraisal of $Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2}$ Electrolytes for IT-SOFC Operation at 500°C," *Solid State Ionics*, **129** [1-4] 95-110 (2000).
4. J. G. Li, T. Ikegami, and T. Mori, "Low Temperature Processing of Dense Samarium-doped CeO_2 Ceramics: Sintering and Grain Growth Behaviors," *Acta Mater.*, **52** [8] 2221-28 (2004).
5. Y. P. Fu, "Electrochemical Performance of $La_{0.9}Sr_{0.1}Co_{0.8}Ni_{0.2}O_{3-\delta}-Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ Composite Cathode for Solid Oxide Fuel Cells," *Int. J. Hydrogen Energy*, **36** [9] 5574-80 (2011).
6. 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*, **3/4** 359-63 (1981).
7. H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, and N. Maeda, "Studies on Solid Electrolysis Gas Cells with High-temperature-type Proton Conductor and Oxide Ion Conductor," *Solid State Ionics*, **11** 109-15 (1983).
8. K. Nomura and H. Kageyama, "Transport Properties of $Ba(Zr_{0.8}Y_{0.2})O_{3-\delta}$ Perovskite," *Solid State Ionics*, **178** [7-10] 661-65 (2007).
9. L. Malavasi, C. A. J. Fisher, and M. S. Islam, "Oxide-ion and Proton Conducting Electrolyte Materials for Clean Energy Applications: Structural and Mechanistic Features," *Chem. Soc. Rev.*, **39** [11] 4370-87 (2010).
10. K. D. Kreuer, "Proton-conducting Oxides," *Annu. Rev. Mater. Res.*, **33** 333-59 (2003).
11. M. A. Azimova and S. McIntosh, "Transport Properties and Stability of Cobalt doped Proton Conducting Oxides," *Solid State Ionics*, **180** [2-3] 160-67 (2009).
12. D. Han, Y. Nose, K. Shinoda, and T. Uda, "Site Selectivity of Dopants in $BaZr_{1-y}M_yO_{3-\delta}$ ($M = Sc, Y, Sm, Eu, Dy$) and Measurement of Their Water Contents and Conductivities," *Solid State Ionics*, **213** 2-7 (2012).
13. H. Iwahara, T. Yajima, T. Hibino, K. Ozaki, and H. Suzuki, "Protonic Conduction in Calcium, Strontium and Barium Zirconates," *Solid State Ionics*, **61** [1-3] 65-69 (1993).
14. K. H. Ryu and S. M. Haile, "Chemical Stability and Proton Conductivity of Doped $BaCeO_3$ - $BaZrO_3$ Solid Solutions," *Solid State Ionics*, **125** [1-4] 355-67 (1999).
15. A. Magrez and T. Schober, "Preparation, Sintering, and Water Incorporation of Proton Conducting $Ba_{0.99}Zr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$: Comparison between Three Different Synthesis Techniques," *Solid State Ionics*, **175** [1-4] 585-88 (2004).
16. E. Fabbri, D. Pergolesi, S. Licocchia, and E. Traversa, "Does the Increase in Y-dopant Concentration Improve the Proton Conductivity of $BaZr_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ Fuel Cell Electrolytes?," *Solid State Ionics*, **181** [21-22] 1043-51 (2010).
17. S. Ricote and N. Bonanos, "Enhanced Sintering and Conductivity Study of Cobalt or Nickel doped Solid Solution of Barium Cerate and Zirconate," *Solid State Ionics*, **181** 694-700 (2010).
18. T. Schober and H. G. Bohn, "Water Vapor Solubility and Electrochemical Characterization of the High Temperature Proton Conductor $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}$," *Solid State Ionics*, **127** [3-4] 351-360 (2000).
19. S. Tao and J. T. S. Irvine, "Conductivity Studies of Dense Yttrium-doped $BaZrO_3$ Sintered at 1325°C," *J. Solid State Chem.*, **180** [12] 3493-503 (2007).
20. D. Gao and R. Guo, "Structural and Electrochemical Properties of Yttrium-doped Barium Zirconate by Addition of CuO ," *J. Alloys Comp.*, **493** [1-2] 288-93 (2010).
21. J. S. Park, J. H. Lee, H. W. Lee, and B. K. Kim, "Low Temperature Sintering of $BaZrO_3$ -based Proton Conductors for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells," *Solid State Ionics*, **181** [3-4] 163-67 (2010).
22. S. S. Beak, K. Y. Park, T. H. Lee, N. Lee, Y. Seo, S. J. Song, and J. Y. Park, "PdO-doped $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ Electrolyte for Intermediate-temperature Protonic Ceramic Fuel Cells," *Acta Mater.*, **66** 273-83 (2014).
23. M. Benamira, A. Ringuede, V. Albin, R. N. Vannier, L. Hildebrandt, C. Lagereren, and M. Cassir, "Gadolinia-doped Ceria Mixed with Alkali Carbonates for Solid Oxide Fuel Cell Applications: I. A Thermal, Structural and Morphological Insight," *J. Power Sources*, **196** [13] 5546-54 (2011).
24. B. Zhu, X. Liu, P. Zhou, X. Yang, Z. Zhu, and W. Zhu, "Innovative Solid Carbonate-ceria Composite Electrolyte Fuel Cells," *Electrochem. Commun.*, **3** [10] 566-71 (2001).
25. M. Mizuhata, T. Ohashi, and A. B. Béléké, "Electrical Conductivity and Related Properties of Molten Carbonates Coexisting with Ceria-based Oxide Powder for Hybrid Electrolyte," *Int. J. Hydrogen Eng.*, **37** [24] 19407-16 (2012).
26. L. Fan, M. Chen, C. Wang, and Bin Zhu, " Pr_2NiO_4 -Ag Composite Cathode for Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells with Ceria-carbonate Composite Electrolyte," *Int. J. Hydrogen Eng.*, **37** [24] 19388-94 (2012).
27. K. Y. Park, T. H. Lee, J. T. Kim, N. Lee, Y. Seo, S. J. Song, and J. Y. Park, "Highly Conductive Barium Zirconate-based Carbonate Composite Electrolytes for Intermediate Temperature-protonic Ceramic Fuel Cells," *J. Alloys Comp.*, **585** 103-10 (2014).
28. S. Shawuti and M. A. Gulgun, "Solid Oxide-molten carbonate Nano-composite Fuel Cells: Particle Size Effect," *J. Power Sources*, **267** 128-35 (2014).
29. X. Wang, Y. Ma, S. Li, A.-H. Kashyout, B. Zhu, and M. Muhammed, "Ceria-based Nanocomposite with Simultaneous Proton and Oxygen Ion Conductivity for Low-temperature Solid Oxide Fuel Cells," *J. Power Sources*, **196** 2754-58 (2011).
30. X. Wang, Y. Ma, and B. Zhu, "State of the Art Ceria-carbonate Composites (3C) Electrolyte for Advanced Low Temperature Ceramic Fuel Cells (LTCFCs)," *Int. J. Hydrogen Eng.*, **37** [24] 19417-25 (2012).
31. R. Huck, U. Böttger, D. Kohl, and G. Heiland, "Spillover Effects in the Detection of H_2 and CH_4 by Sputtered SnO_2 Films with Pd and PdO Deposits," *Sens. Actuators*, **17** [3-4] 355-59 (1989).