

In、Ta 共掺对 BaCeO₃ 烧结性能及稳定性的影响

杨春利¹, 严敏¹, 李伟²

(1. 西安建筑科技大学 材料与矿资学院功能材料研究所, 西安 710055; 2. 湖北航天化学技术研究所 固体推进剂高能与安全重点实验室, 襄阳 441003)

摘要: 采用改进的柠檬酸盐法制备了不同 In、Ta 掺杂量的 BaCeO₃ 基质导体粉体, 干压成型后分别在 1150℃、1250℃ 和 1350℃ 下进行烧结。采用 X 射线衍射仪、扫描电镜分别对质子导体的物相结构和微观形貌进行了表征, 并采用电化学工作站测定了样品不同温度下的电导率。结果表明, 1350℃ 烧结样品气孔率均小于 10%, 并且 In 掺杂量越高越容易烧结。样品在 CO₂ 和 H₂O 中的化学稳定性测试结果表明, 只掺杂 In 可以提高样品在水中的化学稳定性, 但是对粉末样品高浓度 CO₂ 气氛下的稳定性影响不大。In、Ta 共掺杂可以大幅度提高样品在 CO₂ 中的稳定性, 且稳定性随着 Ta 掺杂量的增加而提高。但是样品在 10% 湿润氢气气氛下的电导率随着 Ta 含量的增加而降低, 其中, BaCe_{0.7}In_{0.25}Ta_{0.05}O_{3-δ} 在 800℃ 时湿氢气下的电导率为 1.16×10⁻³ S/cm。

关键词: BaCeO₃; In 掺杂; Ta 掺杂; 烧结活性; 化学稳定性

中图分类号: TQ13 **文献标识码:** A

Effects of In, Ta Co-doped on the Sinterability and Stability of BaCeO₃

YANG Chun-Li¹, YAN Min¹, LI Wei²

(1. Functional Materials Laboratory, College of materials & Mineral Resources, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. Key Laboratory of Science and Technology on High Energy and Safety of Solid Propellant, Hubei Institute of Aerospace Chemotechnology, Xiangyang 441003, China)

Abstract: BaCe_{0.7}In_{0.3-x}Ta_xO_{3-δ} powders were synthesized by a modified citrate method. The powders were pressed into pellets, and then sintered at 1150℃, 1250℃ and 1350℃. The phase composition and the micro-structure were investigated by using X-ray diffraction patterns and scanning electron microscope, respectively. The conductivity was measured by AC impedance method. The results indicate that porosities of the samples sintered at 1350℃ are less than 10% and the sample's sinterability becomes better with the increasing doping amount of In. The doping of In can improve stability of the BaCeO₃ based powders against water, but not improve its stability against high concentration CO₂. However, Co-doping with In and Ta definitely improves the samples' resistance against CO₂ and the higher Ta-doping level, the much more stability is, while the conductivities in wet H₂ decrease. Conductivity of the BaCe_{0.7}In_{0.25}Ta_{0.05}O_{3-δ} sample at 800℃ in wet 10% H₂ atmosphere reaches 1.16×10⁻³ S/cm.

Key words: BaCeO₃; In-doping; Ta-doping; sintering activity; chemical stability

收稿日期: 2016-01-07; 收到修改稿日期: 2016-03-31

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金(21506168); 高等学校博士学科点专项科研基金(20126120120018); 西安建筑科技大学人才科技基金(RC1251); 陕西省教育厅自然科学专项(2013JK0901)
National Natural Science Foundation of China (21506168); Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education (20126120120018); Talented Persons Science and Technology Foundation of XAUAT (RC1251); Special Research Plan Project of Shaanxi Provincial Education Department (2013JK0901)

作者简介: 杨春利(1982-), 女, 副教授. E-mail: yangchunli@xauat.edu.cn

高温质子导体在高温下利用质子进行传导,被广泛地应用于燃料电池、氢分离和氢传感器等方面。1981年, Iwahara 等^[1]最早发现掺杂的 SrCeO_3 在高温含氢气氛下具有良好的质子导电性; 1988 年, 他又发现掺杂的 BaCeO_3 质子导电能力更高^[2]。但是 BaCeO_3 基质子导体因其呈碱性, 在 CO_2 和 H_2O 中不能稳定存在^[3-5]。相反, BaZrO_3 基质子导体在 CO_2 和 H_2O 中化学稳定性好, 但是其质子电导率和烧结活性较差^[6-9]。

为了提高 BaCeO_3 基质子导体的稳定性, 学者进行了大量研究。掺杂 Zr、Ta、In、Ti、Sn、Nb 等^[10-14]元素均能在一定程度上提高 BaCeO_3 基质子导体抵抗 CO_2 和 H_2O 的能力, 但也在一定程度上降低其质子电导率, 其中 Zr 掺杂在导电性和化学稳定性方面表现最好^[15-18]。Zuo 等^[19-20]发现在 BaCeO_3 中掺入 10mol% Zr, 可以在保持较高质子电导率的同时提高其化学稳定性, 但是这种提高是有限的, 不适合在高浓度的 CO_2 环境中稳定工作。只有提高 Zr 掺杂量才能更好地提高 BaCeO_3 的化学稳定性^[21]。可是, 大量掺杂 Zr 会导致样品的晶粒变小, 晶界电阻变大, 从而导致样品的离子电导率降低, 烧结活性变差等诸多问题^[8]。Bi 等^[22]和 Radojkovic 等^[13]研究表明在相同掺杂量下, Ta 掺杂比 Zr 掺杂更能提高 BaCeO_3 基质子导体的化学稳定性, 但是其烧结温度仍然较高(1450℃以上)。Zhao 等^[14]和 Bi 等^[23-24]的研究均表明 In 掺杂不仅可以提高材料的烧结活性, 而且可以提高体系的化学稳定性, 其化学稳定性好于 Zr 掺杂的 BaCeO_3 , 对样品的电导率影响也较小。

基于以上研究, 本工作制备了 In、Ta 共掺的 BaCeO_3 基质子导体, 并对其烧结活性和稳定性进行研究。

1 实验方法

通过柠檬酸盐法或改进的柠檬酸盐法^[25]制备不同 In、Ta 掺量的 BaCeO_3 粉体(摩尔比): $\text{BaCe}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ (BCY)、 $\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ (BCI30)、 $\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.25}\text{Ta}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (BCI25T5)和 $\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.2}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCI20T10)。起始原料为 BaNO_3 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 Y_2O_3 、 In_2O_3 和 Ta_2O_5 , 实验所用原料中 Ta_2O_5 为高纯, In_2O_3 为光谱纯, 其余皆为分析纯。按化学计量比称取, 将各组称量的 In_2O_3 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分别溶于稀硝酸中, 搅拌至溶液透明, 再加入 BaNO_3 、 Ta_2O_5 (两者不溶于稀硝酸, 后加入以确保前期加入

物质充分溶解)以及金属离子摩尔量 1.5 倍的柠檬酸, 用浓氨水调节溶液 pH=8, 加热搅拌除去多余水。待溶液变为凝胶状时移至电炉加热, 使其迅速燃烧得到氧化物陶瓷细粉。再将粉体在 1000℃煅烧 6 h, 即得到不同 In、Ta 掺杂量的 BaCeO_3 基粉体。

将制备的粉末压制成厚度约为 1.5 mm 的圆片, 分别在 1150℃、1250℃和 1350℃烧结 6 h。

采用阿基米德法测量样品的气孔率和体积密度; 利用 X 射线衍射仪(Empyrean 锐影)分析制备态样品及经 CO_2 气氛处理、沸水处理后样品的结构; 利用扫描电子显微镜(JSM 6390 LV)观察样品的形貌。

质子电导率通过测量样品的交流阻抗谱来计算。使用砂纸将烧结后的样品打磨光亮, 保证其上下表面平行, 经超声清洗 15 min, 再在其两面均匀涂覆银浆, 于 700℃焙烧 30 min, 再使用银浆将银丝粘结在样品两侧, 于 180℃烘干 30 min。采用电化学工作站(上海辰华 CHI660E)测试样品在 500~800℃温度范围内, 10% H_2 +90%Ar 湿润气氛下的阻抗谱, 测量频率 0.1 Hz~1 MHz, 偏电压 10 mV。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为在 1000℃煅烧 6 h 后不同 In、Ta 掺杂量 BaCeO_3 粉体的 XRD 图谱, 从图中可以看出, BCY 的衍射峰中除了钙钛矿结构之外还有 Y_2O_3 衍射峰。据文献报道, 三价的 Y 离子在 BaCeO_3 中的最大掺杂量小于 20%^[14, 26], 因此 BCY 的衍射谱中出现了

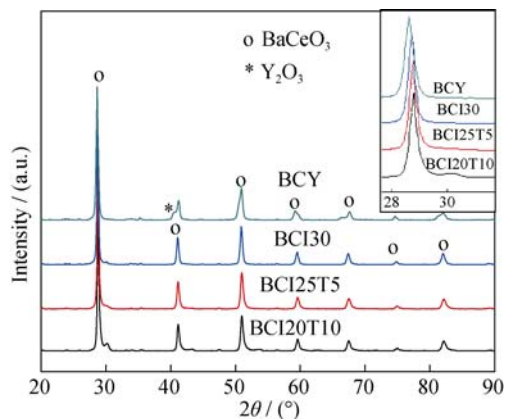


图 1 在 1000℃煅烧 6h 后不同 In、Ta 掺杂量 BaCeO_3 粉体的 XRD 图谱(插图为局部放大图)

Fig. 1 XRD patterns of the BaCeO_3 powders doped with different In and Ta after being calcined at 1000℃ for 6 h (Inset is a partial enlarged patterns)

Y₂O₃ 峰。为了与其他样品进行对比实验, 本工作取 30%Y 的掺杂量。BCI30、BCI25T5、BCI20T10 均具有单一的钙钛矿相, 表明 In、Ta 可以同时掺入 BaCeO₃ 晶格中。由图 1 还可以看出, 随着 Ta 掺杂量的增加, 钙钛矿的衍射峰逐渐向右偏移(如图 1 插图所示), 说明样品的晶格参数逐渐减小。这是由于在离子半径尺寸上 Y³⁺(0.09 nm)>In³⁺(0.08 nm)>Ta⁵⁺(0.064 nm), 因此晶格参数随着 Ta 掺杂量的增加而减小。

2.2 微观形貌

图 2 是经过 1150℃ 烧结后 BCI20T10(a)、BCI25T5(b)和 BCI30(c)样品的断面 SEM 照片, 从图中可以看到在烧结后样品仍有气孔存在, 随着 In 掺杂量的增加和 Ta 掺杂量的降低, 闭气孔率降低, 晶粒尺寸逐渐变大, 烧结也逐渐致密, 表明样品的烧结活性随着 In 掺杂量的增加而增大, 这与文献[14]报道一致。

图 3 是经过 1250℃ 烧结后 BCI20T10(a)、BCI25T5(b)、BCI30(c)样品的断面 SEM 照片, 与图 2 相比, 样品的颗粒连接变得紧密, 气孔率明显减少, 晶粒尺寸增大, 表明随着烧结温度的升高, 样品烧结得越致密。BCI30 的气孔率明显比其余两个 In 掺量低的样品要小, 表明 In 掺杂量对 BaCeO₃ 基质子导体粉体的烧结活性仍然有着重要的影响。

图 4 是在 1350℃ 烧结后 BCI20T10(a)、BCI25T5(b)、BCI30(c)及在 1400℃ 烧结后 BCY(d)的断面 SEM 照片, 对比前两组烧结样品情况, 1350℃ 烧结样品气孔率降低, 致密度增加, 烧结更加致密, 再次表明温度的升高, 有利于样品的烧结。如图 4

所示 In 掺杂的样品在 1350℃ 烧结已基本致密, 而在 1400℃ 烧结后 BCY 样品的气孔率仍明显大于 In 掺杂的样品。有文献报道, 即使加入过渡金属作为烧结助剂, BCY 粉末的烧结温度也只能降到 1450℃^[27], 这与 In 掺杂样品的烧结活性还是存在着明显的差距。再次证明 In 掺杂对于 BaCeO₃ 烧结活性的提高是极有利的^[14]。

为了更好地研究烧结活性, 采用阿基米德法测定了样品的气孔率(图 5 所示)。从图 5 可以看出, 在相同元素掺杂量时, 随着烧结温度的升高样品气孔率逐渐降低, 烧结更加致密, 其中在 1350℃ 烧结的三组样品的气孔率均低于 10%。对比任意相同烧结温度下样品的气孔率, 随着 In 掺杂量的增大, 样品的气孔率减小, 表明掺杂 In 有利于 BaCeO₃ 烧结活性的提高, 并且样品的烧结活性随着 In 掺杂量的增加而增大。

2.3 稳定性测试

图 6 是烧结后样品的 XRD 图谱, BCI30、BCI25T5 和 BCI20T10 均得到了单一的钙钛矿相, BCY 衍射峰是 BaCeO₃ 和 Y₂O₃ 衍射峰的叠加, 除此以外, 烧结样品中不存在其他杂质相。

将 1350℃ 烧结样品磨成粉体, 并经过 100%CO₂、700℃ 处理 3 h 后粉体的 XRD 图谱如图 7 所示, 从图中可以看到, 处理后 BCI30 和 BCY 的 XRD 图谱变化较大, 出现了明显的 BaCO₃ 和 Ce₂O₃ 衍射峰, 表明发生如下反应:

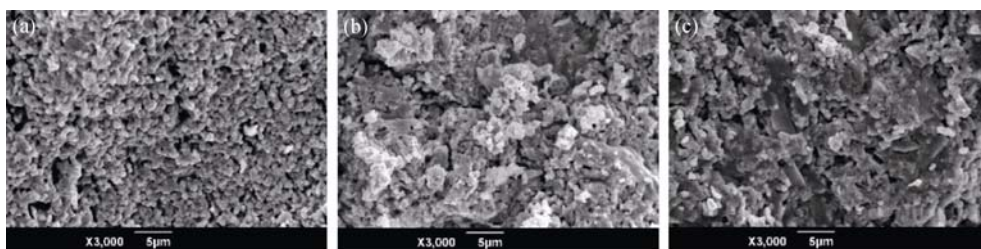
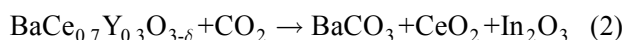
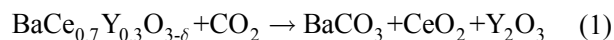


图 2 经过 1150℃ 烧结后 BCI20T10(a)、BCI25T5(b)、BCI30(c)的断面扫描电镜照片

Fig. 2 Cross-sectional SEM images of BCI20T10 (a), BCI25T5 (b) and BCI30 (c) pellets sintered at 1150℃

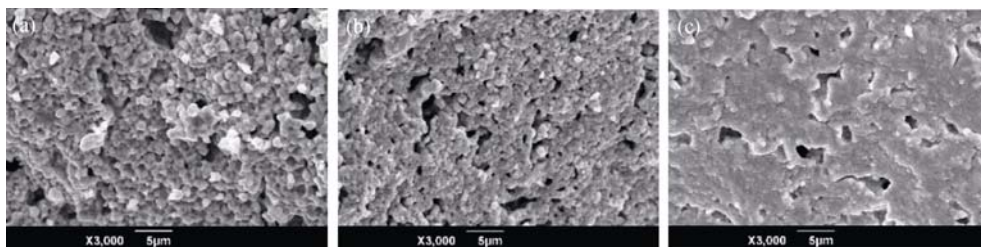


图 3 经过 1250℃ 烧结后 BCI20T10(a)、BCI25T5(b)、BCI30(c)的断面扫描电镜照片

Fig. 3 Cross-sectional SEM images of BCI20T10 (a), BCI25T5 (b) and BCI30 (c) pellets sintered at 1250℃

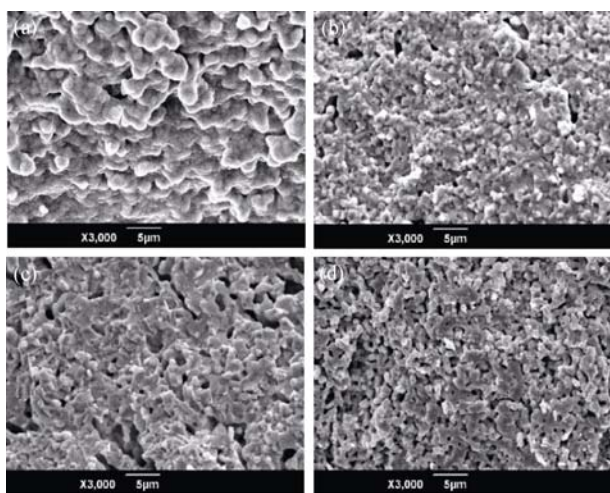


图 4 在 1350℃ 烧结后 BCI20T10(a)、BCI25T5(b)、BCI30(c) 及在 1400℃ 烧结后 BCY(d) 的断面扫描电镜照片

Fig. 4 Cross-sectional SEM images of BCI20T10 (a), BCI25T5 (b) and BCI30 (c) pellets sintered at 1350℃ while BCY (d) sintered at 1400℃

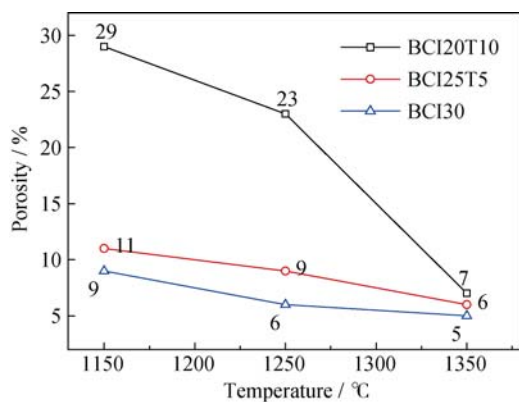


图 5 在不同温度烧结后 BCI20T10、BCI25T5 和 BCI30 薄膜的气孔率

Fig. 5 Porosities of BCI20T10, BCI25T5 and BCI30 pellets sintered at different temperatures

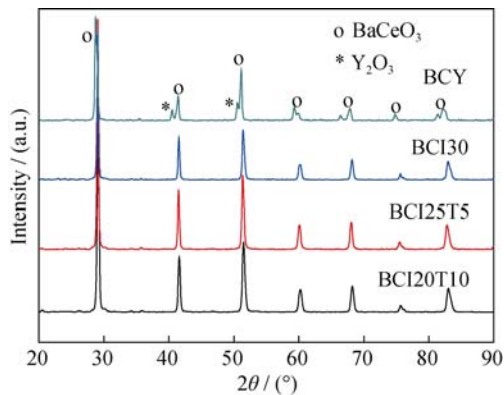


图 6 在 1350℃ 烧结后 BCI20T10、BCI25T5、BCI30 和在 1400℃ 烧结后 BCY 的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of BCI20T10, BCI25T5 and BCI30 pellets sintered at 1350℃ while BCY sintered at 1400℃

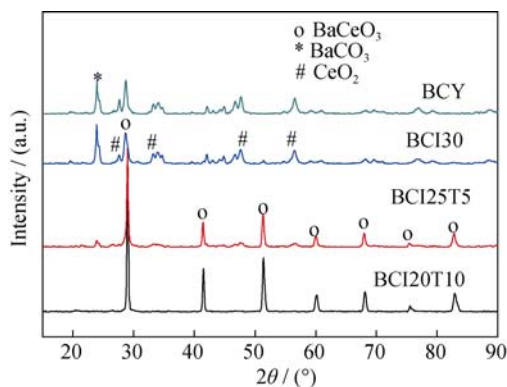


图 7 在 100% CO₂、700℃ 处理 3 h 后 BCI20T10、BCI25T5、BCI30 和 BCY 粉体的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD patterns of BCI20T10, BCI25T5, BCI30 and BCY powders after exposure to 100%CO₂ at 700℃ for 3 h

文献曾报道^[23], BCI30 薄膜经 3%CO₂ 气氛处理后非常稳定, 而 BCI30 粉体生成了少量的 BaCO₃, 这是由于粉体的比表面积大, 具有更高的反应活性。本研究结果显示, BCI30 粉体在 CO₂ 中表现出与 BCY 粉体一致的反应程度, 已看不到钙钛矿主相, 比文献[23]报道的反应剧烈, 这可能是由于本工作采用的是 100%CO₂, CO₂ 浓度更高, 反应更剧烈。说明单掺 In 可以提高薄膜在低浓度 CO₂ 中的稳定性, 但是对粉体在高浓度 CO₂ 中的稳定性影响不大。当掺入 5mol%Ta 时, BCI25T5 与 CO₂ 反应只产生了少量的 BaCO₃, 样品抗 CO₂ 性能得到了很大的提高。据文献[25]报道, 掺入 10mol%Ta 的 BaCe_{0.7}Ta_{0.1}Y_{0.2}O_{3-δ} 经 3%CO₂ 处理后会生成少量的 BaCO₃。而本研究中当 Ta 掺杂量为 10mol%时, BCI20T10 已经完全可以抵抗 100%的 CO₂, 表明相比于各元素单掺, In、Ta 共掺可以充分提高样品在 CO₂ 中的稳定性。

图 8 是将 1350℃ 烧结样品磨成粉体, 在沸水中处理 3 h 后样品的 XRD 图谱, 可以看出, 处理后的 BCY 样品已经看不到钙钛矿衍射峰, 说明已经基本完全反应。样品与水反应生成 Ba(OH)₂, 其反应方程式如下所示:



但是 Ba(OH)₂ 并不稳定, 会迅速反应生成 BaCO₃ 相。BCI30 的衍射谱中没有出现杂峰, 说明样品没有发生反应, 在水中的稳定性很好, 表明掺入 In 可以极大地提高样品在水中的稳定性。BCI25T5 和 BCI20T10 均反应生成了少量的 BaCO₃, 其中 BCI20T10 的 BaCO₃ 衍射峰强度较低, 生成量较少, 在水中的稳定性较好。

2.4 电化学特性

在湿润氢气气氛下测得样品在 500~800℃ 温

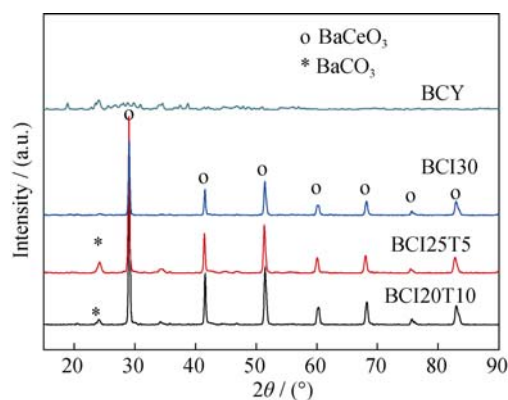


图8 在水中处理3 h后 BCI20T10、BCI25T5、BCI30 和 BCY 粉体的 XRD 图谱

Fig. 8 XRD patterns of BCI20T10, BCI25T5, BCI30 and BCY powders after treatment in boiling water for 3 h

度范围内的交流阻抗谱, 根据公式 $\sigma = \frac{l}{R \times S}$ (l 为样品的厚度, R 为测试的阻抗, S 为样品的横截面积, σ 为样品电导率)求得质子电导率, 做 $\lg \sigma \sim \frac{1}{T}$ 关系图,

得到 Arrhenius 曲线。图9为在 10% H₂+90% Ar 湿润气氛下得到的样品电导率的 Arrhenius 曲线, 由图可以看出, BCY 样品的电导率最高, 在 800 °C 达到 1.41×10^{-2} S/cm; BCI30、BCI25T5、BCI20T10 在 800 °C 时的电导率分别为 2.13×10^{-3} 、 1.16×10^{-3} 、 0.81×10^{-3} S/cm, 结果显示 BCI30 的电导率低于 BCY, 这与文献[14]结论一致。BCI25T5 和 BCI20T10 的电导率均小于 BCI30, 说明掺 Ta 后会进一步降低 BaCeO₃ 基质子导体的电导率, 且随着 Ta 掺量的增加, 电导率更低。本工作所测数据低于相应文献数据^[13-14], 可能与各方面测试条件不同(比如, 本工作采用了 10% 氢气浓度)有关。

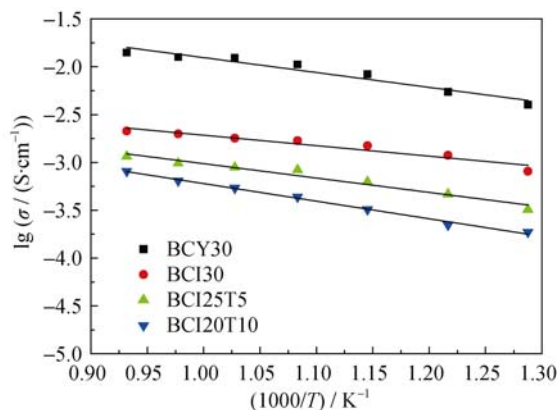


图9 10% H₂ 湿润气氛下 BCY、BCI20T10、BCI25T5、BCI30 在不同温度的 Arrhenius 曲线

Fig. 9 Arrhenius curves of BCY, BCI20T10, BCI25T5, and BCI30 at different temperatures in 10% wet H₂

与 Y³⁺(0.09 nm)相比, In³⁺(0.08 nm)和 Ta⁵⁺(0.064 nm)离子半径不仅比 Ce⁴⁺(0.1034 nm)离子半径小而且相差较大, 掺杂后晶胞体积减小且钙钛矿结构易发生较大的晶格畸变, 不利于质子的传输, 会降低体系电导率^[28]。同时 In³⁺和 Ta⁵⁺的电负性较 Ce⁴⁺的高, 会降低体系碱度, 进一步降低材料质子化的能力^[29]。

3 结论

通过柠檬酸盐法或改进柠檬酸盐法制备了不同比例 In、Ta 共掺的 BaCeO₃ 基质子导体。掺入 In 有利于提高样品的烧结活性, 在 1350 °C 烧结样品的气孔率均小于 10%。BCI30 在沸水中处理后物相结构没有发生变化, 说明 In 掺杂还可以提高样品在水中的化学稳定性。Ta 掺杂可以提高样品在 CO₂ 中的稳定性, 且随着 Ta 掺杂量的增加, 样品在 CO₂ 中稳定性提高, 其中 BCI20T10 样品经 CO₂ 处理后并未发生任何反应。总体来看, In、Ta 共同掺杂在提高烧结活性的同时还可以提高样品的稳定性, 但是会相应降低体系的质子电导率, 其中 BCI25T5 在化学稳定性和电导率上总体表现均较好。

参考文献:

- [1] IWAHARA H, ESAKA T, UCHIDA H, *et al.* Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production. *Solid State Ionics*, 1981, **3-4**: 359-363.
- [2] IWAHARA H, UCHIDA H, ONO K, *et al.* Proton conduction in sintered oxides based on BaCeO₃. *Journal of the Electrochemical Society*, 1988, **135(2)**: 529-533.
- [3] ZAKOWSKY N, WILLIAMSON S, IRVINE J T S. Elaboration of CO₂ tolerance limits of BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} electrolytes for fuel cells and other applications. *Solid State Ionics*, 2005, **176(39)**: 3019-3026.
- [4] TANNER C W, VIRKAR A V. Instability of BaCeO₃ in H₂O-containing atmospheres. *Journal of the Electrochemical Society*, 1996, **143(4)**: 1386-1389.
- [5] SONG J, LI L, TAN X, *et al.* BaCe_{0.85}Tb_{0.05}Co_{0.1}O_{3-δ} perovskite hollow fibre membranes for hydrogen/oxygen permeation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, **38(19)**: 7904-7912.
- [6] IWAHARA H, YAJIMA T, HIBINO T, *et al.* Protonic conduction in calcium, strontium and barium zirconates. *Solid State Ionics*, 1993, **61(1)**: 65-69.
- [7] FABBRI E, D'EPIDANIO A, BARTOLOMEO E D, *et al.* Tailoring the chemical stability of Ba(Ce_{0.8-x}Zr_x)Y_{0.2}O_{3-δ} protonic conductors for intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs). *Solid State Ionics*, 2008, **179(15/16)**: 558-564.

- [8] KATAHIRA K, KOHCHI Y, SHIMURA T, *et al.* Protonic conduction in Zr-substituted BaCeO₃. *Solid State Ionics*, 2000, **138**: 91–98.
- [9] DING Y S, LI Y, DENG W Z, *et al.* Variation of optimum yttrium doping concentrations of perovskite type proton conductors BaZr_{1-x}Y_xO_{3-δ} (0 ≤ x ≤ 0.3) with temperature. *Journal of Rare Earths*, 2013, **31(10)**: 1017–1022.
- [10] YANG C, ZHAO H, DU Z, *et al.* Effect of titanium doping on chemical and structural stability and electrical properties of proton-conducting solid electrolyte BaCe_{0.8}Sm_{0.2}O_{3-δ}. *Journal of Membrane Science*, 2016, **508**: 104–112.
- [11] RADOJKOVIĆ A, ŽUNIĆ M, SAVIĆ S M, *et al.* Chemical stability and electrical properties of Nb doped BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} as a high temperature proton conducting electrolyte for IT-SOFC. *Ceramics International*, 2013, **39(1)**: 307–313.
- [12] XIE K, YAN R, LIU X. A novel anode supported BaCe_{0.4}Zr_{0.3}Sn_{0.1}Y_{0.2}O_{3-δ} electrolyte membrane for proton conducting solid oxide fuel cells. *Electrochemistry Communications*, 2009, **11(8)**: 1618–1622.
- [13] RADOJKOVIĆ A, ŽUNIĆ M, SAVIĆ S M, *et al.* Enhanced stability in CO₂ of Ta doped BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} electrolyte for intermediate temperature SOFCs. *Ceramics International*, 2013, **39(3)**: 2631–2637.
- [14] ZHAO F, LIU Q, WANG S, *et al.* Synthesis and characterization of BaIn_{0.3-x}Y_xCe_{0.7}O_{3-δ} (x=0, 0.1, 0.2, 0.3) proton conductors. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, **35(9)**: 4258–4263.
- [15] WEI Y, XUE J, WANG H, *et al.* Hydrogen permeability and stability of BaCe_{0.85}Tb_{0.05}Zr_{0.1}O_{3-δ} asymmetric membranes. *Journal of Membrane Science*, 2015, **488**: 173–181.
- [16] LIM D K, PARK C J, CHOI M B, *et al.* Partial conductivities of mixed conducting BaCe_{0.65}Zr_{0.2}Y_{0.15}O_{3-δ}. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, **35(35)**: 10624–10629.
- [17] FANG S, BRINKMAN K S, CHEN F. Hydrogen permeability and chemical stability of Ni-BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} membrane in concentrated H₂O and CO₂. *Journal of Membrane Science*, 2014, **467**: 85–92.
- [18] DUBAL S U, JAMALE A P, BHOSALE C H, *et al.* Proton conducting BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.2}O_{2.9} thin films by spray deposition for solid oxide fuel cell. *Applied Surface Science*, 2015, **324**: 871–876.
- [19] ZUO C, ZHA S, LIU M, *et al.* Ba(Zr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2})O₃ as an electrolyte for low-temperature solid-oxide fuel cells. *Advanced Materials*, 2006, **18(24)**: 3318–3320.
- [20] ZUO C, DORRIS S E, BALACHANDRAN U, *et al.* Effect of Zr-doping on the chemical stability and hydrogen permeation of the Ni-BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} mixed protonic-electronic conductor. *Chemistry of Materials*, 2006: 4647–4650.
- [21] ZHONG Z. Stability and conductivity study of the BaCe_{0.9-x}Zr_xY_{0.1}O_{2.95} systems. *Solid State Ionics*, 2007, **178(3)**: 213–220.
- [22] BI L, FANG S, TAO Z, *et al.* Influence of anode pore forming additives on the densification of supported BaCe_{0.7}Ta_{0.1}Y_{0.2}O_{3-δ} electrolyte membranes based on a solid state reaction. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, **29(12)**: 2567–2573.
- [23] BI L, TAO Z, LIU C, *et al.* Fabrication and characterization of easily sintered and stable anode-supported proton-conducting membranes. *Journal of Membrane Science*, 2011, **5(3)**: 378–384.
- [24] BI L, FABBRI E, SUN Z, *et al.* Sinteractivity, proton conductivity and chemical stability of BaZr_{0.7}In_{0.3}O_{3-δ} for solid oxide fuel cells (SOFCs). *Solid State Ionics*, 2011, **196(1)**: 59–64.
- [25] BI L, ZHANG S, FANG S, *et al.* A novel anode supported BaCe_{0.7}Ta_{0.1}Y_{0.2}O_{3-δ} electrolyte membrane for proton-conducting solid oxide fuel cell. *Electrochemistry Communications*, 2008, **10(10)**: 1598–1601.
- [26] GIANNICI F, LONGO A, DEGANELLO F, *et al.* Local environment of barium, cerium and yttrium in BaCe_{1-x}Y_xO_{3-δ} ceramic protonic conductors. *Solid State Ionics*, 2007, **178(7)**: 587–591.
- [27] GORBOVA E, MARAGOU V, MEDVEDEV D, *et al.* Influence of sintering additives of transition metals on the properties of gadolinium-doped barium cerate. *Solid State Ionics*, 2008, **179(21)**: 887–890.
- [28] NOWICK A S, DU Y, HANG K C. Some factors that determine proton conductivity in nonstoichiometric complex perovskites. *Solid State Ionics*, 1999, **125(125)**: 303–311.
- [29] KREUER K D. Proton-conducting oxides. *Annual Review of Materials Research*, 2003, **33(1)**: 333–359.