

阳极支撑质子导体电解质固体氧化物 燃料电池的制备及其性能研究

曹丹, 周明扬, 刘志军, 颜晓敏, 刘江

(华南理工大学 环境与能源学院, 新能源研究所, 广州市能源材料表面化学重点实验室, 广州 510006)

摘要: 本研究采用高温固相反应法合成了 $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY7) 质子导体氧化物, 对材料的物相结构和微观形貌进行表征和分析, 并将 BCZY7 作为固体氧化物燃料电池(SOFC)的电解质, 通过浸渍法和共烧结法成功制备了阳极支撑的 $\text{NiO-BCZY7/BCZY7/La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF)-BCZY7 钮扣式电池。以氢气(含 3vol% H_2O)为燃料, 空气为氧化剂, 对电池的电化学性能进行测试。结果表明, 在 600、550、500 $^\circ\text{C}$ 时, 电池的最高功率密度分别为 203, 123, 92 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 而传统 $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$ 基 SOFC 在 600 $^\circ\text{C}$ 时通常只有几十毫瓦的单位面积输出, 质子导体电解质可以极大改善 SOFC 的中低温性能, 缓解 SOFC 工作温度高的问题。

关键词: 质子导体; 固体氧化物燃料电池; 中低温固体电解质; 活化能

中图分类号: TM911 文献标识码: A

Fabrication and Characterization of Anode-supported Solid Oxide Fuel Cell Based on Proton Conductor Electrolyte

CAO Dan, ZHOU Mingyang, LIU Zhijun, YAN Xiaomin, LIU Jiang

(Guangzhou Key Laboratory for Surface Chemistry of Energy Materials, New Energy Research Institute, School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Proton conducting oxide $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY7) was synthesized by high temperature solid-state reaction method, which crystal structure and microstructure morphology were characterized. The anode-supported button solid oxide fuel cell (SOFC), $\text{NiO-BCZY7/BCZY7/La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF)-BCZY7, was fabricated by combining the dip-coating and co-sintering processes. It operated by using H_2 (containing 3vol% H_2O) as fuel and ambient air as oxidant. The maximum power density of the cell reaches 203, 123 and 92 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ at 600, 550 and 500 $^\circ\text{C}$, respectively. However, traditional SOFCs based on $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$ electrolyte usually display only tens of milliwatts output per unit area at 600 $^\circ\text{C}$. Proton conducting electrolyte greatly improves the low and medium temperature performance of SOFCs and provides a promising solution to reduce SOFCs' operating temperature.

Key words: proton conductor; solid oxide fuel cell; reduced temperature electrolyte; activation energy

固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种可直接将燃料的化学能转化为电能的发电装置, 具有能量转化效率高、燃料来源广泛、工作噪音小、低排放等

优点, 因而受到越来越多的关注^[1]。SOFC 单电池的结构主要由阳极、电解质和阴极三部分构成。其中, 两电极要求多孔, 且具有一定的催化活性和导电性,

收稿日期: 2019-11-12; 收到修改稿日期: 2020-01-04

基金项目: 国家自然科学基金(91745203, U1601207) National Natural Science Foundation of China (91745203, U1601207)

作者简介: 曹丹(1995-), 女, 硕士研究生. E-mail: caodan1995@qq.com

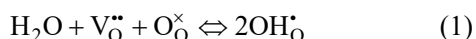
CAO Dan (1995-), female, Master candidate. E-mail: caodan1995@qq.com

通讯作者: 刘江, 教授. E-mail: jiangliu@scut.edu.cn

LIU Jiang, professor. E-mail: jiangliu@scut.edu.cn

电解质则要求致密并具有高的离子传导率和电子绝缘性。

目前, SOFC 的电解质材料主要为氧离子导体, 其中 YSZ((ZrO₂)_{0.92}(Y₂O₃)_{0.08})材料的发展最为成熟, 并在商业化中得到应用。但是基于氧离子导体的电池普遍存在工作温度高的问题(通常在 800~1000 °C), 高温使电池的制造和装配成本提高, 启动和关闭的时间延长, 并带来了一系列技术难题^[2]。相比而言, 使用质子导体作为电解质材料可以极大降低电池的工作温度, 降到 650 °C 及以下。Duan 等^[3]制备了基于 BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} (BZY20)质子导体电解质的电池, 以 H₂ 为燃料, 测得电池在 600 °C 时的最高输出达到 660 mW·cm⁻², 而基于氧离子导体的电池即使在 750 °C 也难以达到^[4-5]。这是因为电解质中的离子传输是热激活过程, 而质子缺陷传导的活化能要低于氧空位传导的活化能^[6]。在潮湿的氢气气氛中, 质子导体表面吸附的水分子与氧空位发生反应生成质子缺陷(羟基离子), 可由以下缺陷方程表示:



羟基离子通过与氧化物的化学交换向邻近晶格跳跃, 将质子引入晶格, 从而实现质子的传导^[7-8]。以 H₂ 为燃料的电池在工作时, H₂ 首先在阳极室中催化分解为质子, 并以上述质子缺陷的形式穿过质子导体电解质膜到达阴极侧的三相界面与氧气发生反应, 生成 H₂O。由于反应产物在阴极侧生成, 不会稀释燃料, 因此电池的工作效率更高。

在质子导体材料中, 掺杂的 BaCeO₃ 具有较高的质子导电率^[9-10], 但是这种材料在含有 CO₂/H₂O 的气氛中不稳定^[11], 考虑到 BaZrO₃ 在酸性气体中具有良好的化学稳定性^[12], 并且易与 BaCeO₃ 形成固溶体, 因此可以通过将 BaCeO₃ 中的 Ce 部分取代之 Zr 来制备兼具高的质子导电率和化学稳定性的材料。Zuo 等^[13]首先在 Y 掺杂的 BaCeO₃ 中以 10mol% 的 Zr 取代 Ce 得到化合物 BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.2}O_{3-δ} (BCZY7), 以这种材料作为电解质的电池表现出优异的电化学性能, 并且在 CO₂ 和 H₂O 存在的气氛中均保持稳定。

关于质子导体电解质的研究还处于起步阶段, 不同于传统的钇稳定氧化锆(YSZ)电解质, 质子导体 BCZY7 电解质的制备较困难, 难以烧结致密。本研究通过添加烧结助剂 NiO^[6], 采用浸渍法和共烧结法在 1400 °C 下烧结得到致密的电解质膜。采用 LSCF (La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ})和 BCZY7 的混合材料为阴极, 成功制得阳极支撑的 NiO-BCZY7/BCZY7/LSCF-BCZY7 钮扣式单电池, 并对电池的电化学性能和微观形貌进行表征和分析。

1 实验方法

1.1 BCZY7 (BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.2}O_{3-δ})粉体的合成

采用高温固相反应法合成 BCZY7 粉体。根据 BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.2}O_{3-δ} 的化学计量比分别称取碳酸钡 (BaCO₃, 上海麦克林生化科技有限公司, 99.95%)、二氧化锆 (ZrO₂, 上海麦克林生化科技有限公司, 99.99%)、氧化铈 (CeO₂, 上海麦克林生化科技有限公司, 99.95%) 和氧化钇 (Y₂O₃, 上海麦克林生化科技有限公司, 99.99%) 加入球磨罐中, 以无水乙醇 (CH₃CH₂OH, 天津市致远化学试剂有限公司, AR) 为溶剂, 氧化锆珠为研磨体, 以 500 r/min 的转速在行星式球磨机上球磨 6 h, 固体粉末与无水乙醇的质量比为 40:60。将球磨后的混合物置于 80 °C 的红外灯下烘干, 得到混合均匀的前驱体粉末, 然后在 1150 °C 下煅烧 10 h, 制得 BCZY7 粉体。

1.2 阳极支撑电解质半电池的制备

按照 40:60 的质量比分别称取实验合成的 BCZY7 和氧化镍 (NiO, 加拿大 Vale Inco 公司, 99.5%), 将其与 20wt% (与 BCZY7+NiO 的质量比)的可溶性淀粉 ((C₆H₁₀O₅)_n, 天津市大茂化学试剂厂, 99.5%) 以上述方式球磨混合, 干燥后得到阳极粉末, 其中可溶性淀粉作为造孔剂。称取 0.3 g 粉末, 在 150 MPa 的压力下单轴压制 1 min, 制得直径 13 mm 的扣式 NiO-BCZY7 阳极片, 然后在 800 °C 下预烧 2 h, 随着可溶性淀粉在高温下被脱除, 得到多孔的阳极支撑体。

采用浸渍法在阳极支撑体上制备 BCZY7 电解质膜。电解质浆料的配比如表 1 所示, 其中添加 0.5wt% (与 BCZY7 的比)的 NiO 作助烧剂^[3]。首先将 BCZY7 和 NiO 粉末加入无水乙醇中球磨 1 h, 再依次加入三乙醇胺 (TEA, 天津市致远化学试剂有限公司, AR)、邻苯二甲酸二辛酯 (DOP, 天津市大茂化学试剂厂, AR) 和聚乙二醇-600 (PEG-600, 上海润捷化学试剂有限公司, CP), 球磨 2 h 后得到分散均匀的 0.5NiO-BCZY7 悬浮液。在阳极支撑体的一面重复浸渍电解质浆料 3 次, 每次间隔约 20 min。在室温下自然风干后, 浸渍电解质的阳极支撑体在 1400 °C 下共烧结 6 h, 得到阳极支撑电解质半电池。

1.3 单电池的组装和测试

采用 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} (LSCF, Fuel Cell Material

表 1 0.5NiO-BCZY7 电解质浆料成分

Component	BCZY7	NiO	DOP	PEG-600	TEA	Ethanol
Weight/g	5	0.025	0.30	0.30	0.36	15

公司, 99.99%)和 BCZY7 组成的复合材料作电池阴极。按照质量比 7:3 称取 LSCF 和 BCZY7 粉末, 将其与 10wt% PVB-松油醇溶液混合研磨 3 h (粉末与 PVB-松油醇的质量比为 4:6), 得到 LSCF-BCZY7 阴极浆料。采用涂刷法, 将阴极浆料均匀涂覆于电解质表面的中心区域, 每涂刷一次, 在 140 °C 烘箱中烘干, 重复 4 次后在 1000 °C 下烧结 2 h, 最终制得 NiO-BCZY7/BCZY7/LSCF-BCZY7 单电池, 如图 1 所示, 电池的有效面积约为 0.2 cm²。

在单电池阴阳极的表面分别绘制银网格作电荷收集, 然后将电池片用银浆封装于石英管口, 用银线从两电极分别引出导线作为电化学性能测试接线。向石英管内通入 50 sccm H₂ (含 3vol% H₂O)作燃料气, 阴极直接与空气接触, 在 750~450 °C 的温度区间, 以 50 °C 温度间隔, 使用 IM6 电化学工作站(德国 Zahner 公司)对电池性能进行表征测试。在开路状态下测量其电化学交流阻抗谱, 信号频率为 0.01 Hz~100 kHz, 振幅为 10 mV。

1.4 结构表征

利用 X 射线衍射仪(Bruker D8)对 BCZY7 粉体的物相结构进行表征, 利用配备能量色散 X 射线荧光光谱仪(EDX)的扫描电子显微镜(SEM, Hitachi, SU8010)对合成的 BCZY7 粉体和测试前后电池截面的微观形貌进行表征。

2 结果与讨论

2.1 BCZY7 粉末表征

图 2(a)为高温固相反应法合成的 BCZY7 粉体的 SEM 微观形貌, 可以看到, 粉体颗粒的形状不平整, 颗粒粒径主要在亚微米至微米级别, 并且颗粒间有明显的团聚。相比其他的化学合成方法, 如 Pechini 法、共沉淀法^[14], 固相反应法合成的粉末颗粒尺寸较大, 使得比表面积减小, 颗粒间的有效接触面减小, 也会影响 BCZY7 电解质的烧结。但是, 固相反应法具有制备工艺简单、产率高等优点, 适合大规模生产需要。图 2(b)是对 BCZY7 粉体进行

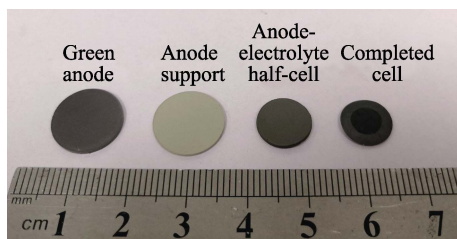


图 1 NiO-BCZY7/BCZY7/LSCF-BCZY7 电池的实物照片
Fig. 1 Photograph of cell NiO-BCZY7/BCZY7/LSCF-BCZY7

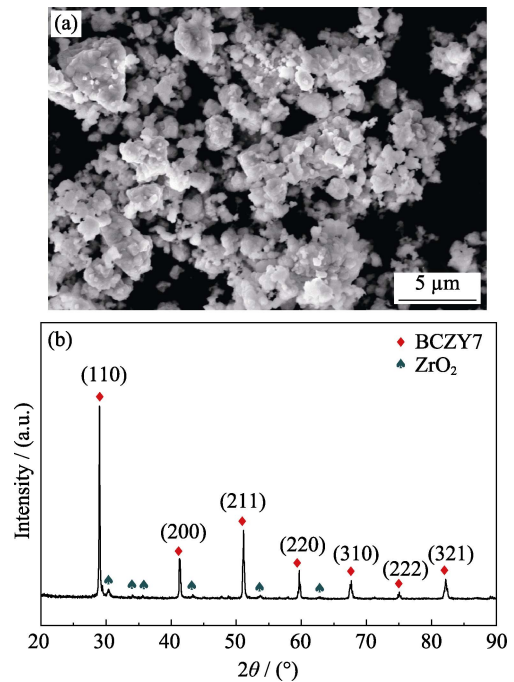


图 2 高温固相反应法合成的 BCZY7 粉体的(a) SEM 微观形貌和(b) XRD 图谱

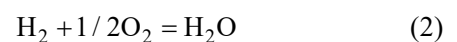
Fig. 2 (a) SEM morphology and (b) XRD pattern of BCZY7 powder synthesized by high temperature solid-state reaction method

物相表征所得到的 XRD 谱图。使用 Jade 分析软件对测得的 X 射线衍射数据进行分析可知, 合成的 BCZY7 粉末晶体具有立方钙钛矿相, 晶胞参数 $a=0.421$ nm, 与文献^[6]报道的结果相近。谱图中还存在 ZrO₂ 的杂峰, 说明在固相法合成粉末的过程中反应物未充分转化。此外, 原料混合球磨时使用的氧化锆珠也会引入少量的 ZrO₂ 杂质。

2.2 单电池的性能表征

图 3(a)为 NiO-BCZY7/BCZY7/LSCF-BCZY7 单电池在不同温度下的电化学输出特性, 可以看到, 电池的输出功率随温度的升高而增大, 在 750 °C 时, 电池的峰值功率密度为 450 mW·cm⁻², 与传统的阳极支撑 YSZ 电解质的 SOFC 性能相当^[15]。但在 600 °C 及以下的中低温区间, BCZY7 质子导体电解质的电池具有明显优于 YSZ 氧离子导体电解质的性能, 例如, 一般 YSZ 电解质电池在 600 °C 的测试条件下, 单位面积最高功率输出仅有几十毫瓦^[16], 并且在 450 °C 下几乎已检测不到性能, 而本研究制备的单电池在 450 °C 下的最高功率密度依然有 52 mW·cm⁻²。此外, 在 700、650、600、550 和 500 °C 下, 该质子导体电解质电池的峰值输出功率分别为 376、296、203 和 123 和 92 mW·cm⁻²。

电池工作时发生的总反应是:



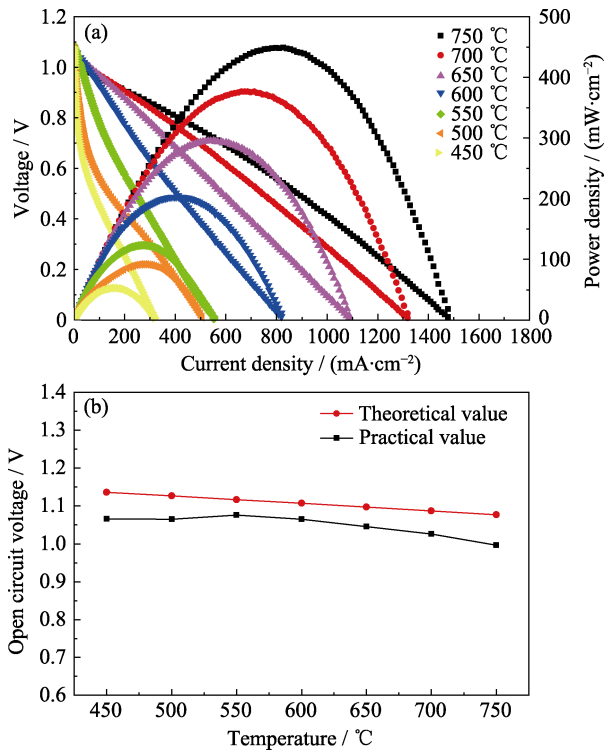


图3 NiO-BCZY7/BCZY7/LSCF-BCZY7单电池在不同温度下的(a)输出性能,(b)实际开路电压与理论开路电压的对比
Fig. 3 (a) Output performance and (b) comparison between theoretical and practical OCV of NiO-BCZY7/BCZY7/LSCF-BCZY7 single cell operated at different temperatures

可根据能斯特方程计算电池的理论电动势(理论开路电压):

$$E = \frac{-\Delta_r G^0}{zF} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}/p^0}{(p_{\text{H}_2}/p^0)(p_{\text{O}_2}/p^0)^{1/2}} \quad (3)$$

其中, E 是理论电动势(理论开路电压), $\Delta_r G^0$ 是反应的标准吉布斯自由能变化值, z 是反应的转移电子数, F 是法拉第常数, R 是气体常数, T 是热力学温度, p^0 是标准压力(100 kPa), $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 、 p_{H_2} 和 p_{O_2} 分别是水、氢气和氧气的分压。从图 3(b)所示的电池实际开路电压随温度变化的关系曲线可以看出, 电池的开路电压随温度的升高而下降, 550 °C 时电池的开路电压为 1.076 V, 而 750 °C 时只有 0.996 V。这是由于吉布斯自由能变化值(绝对值)随着温度的升高而降低, 根据式(3), 电动势也有随温度的升高而降低的趋势。此外, 在高温还原气氛中, BCZY7 材料表面部分 Ce^{4+} 被还原为低价态的 Ce^{3+} , 在电解质中引入一定的电子电导^[17], 也会使开路电压下降, 反应式如下^[18]:

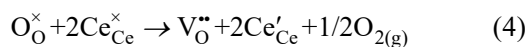


图 3(b)对比了不同温度下测得的开路电压与相应温度下的理论电动势, 可以看到实际开路电压值均低于理论值, 但二者非常接近, 说明电解质的致

密度高, 但并非完全致密, 其中仍存在少量气孔。当温度由 550 °C 降至 450 °C 时, 电池的开路电压略有下降, 这可能是由于测试后期电池封装的气密性不佳造成的。

图 4(a)是不同温度下电池的交流阻抗图谱, 其中弧线与横轴的截距分别表示电池的欧姆电阻 R_{ohm} (高频弧与横轴截距)和总阻值 R_{total} (低频弧与横轴截距), 二者的差值则反映了极化电阻(R_p)的大小, 即:

$$R_{\text{total}} = R_{\text{ohm}} + R_p \quad (5)$$

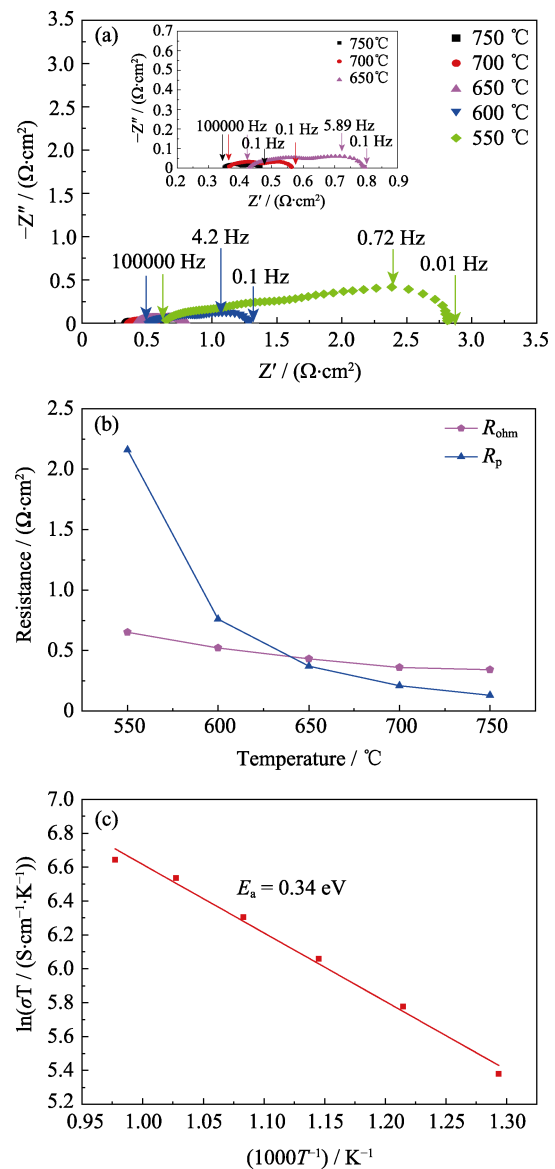


图4 单电池(a)在不同温度、开路下的电池交流阻抗图谱,(b)欧姆电阻和极化电阻随温度的变化曲线,(c) 0.5NiO-BCZY7 的 Arrhenius 曲线

Fig. 4 (a) Impedance plots of single cell under OCV at different temperature, (b) variation of Ohmic resistance and polarization resistance as the function of temperature, and (c) Arrhenius plot for 0.5NiO-BCZY7

电池的欧姆电阻主要来自电解质,而极化电阻主要反映电极的反应活性。图4(b)显示了欧姆电阻和极化电阻随温度的变化曲线,由图可知,欧姆电阻值和极化电阻值均随温度的降低而不断增大,在高温区(650~750 °C),欧姆电阻明显大于极化电阻,此时电池的性能主要受电解质离子传导特性的限制。当温度进一步降低,极化电阻急剧增大。在550 °C时, R_p 约为 R_{ohm} 的三倍,相比而言,欧姆电阻的整体变化趋势较为平缓。这说明极化电阻对温度的变化非常敏感,电极反应活性的降低是限制电池在中低温下性能的主要因素。因此,为进一步提升SOFC在低温下的工作性能,除了通过优化制备工艺减小电解质的厚度^[19],更重要的是优化电极材料^[20]。

一般情况下,固体材料的离子电导率随温度的变化关系符合Arrhenius经验式:

$$\ln(\sigma T) = -\frac{E_a}{kT} + \ln A \quad (6)$$

其中, σ 是离子电导率($S \cdot cm^{-1}$), T 是热力学温度(K), E_a 为活化能, k 是玻尔兹曼常数, A 是指前因子。根据电池的欧姆阻值可以估算电解质的离子电导率,据此得到BCZY7的Arrhenius曲线,如图4(c)所示。

由拟合直线的斜率计算得0.5NiO-BCZY7电解质的离子电活化能为0.34 eV,与文献[21]报道基本一致,小于YSZ中氧离子的电活化能(0.687 eV)^[22],这可能是由于质子的尺寸小于氧离子,因此传导时所需的能量更少。

2.3 测试前后单电池的SEM表征分析

图5(a)是测试后的单电池截面SEM微观形貌,从图中可以看到,电解质的厚度为26 μm ,即使经过电化学测试,仍非常致密,并且晶界明显,晶粒大小为5~10 μm 。阳极和阴极均为多孔结构,阴极厚度为18 μm ,两侧的电极与电解质接触紧密,有利于界面处的离子传导,增大反应的三相界面,从而增加反应活性位点。

图5(b, c)对比了测试前后电池阳极截面的SEM照片,可以看到,测试前电池阳极的表面较为干净,而测试后电池阳极的晶粒表面出现了球状和点状纳米级颗粒,并且颗粒分布均匀,部分嵌入阳极晶粒中。为了进一步确认颗粒物的成分,对其进行了EDX元素分布扫描,如图6所示。由图可知,颗粒物中的Ni分布最为明显,推测其是阳极在还原气氛(H_2)下析出的Ni颗粒。这可能是由于阳极-电解质在高温(1400 °C)共烧结过程中,阳极BCZY7材料

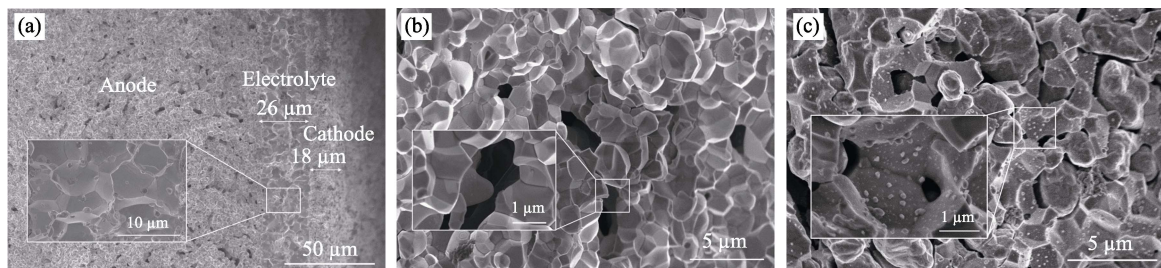


图5 (a)测试后电池截面,以及(b)测试前和(c)测试后阳极截面的SEM微观形貌

Fig. 5 Cross-sectional SEM images of (a) the tested cell, the anodes (b) before and (c) after testing

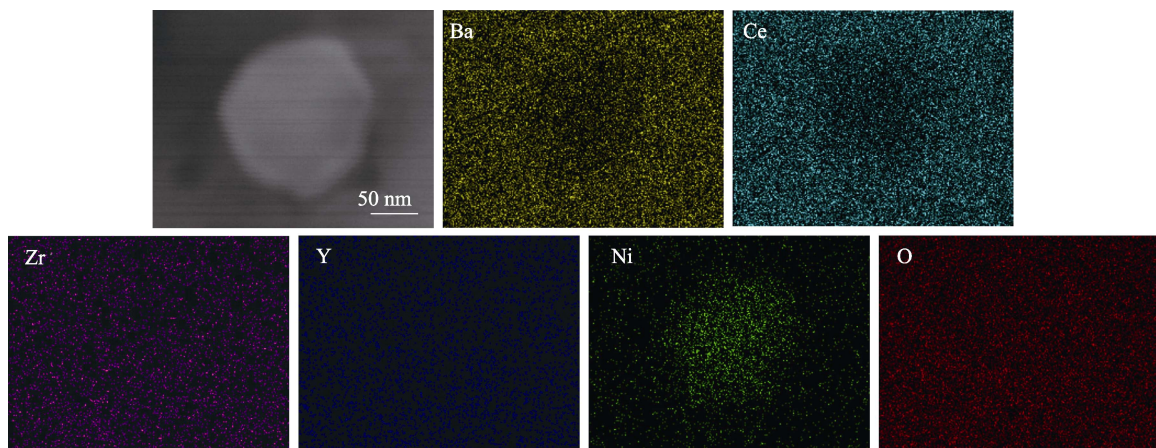


图6 测试后电池阳极表面析出颗粒的SEM照片和EDX元素分布图

Fig. 6 SEM image and EDX mappings of the particle observed in the anode surface of tested cell

中的部分 Ba 元素缺失^[23], 为了保持电中性, Ni²⁺ (来自阳极中的氧化镍)部分取代了其中的 B 位元素, 例如与 Ni²⁺ 半径(0.069 nm)最为接近的 Zr⁴⁺ (0.072 nm)。电池测试时, 阳极处于还原气氛中, 而 Ni 又容易从缺陷的晶格中溶出^[24], 从而在阳极晶粒表面成核生长, 形成的大小不一的纳米颗粒。

3 结论

本研究通过高温固相反应法合成了具有立方钙钛矿相的 BCZY7 质子导体材料, 并基于这种材料, 成功制备了阳极支撑的 NiO-BCZY7/BCZY7/LSCF-BCZY7 扣式单电池, 电解质厚度约为 26 μm。使用 H₂ (含 3vol% H₂O) 作燃料对单电池进行电化学测试, 在 550 °C 时, 电池的开路电压为 1.076 V, 最大功率密度为 123 mW·cm⁻², 在 450 °C 时, 电池的最大功率密度仍有 52 mW·cm⁻², 表现出优于一般氧离子导体电解质电池的中低温性能。使用质子导体材料有利于降低 SOFC 的工作温度, 为电池的中低温化发展提供方向。但是随着温度降低, 电池的极化电阻显著增大, 电极反应活性下降, 探索适用于低温下电池工作的电极材料, 特别是阴极材料, 对进一步改善质子导体 SOFC 的低温性能具有重要意义。

参考文献:

- [1] VAFAEENEZHAD S, SANDHU N K, HANIF A R, *et al.* Development of proton conducting fuel cells using nickel metal support. *Journal of Power Sources*, 2019, **435**: 226763.
- [2] XIA C, MI Y Q, WANG B Y, *et al.* Shaping triple-conducting semiconductor BaCo_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-δ} into an electrolyte for low-temperature solid oxide fuel cells. *Nature Communications*, 2019, **10**(1): 1707.
- [3] DUAN C C, KEE R J, ZHU Y H, *et al.* Highly durable, coking and sulfur tolerant, fuel-flexible protonic ceramic fuel cells. *Nature*, 2018, **557**(7704): 217–222.
- [4] YAMAGUCHI T, SHIMIZU S, SUZUKI T, *et al.* Fabrication and characterization of high performance cathode supported small-scale SOFC for intermediate temperature operation. *Electrochemistry Communications*, 2008, **10**(9): 1381–1383.
- [5] ZHU T L, TROIANI H E, MOGNI L V, *et al.* Ni-substituted Sr(Ti,Fe)O₃ SOFC anodes: achieving high performance via metal alloy nanoparticle exsolution. *Joule*, 2018, **2**(3): 478–496.
- [6] LIU Z J, WANG X Q, LIU M L, *et al.* Enhancing sinterability and electrochemical properties of Ba(Zr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2})O_{3-δ} proton conducting electrolyte for solid oxide fuel cells by addition of NiO. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, **43**(29): 13501–13511.
- [7] XIE K, YAN R Q, CHEN X R, *et al.* A new stable BaCeO₃-based proton conductor for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **472**(1/2): 551–555.
- [8] XIE K, YAN R Q, DONG D H, *et al.* A modified suspension spray combined with particle gradation method for preparation of protonic ceramic membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2008, **179**(2): 576–583.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] DING H P, LIN B, FANG D R, *et al.* BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-δ} proton-conducting electrolyte prepared by gel-casting for low-temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **474**(1/2): 364–369.
- [12] MAGRASÓ A, BALLESTEROS B, RODRÍGUEZ-LAMAS R, *et al.* Optimisation of growth parameters to obtain epitaxial Y-doped BaZrO₃ proton conducting thin films. *Solid State Ionics*, 2018, **314**: 9–16.
- [13] ZUO C D, ZHA S W, LIU M L, *et al.* Ba(Zr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2})O_{3-δ} as an electrolyte for low-temperature solid-oxide fuel cells. *Advanced Materials*, 2006, **18**(24): 3318–3320.
- [14] SUNG H M, GOO J L, SUNG O J, *et al.* Characteristics of Ba(Zr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2})O_{3-δ} nano-powders synthesized by different wet-chemical methods for solid oxide fuel cells. *Ceramics International*, 2018, **44**(1): 433–437.
- [15] LIU M F, GAO J F, DONG D H, *et al.* Comparative study on the performance of tubular and button cells with YSZ membrane fabricated by a refined particle suspension coating technique. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, **35**(19): 10489–10494.
- [16] LU Y C, GASPER P, PAL U B, *et al.* Improving intermediate temperature performance of Ni-YSZ cermet anodes for solid oxide fuel cells by liquid infiltration of nickel nanoparticles. *Journal of Power Sources*, 2018, **396**: 257–264.
- [17] WANG M Y, QIU L G, CAO X. Chemical stability and electrical property of Ba_{1.03}Ce_{0.6}Zr_{0.2}Yb_{0.2}O_{3-α} ceramic. *Journal of Rare Earths*, 2011, **29**(7): 678–682.
- [18] DIPPON M, BABINIEC S M, DING H, *et al.* Exploring electronic conduction through BaCe_xZr_{0.9-x}Y_{0.1}O_{3-d} proton-conducting ceramics. *Solid State Ionics*, 2016, **286**: 117–121.
- [19] KONWAR D, PARK B J, BASUMATARY P, *et al.* Enhanced performance of solid oxide fuel cells using BaZr_{0.2}Ce_{0.7}Y_{0.1}O_{3-δ} thin films. *Journal of Power Sources*, 2017, **353**: 254–259.
- [20] DUAN C C, HOOK D, CHEN Y C, *et al.* Zr and Y co-doped perovskite as a stable, high performance cathode for solid oxide fuel cells operating below 500 °C. *Energy & Environmental Science*, 2017, **10**(1): 176–182.
- [21] SHAHZAD H, ABDALLA M A, JULIANA H Z, *et al.* Highly dense and novel proton conducting materials for SOFC electrolyte. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, **42**(44): 27308–27322.
- [22] RAHMAWATI F, ZUHRINI N, NUGRAHANINGTYAS K D, *et al.* Ytria-stabilized zirconia (YSZ) film produced from an aqueous nano-YSZ slurry: preparation and characterization. *Journal of Materials Research and Technology*, 2019, **8**(5): 4425–4434.
- [23] YANG L, ZUO C D, LIU M L. High-performance anode-supported Solid oxide fuel cells based on Ba(Zr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2})O_{3-δ} (BZCY) fabricated by a modified co-pressing process. *Journal of Power Sources*, 2010, **195**(7): 1845–1848.
- [24] GAO Y, CHEN D J, SACCOCCIO M, *et al.* From material design to mechanism study: nanoscale Ni exsolution on a highly active A-site deficient anode material for solid oxide fuel cells. *Nano Energy*, 2016, **27**: 499–508.