BaCe_{0.7}Zr_{0.2}La_{0.1}O₃ 陶瓷的制备和导电性

王茂元¹ 仇立干^{*,1} 马桂林² (¹盐城师范学院化学化工学院,盐城 224051) (²苏州大学化学化工学院,苏州 215006)

摘要:以高温固相反应法合成了 BaCe_{0.7}Zr_{0.2}La_{0.1}O₃ 陶瓷。粉末 XRD 结果表明, 该陶瓷材料为单一钙钛矿型 BaCeO₃ 斜方晶结构。以陶瓷材料为固体电解质、多孔性铂为电极,采用交流阻抗谱技术和气体浓差电池方法分别测定了材料在 500~900 下,干燥空气、湿润空气和湿润氢气中的电导率以及离子迁移数,研究了材料的离子导电特性。结果表明,在 500~900 下干燥空气中,陶瓷材料的最大电导率为 1.8 mS·cm⁻¹,氧离子迁移数为 0.14~0.04,是一个氧离子与电子空穴的混合导体。在湿润空气中,陶瓷材料的最大电导率为 2.0 mS·cm⁻¹, 质子迁移数为 0.48~0,氧离子迁移数为 0.25~0.10,是质子、氧离子和电子空穴的混合导体。在湿润空气中,陶瓷材料的最大电导率为 3.6 mS·cm⁻¹。在 500~700 温度范围内,陶瓷材料的质子迁移数为 1,是纯的质子导体;而在 800~900 温度范围内,陶瓷材料的质子迁移数为 0.93~0.91,是质子与电子的混合导体,质子电导占主导。

关键词: BaCe₀₇Zr₀₂La₀₁O₃;阻抗谱;气体浓差电池;离子导电性 中图分类号:O611.4;O614.23*3;O614.33 文献标识码:A 文章编号:1001-4861(2008)03-0357-06

Preparation and Electrical Conductivity of BaCe_{0.7}Zr_{0.2}La_{0.1}O₃. Ceramic

WANG Mao-Yuan¹ QIU Li-Gan^{*,1} MA Gui-Lin²

(¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Yancheng Teachers University, Yancheng, Jiangsu 224051) (²School of Chemistry and Chemical Engineering, Suzhou University, Suzhou, Jiangsu 215006)

Abstract: BaCe_{0.7}Zr_{0.2}La_{0.1}O₃. ceramic was prepared by high-temperature solid state reaction. X-ray powder diffraction pattern shows that the ceramic is of a single orthorhombic phase of perovskite-type BaCeO₃. Using the ceramic as solid electrolyte and porous platinum as electrodes, the measurements of conductivities and ionic transport numbers on BaCe_{0.7}Zr_{0.2}La_{0.1}O₃. ceramic were performed by using ac impedaence spectroscopy and gas concentration cell methods in the temperature range of 500 ~900 in dry air, wet air and wet hydrogen, respectively. The results indicate that the material is a mixed conductor of oxide-ions and electronic holes with the maximal conductivity of 1.8 mS·cm⁻¹ and the oxide-ionic transport numbers of 0.14~0.04 in dry air. In wet air, the material has the maximal conductivity of 2.0 mS·cm⁻¹. The protonic transport number is 0.48~0, the oxide-ionic transport number is 0.25~0.10, and the material is a mixed conductor of protons, oxide-ions and electronic holes. In wet hydrogen atmosphere, the material has the maximal conductivity of 3.6 mS·cm⁻¹. The protonic transport number is unity and the material is a pure protonic conductor from 500 to 700 . But in the temperature range of 800~900 , the material exhibits a mixed conduction of protons and electrons with the protonic transport numbers of 0.93~0.91.

Key words: BaCe_{0.7}Zr_{0.2}La_{0.1}O_{3.}; impedance spectroscopy; gas concentration cell; ionic conduction

收稿日期: 2007-09-24。收修改稿日期: 2007-12-17。

国家自然科学基金资助项目(No.20771079), 江苏省高校自然科学基金资助项目(No.07KJB150126)。

^{*}通讯联系人。E-mail:wmyqlg_64@hotmail.com

第一作者:王茂元,男,45岁,高级实验师;研究方向:功能材料。

Iwahara 等^[1-4]于 1988 年发现掺杂了三价金属 阳离子的 BaCeO₃、CaZrO₃、SrZrO₃、BaZrO₃、LnScO₃(Ln =La, Nd, Sm, Gd) 等固体氧化物在高温下含氢气及 水蒸气气氛中具有良好的质子导电性, 从此, 人们 对这类固体电解质进行了广泛研究。由于在相同条 件下, 掺杂的 BaCeO₃基固体氧化物具有比其它钙 钛矿型氧化物更高的电导率, 且可被应用于中、高 温燃料电池,氢传感器, 水蒸气电解器, 甲烷二聚乙 烯, 常压中温下合成氨^[67]等电化学装置, 因而引起 了人们极大的兴趣。但由于这类固体氧化物碱性较 强, 较易受气氛中 CO₂ 侵蚀, 作为电化学装置时使 用寿命会受到一定的影响。如何使这类陶瓷不仅具 有较高的电导率, 又有高的化学稳定性, 成为在开 发研究这类陶瓷中有待解决的一个问题。

Ryu 等^{I®}通过研究 BaCe_{0.7}Zr_{0.2}Nd_{0.1}O₃. 和 BaCe_{0.7} Zr_{0.2}Gd_{0.1}O₃. 陶瓷的电性能和化学稳定性,发现掺杂 Zr⁴⁺取代部分 Ce⁴⁺的固溶体,在保证了较高的质子传 导性的同时,提高了其化学稳定性。Katahira 等^{I®}合 成并研究了 BaCe_{0.9-x}Zr_xY_{0.1}O₃. 系列陶瓷材料,发现 当 0.0 x 0.9 时,这些陶瓷材料在高温含氢气气 氛中为纯质子导电性;在高温高氧分压中为质子、 氧离子和电子空穴的混合导电性。随着 Zr⁴⁺含量增 加,抗 CO₂ 的能力增大,但电导率降低。由文献¹¹⁰可 知,在 BaCe_{1-x}La_xO₃. (0.01 x 0.15)系列材料中,x= 0.1 的材料的电导率最高。根据上述研究结果,本工 作尝试选用 La³⁺和 Zr⁴⁺同时掺杂 BaCeO₃,制备了 BaCe_{0.7}Zr_{0.2}La_{0.1}O₃. 陶瓷材料,以交流阻抗谱、气体浓 差电池等技术研究了该陶瓷材料在不同气氛下的 导电性能及其变化规律。

1 实验部分

1.1 材料的制备

按 BaCe_{0.7}Zr_{0.2}La_{0.1}O₃. 的计量比 n_{Ba} n_{Ce} n_Z n_{La}=1 0.7 0.2 0.1 称量 Ba(CH₃COO)₂(w 99.0%, 国药集团 化学试剂有限公司)、CeO₂、ZrO₂ 和 La₂O₃(w 99.9%, 上海化学试剂公司),以无水乙醇为介质进行湿式混 合研磨 1 h 后烘干,置于高温箱式控温电炉(上海实 验电炉厂)中,在空气中 1 250 预烧 10 h。产物经 星式球磨机(南京大学仪器厂)研磨 5 h、烘干、100 目过筛后在不锈钢模具中以 10 MPa等静水压力压 制成直径约为 18 mm、厚度约 2 mm 的圆形薄片,置 于高温箱式控温电炉中,在空气中 1550 烧结 20 h。将烧结体加工成直径 13 mm、厚度 0.6 mm 薄片, 用作电解质隔膜。

1.2 XRD 分析

烧结体的粉末用日本理学 D/MAX- C型 X-射 线衍射仪测定,并与 PDF 卡标准图谱比较以确定材 料的晶体结构。测定过程中使用镍滤波片, X-射线 源为 Cu K₁(=0.154 06 nm), 工作电压为 40 kV, 工 作电流为 40 mA, 扫描速度为 2.000 ° min⁻¹, 2 扫描 范围为 20 ° 80 °

1.3 阻抗谱测定

用 ZL5 型智能 LCR 测量仪 (频率范围为 12 Hz~100 kHz) 分别测定材料在 500~900 温度范围 内,干燥空气、湿润空气和氢气气氛中的电阻,由公 式

$$=\frac{L}{R \cdot S}$$

计算材料在不同温度和气体气氛中的电导率。式 中,L是固体电解质的厚度,R为电阻,S为电极面 积。

1.4 气体浓差电池测定

分别测量如下的氢浓差电池、氧浓差电池以及 水蒸气浓差电池在 500~900 时的电动势:

gas(I), Pt|BaCe₀₇Zr₀₂La₀₁O₃. |Pt, gas(II) gas(I)和 gas(II)分别代表不同氢气分压、氧气分压或

水蒸气分压的 2 种气体。可用下式求得不同气氛条 件下的各离子迁移数 t^[11-13]。

 $t = \frac{E_{dos}}{E_{cal}}$

式中 E_{ds}为不同气体浓差电池电动势的实测值, E_{ca}为不同气体浓差电池电动势的理论值。

2 结果与讨论

2.1 陶瓷材料的 XRD 表征

图 1 为 BaCe_{0.7}Zr_{0.2}La_{0.1}O₃ 陶瓷材料的粉末 XRD 图。如图 1 所示, 材料的 XRD 衍射峰位置与强度均 与钙钛矿型斜方晶 BaCeO₃(PDF 卡: 220074)相同, 未 见到 CeO₂, ZrO₂或其它杂质的衍射峰,这表明材料 已形成完全的钙钛矿型斜方晶固溶体。材料的晶胞 参数 a=0.873 1 nm, b=0.612 6 nm, c=0.617 9 nm, 晶 胞体积 V=0.3305 nm³。晶胞参数 a 比 b 和 c 大得多, b 和 c 的数值较接近。材料的相对密度由实测密度 与根据其晶胞参数和质量求得的理论密度之比得 到。理论密度为 6.3246 g·cm³, 实测密度为 5.9542 g·cm³, 材料的相对密度为 94.1%, 经实验证实, 氢 分子不能自然透过直径 13 mm、厚度 0.6 mm 的该 陶瓷材料的薄片。



Fig.1 Powder XRD patterns of $BaCe_{0.7}Zr_{0.2}La_{0.1}O_{3-\alpha}$

2.2 不同气体气氛下的总电导率

图 2 是干燥空气、湿润空气和湿润氢气气氛下 BaCe_{0.7}Zr_{0.2}La_{0.1}O₃. 陶瓷材料的 Ig(T)与 1/T 的关系 曲线。由图 2 可见,在 500~900 下, Ig(T)随温度 升高基本上成线性增大,900 时干燥空气、湿润空 气和氢气气氛下陶瓷材料的最大电导率 分别为 1.8, 2.0 和 3.6 mS·cm⁻¹。





Fig.2 Arrhenius curves of conductivity in different gas atmospheres

2.3 干燥空气中的电性能

为了测定陶瓷材料在干燥空气中的氧离子电 导率,我们用氧浓差电池方法测定了材料的氧离子 迁移数。氧浓差电池

dry air(p_1), Pt|BaCe_{0.7}Zr_{0.2}La_{0.1}O₃. |Pt, dry O₂(p_2)

电动势的测定结果示于图 3 中。图中虚线是假设材料为纯氧离子导体时根据 Nernest 方程

 $E_{ca} = \frac{RT}{4F} ln \frac{p_1}{p_2}$

求得的电动势理论值 E_{ca}。式中 R 为气体常量, T 为 绝对温度, F 为法拉第常量, p₁, p₂ 为负、正极气室中 的氧气分压, 分别为 21.3 kPa 和 101.3 kPa。



由图 3 可见,该材料在干燥空气气氛中具有一 定程度的氧离子导电性,但电动势的实测值比理论 值低得多,表明该陶瓷还存在相当程度的电子空穴 电导,是氧离子与电子空穴的混合导体。由式 $t_{o^2} =$ $E_{ds}/E_{ca}^{[11-13]}$ 可求得该材料在 500~900 下的氧离子 迁移数 t_{o^2} 为 0.14~0.04。干燥空气气氛下的总电导 率 ,包括氧离子电导率 σ_{o^2} 和电子空穴电导率 , 两部分,由式: $t_{c}=\sigma_{o^2} + t_{h}$ 和 $\sigma_{o^2} = t_{c} \star_{o^2}$ 可求得 σ_{o^2} 和 , 结果表示在图 4 中。

由图 4 可见, 干燥空气气氛下, 随着温度的升 高氧离子和电子空穴电导率均增大, 但电子空穴电 导率始终占主导地位。按 Kosacki^[14]的缺陷模型, 总 电导率 , 可以表示为:

$$_{i} = _{i} + _{e} + _{h} = A + Bp_{O_{2}}^{\frac{1}{4}} + Cp_{O_{2}}^{\frac{1}{4}}$$

式中第一项表示离子电导率 $_{i}(=A)$,第二和第三项 分别对应于还原性气氛和氧化性气氛中的电子电 导率 $_{e}(=Bp_{O_{2}}^{\frac{1}{4}})$ 和电子空穴电导率 $_{h}(=Op_{O_{2}}^{\frac{1}{4}})$ 。干燥空 气为氧化性气氛, $_{e}$ 非常小可以忽略不计^[14],氧离 子电导率比电子空穴电导率低约 1 个数量级。



2.4 湿润空气中的电性能

为了测定陶瓷材料在湿润空气中的氧离子电导率, 我们用类似于干燥空气中氧浓差电池方法测定了材料 在湿润空气中的氧离子迁移数。氧浓差电池

Wet air, Pt|BaCe_{0.7}Zr_{0.2}La_{0.1}O₃. |Pt, wet O₂

电动势的测定结果也示于图 3 中。由图 3 可 见,该材料在湿润空气气氛中的氧浓差电池电动势 的实测值也很低,但稍高于材料在干燥空气气氛中 的实测值。由式 $t_{o^2} = E_{ds}/E_{ca}^{(11-13)}$ 同样可求得该材料在 500~900 下湿润空气中氧离子的迁移数 t_{o^2} 为 0.25~0.10。在 700 时 t_{o^2} 的值最大;低于 700 , t_{o^2} 的值减小,可能是由电池极化引起^[9]。这与相同条件 下 BaCe_{0.9} _{*}Zr_xY_{0.1}O₃ 系列陶瓷材料的氧离子迁移数 的变化规律相类似^[9]。由式: $\sigma_{o^2} = t_{s} t_{o^2}$ 可求得 σ_{o^2} 。

为了测定陶瓷材料在湿润空气中的质子电导 率,我们用水蒸气浓差电池方法测定了材料的质子 迁移数。水蒸气浓差电池

air (p_{H₂O}), Pt|BaCe₀.₇Zr₀₂La₀.₁O₃. |Pt, air (p_{H₂O}) 电动势的测定结果示于图 5 中。图中虚线是根据 Nernest 方程

 $E_{ca} = \frac{RT}{2F} ln \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2O}}$

求得的电动势理论值 E_{ca}。式中, p_{H₂O}, p_{H₂O}分别为 负、正极气室中的水蒸气分压, 是让两气室空气分 别通过鼓泡 15.8 和 0 的水而得到(p_{H₂O}=1.7889 kPa, p_{H₂O}=0.6085 kPa)。

由图 5 可见, 水蒸气浓差电池电动势的实测值





比理论值低得多,表明该陶瓷材料在湿润空气气氛中的质子导电性较低。随着温度升高,电池电动势的实测值减小,是由于温度升高造成部分水蒸气从陶瓷的表面逸出,致使陶瓷材料表面氢离子浓度降低的缘故。由式 $t_{H} = E_{ds}/E_{ca}^{[11-13]}$ 可求得该材料在500~900 下的质子迁移数 t_{H} .为 0.48~0。由式: $\sigma_{H} = t_{x} + t_{H}$.可求得 σ_{H} 。

按 Kosacki^[14]的缺陷模型, 湿润空气气氛中材料 的总电导率 , 可以表示为: ,=t_H·+ σ_{o^2} + 。+ h, 湿润 空气为氧化性气氛, 。非常小可以忽略不计^[14], 则 $h= t - (t_{H} + \sigma_{o^2})$ 。将求得的 $\sigma_{o^2} \cdot t_{H} \cdot \pi$ h 示于图 6 中。



由图 6 可见,湿润空气气氛下,随着温度的升高

质子电导率先升高后降低,而氧离子和电子空穴电 导率均增大。在 500 下,由于质子的迁移数最高, 因而质子电导率高于氧离子和电子空穴电导率;当 温度高于 600 时,空穴电导始终占主导地位。 2.5 湿润氢气中的电性能

为了定量测定湿润氢气气氛中质子电导率 σ_н, 的数值, 测定了 500~900 温度范围内氢浓差电池

wet H₂(p₃),Pt|BaCe_{0.7}Zr_{0.2}La_{0.1}O₃. |Pt,wet (H₂+Ar)(p₄) 的电动势,结果表示在图 7 中。虚线表示各温度下 的理论值 E_{cal}, 是假设材料为纯质子导体时根据如 下的 Nernst 方程计算得到:

$$\mathsf{E}_{cal} = \frac{\mathsf{RT}}{2\mathsf{F}} \mathsf{In} \frac{\mathsf{p}_3}{\mathsf{p}_4}$$

式中 p₃ (101 kPa), p₄ (10、50 和 70 kPa)分别为负、正 极气室中的氢气分压。



图 7 氢浓差电池的电动势 Fig.7 EMFs of the hydrogen concentration cell: wet H₂, PtlBaCe_{0.7}Zr_{0.2}La_{0.1}O_{3-c}lPt, wet (H₂ + Ar)

由图 7 可见,在 500~700 下,氢浓差电池电 动势的实测值 E_{ds} 与用虚线表示的理论值 E_{ca} 吻合 得非常好,表明在此温度下材料是纯的质子导体。 在 800 以上的高温下,电动势的实测值低于理论 值,表明在此温度下材料是质子与电子的混合导 体。由图 7 可求得各温度下的质子迁移数 $t_{H'}$ (= E_{ds} / $E_{ca}^{[11-13]}$),500~700 时,材料的 $t_{H'}$ 为 1,而在 800~ 900 时,材料的 $t_{H'}$ 为 0.93~0.91。湿润氢气气氛下 的总电导率 ,包括氢离子电导率 $\sigma_{H'}$ 和电子电导率 。两部分: $=\sigma_{H'} + \infty$

氢离子电导率 σ_{μ} 可根据总电导率 ,与质子迁 移数 t_{μ} 之积求得: $\sigma_{\mu} = t_{\mu}$ 。

由于在 500~700 温度范围内材料的 t_u为 1,

则此时 t_H;= ,,材料表现为纯质子电导;当温度在 800~900 时,材料的 t_H;为 0.93~0.91, σ_H;很大,材料 是质子与电子的混合导体,但质子电导占主导。

2.6 可能的缺陷化学

我们研究了该陶瓷材料在不同气氛下的缺陷 化学。当 La₂O₃ 与 BaCeO₃ 生成固溶体时, 缺陷反应 可表示为:

 La_2O_3 2 La_{0a} + 3 O_3^x + V₀ (1) 由于结构中存在氧空位 V₀,可在不同的气氛下发 生不同的反应。在空气气氛下,由于材料中氧空位 的存在,可发生氧空位传导而具有氧离子导电性, 同时由于氧分子与氧空位发生缺陷反应(2)产生电 子空穴 h,从而显示电子空穴导电性^[15-17],这是本研 究的材料在干燥空气中显示氧离子与空穴混合导 电性的根本原因。

$$V_{o}^{..} + \frac{1}{2}O_{2} \rightleftharpoons O_{o}^{x} + 2h^{x}$$
(2)

在湿润空气中,因发生如下的缺陷反应(3)和(4) 而产生质子电导^[10,11,17,18]。

$$V_{o}^{\cdot \cdot} + H_2 O \rightleftharpoons O_o^{\times} + 2H^{\cdot}$$
(3)

$$2h + H_2 O \rightleftharpoons 2H' + \frac{1}{2}O_2 \tag{4}$$

因此, 在湿润空气中, 材料表现为质子、氧离子 和空穴的混合导电性。由于有额外的质子电导产 生, 使得材料在湿润空气中的总电导率稍高于干燥 空气中的总电导率。随着温度升高, 部分水蒸气从 陶瓷表面逸出, 使得反应(3)和(4)均向左移动, 质子 浓度降低, 因此在高于 800 时, 质子导电率降低 (如图 6 中所示)。

在湿润氢气中,因发生缺陷反应(5)和(6)而产生 质子电导^[11,12,18,19]。

$$H_2 + 2h \rightleftharpoons 2H \tag{5}$$

$$H_2O + V_0^{\cdot \cdot} + O_0^{\star} \rightleftharpoons 2OH_0^{\cdot} \tag{6}$$

在 800~900 高温下还原性气氛中,由于有少 量 Ce++发生如下的还原反应而产生少量电子电导:

 $Ce^{4+} + e = Ce^{3+}$

为了比较 BaCe_{0.7}Zr_{0.2}La_{0.1}O₃. 和 BaCe_{0.9}La_{0.1}O₃. 的电性能,在相同条件下,我们也制备并研究了 BaCe_{0.9}La_{0.1}O₃. 陶瓷材料。结果表明,在 500~900 范围,干燥空气、湿润空气和湿润氢气中,BaCe_{0.9} La_{0.1}O₃. 材料的电导率分别为:1.4 ×10⁻⁴~4.1 ×10⁻³、 2.4 ×10⁻⁴~4.3 ×10⁻³ 和 3.5 ×10⁻⁴~5.8 ×10⁻³ S·cm⁻¹。而 BaCe_{0.7}Zr_{0.2}La_{0.1}O₅. 材料在相同条件下的电导率分别 为: 2.5 ×10⁻⁵~1.8 ×10⁻³、3.6 ×10⁻⁵~2.0 ×10⁻³ 和 1.2 ×10⁻⁴~ 3.6 ×10⁻³ S·cm⁻¹。显然, 掺杂 Zr⁴⁺改变了材料的电导 率, 这与文献[®]报道的结果类似。研究还表明, 在 500~900 范围内、湿润空气中, BaCe_{0.9}La_{0.1}O₃ 材料 的质子迁移数为 0.19~0, 湿润氢气中的质子迁移数 小于 0.60。显然, 向 BaCe_{0.9}La_{0.1}O₃ 中掺杂一定量的 Zr⁴⁺, 可提高其质子迁移数, 同时也增加了材料的稳 定性^[89]。

3 结 论

用固相反应法制得了单一斜方相的钙钛矿型 氧化物陶瓷 BaCe_{0.7}Zr_{0.2}La_{0.1}O₃。采用交流阻抗谱技 术和气体浓差电池方法分别测定了材料在 500~900

下,干燥空气、湿润空气和湿润氢气气氛中的离 子与电子(空穴)的电导率及其迁移数,研究了其离 子导电特性。在干燥空气中,该材料具有一定程度 的氧离子导电性,氧离子迁移数为 0.14~0.04,显示 氧离子与电子空穴的混合导电性。在湿润空气中, 材料的质子迁移数为 0.48~0, 氧离子迁移数为 0.25~0.10,显示质子、氧离子和电子空穴的混合导 电性。在湿润氢气中,500~700 时,材料的质子迁 移数为 1, 表现为纯质子导电性; 而在 800~900 时,材料的质子迁移数为 0.93~0.91,显示质子与电 子的混合导电性。

参考文献:

[1] Iwahara H, Uchida H. Solid State Ionics, 1983,9~10:1021~

1026

- [2] Uchida H, Kimura H, Iwahara H. J. Appl. Electrochem., 1990,20:390~394
- [3] Matsumoto H, Hamajima S, Iwahara H. Solid State Ionics, 2001,145(1~4):25~29
- [4] Hamakawa S, Hibino T, Iwahara H. J. Electrochem. Soc., 1994,141(7):1720~1725
- [5] Matsumoto H, Iida Y, Iwahara H. Solide State Ionics, 2000, 127(3~4):345~349
- [6] Marnellos G, Stoukides M. Science, 1998,282:98~100
- [7] SU Xin-Tai(宿新泰), LIU Rui-Quan(刘瑞泉), WANG Ji-De (王吉德). Acta Chimica Sinica(Huaxue Xuebao), 2003,61(4): 505~509
- [8] Ryu K H, Hail S M. Solid State Ionics, 1999,125:355~367
- [9] Katahira K, Kohchi Y, Shimura T, et al. Solide State Ionics, 2000,138:91~98
- [10]Paria M K, Maiti H S. Solide State Ionics, 1984,13:285~292
- [11]Ma G L, Shimura T, Iwahara H. Solid State Ionics, 1998, 110:103~110
- [12]Ma G L, Matsumoto H, Iwahara H. Solid State Ionics, 1999, 122:237~247
- [13]Zhu B. Solid State Ionics, 2001,145:371~380
- [14]Kosacki I, Tuller H L. Solid State Ionics, 1995,80:223~229
- [15]Bonanos N, Ellis B, Mahmood M N. Solid State Ionics, 1988, 28~30:579~584
- [16]Bonanos N. Solid State Ionics, 1992,53~56:967~974
- [17]Norby T, Dyrlie O, Kofstad P. J. Am. Ceram. Soc., 1992,75 (5):1176~1181
- [18]Qiu L G, Ma G L, Wen D J. Solid State Ionics, 2004,166:69 ~75
- [19]Kreuer K D. Solid State Ionics, 1997,97:1~15