

氧离子导体 $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\alpha}$ 的合成及其电性能研究

孔德虎¹ 曹娜平¹ 孙林变¹ 张 峰² 马桂林^{*1}

(¹ 苏州大学化学化工学院, 苏州 215123)

(² 苏州大学分析测试中心, 苏州 215123)

摘要: 通过固相法合成了 $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\alpha}$ 氧离子导体, 对样品进行了 XRD、SEM 表征, 采用交流阻抗谱、氧浓差电池、氧泵等电化学方法研究了该陶瓷样品在 600~1000 °C 下的离子导电特性。结果表明, 该陶瓷样品在氧化性气氛中是纯的氧离子导体, 1000 °C 时的氧离子电导率达到 $0.09 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 高于母体 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的氧离子电导率。本文还研究了样品的燃料电池性能, 在 1000 °C 时氢气/氧气燃料电池的最大输出电流密度为 $280 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 最大输出功率密度为 $112 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

关键词: 氧离子导体; $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$; 固体氧化物燃料电池

中图分类号: O614.33 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2008)03-0422-05

Synthesis and Electrical Properties of Oxide-ion Conductor $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\alpha}$

KONG De-Hu¹ CAO Na-Ping¹ SUN Lin-Luan¹ ZHANG Feng² MA Gui-Lin^{*1}

(¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Suzhou University, Suzhou, Jiangsu 215123)

(²Analysis and Testing Center, Suzhou University, Suzhou, Jiangsu 215123)

Abstract: Oxide ionic conductor $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\alpha}$ was prepared by solid-state reaction method. The obtained ceramics were characterized by SEM and XRD. The ionic conduction of specimen was investigated by AC impedance spectra, oxygen concentration cell and electrochemical oxygen permeation (oxygen pumping) methods at the range of 600~1000 °C. In oxidizing atmospheres, the specimen was a pure oxide ionic conductor with a maximal oxide-ionic conductivity of $0.09 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 1000 °C, which is higher than that of parent $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Also, the H_2/O_2 fuel cell performances of $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\alpha}$ were studied, the maximal output of current density and power density were $280 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ and $112 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ at 1000 °C, respectively.

Key words: oxide ionic conductor; $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$; solid oxide fuel cell

0 引 言

一般而言, 作为固体氧化物燃料电池(SOFC)、氧传感器、氧泵等电化学装置的固体电解质的氧离子导体必须通过掺杂, 满足电中性条件而产生一定浓度的氧离子空位, 这是氧离子导电的必要条件。通常的氧离子导体有如下不同类型^[1,2]: 萤石型, 如: YSZ、掺杂 CeO_2 ; 烧绿石型, 如: 掺杂 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、掺杂 $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$; 钙钛矿型, 如: 掺杂 LaGaO_3 等。最近,

Lacorre 及其合作者报道了另一类具有新颖结构的氧离子导体 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ^[3], 其与上述氧离子导体的不同之处在于: 即使不掺杂低价金属阳离子, 其晶格内部本身也具有高浓度的本征氧空位, 在相同条件下, 它的氧离子电导率高出 YSZ 近半个数量级, 这引起了人们很大的兴趣^[2-4]。

众所周知, SOFC 是一种将化学能直接转化为电能的新型高效、洁净的发电装置, 热电联产的能量转化效率高达 80%以上, 被誉为 21 世纪的新型

收稿日期: 2007-11-06。收修改稿日期: 2008-01-03。

国家自然科学基金资助项目(No.20771079)。

* 通讯联系人。E-mail: 32uumagl@suda.edu.cn

第一作者: 孔德虎, 男, 26 岁, 硕士研究生; 研究方向: 功能无机材料。

绿色化学能源^[56]。而 SOFC 采用传统的 YSZ 作为电解质材料工作温度很高, 需在近 1000 °C 高温下才能得到较高的工作效率, 随之产生对密封材料、电极材料的要求苛刻、成本上升等一系列问题。因此, 开发中温 (500~800 °C) SOFC 已成为新型能源领域的重要的发展方向。新型氧离子导体 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的发现为开发中温 SOFC 带来了可能。但未掺杂的 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 在 580 °C 左右发生从高温立方相 ($\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$) 到低温单斜相 ($\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$) 的相变过程, 导致离子电导率下降近 2 个数量级^[1,2]。此外, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 中的 Mo^{6+} 离子在还原性气氛中或低氧分压下易被还原, 导致电子电导率的增加甚至晶体结构的解体, 从而大大限制了 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的实际应用^[4]。因此, 抑制其相变、提高其氧化还原稳定性和离子导电性能成为 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 材料的研究热点。

至今, 通过在 La^{3+} 位或 Mo^{6+} 位适当掺杂抑制 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 相变已进行了大量的研究。例如, 在 La^{3+} 位掺杂 K^{+} [7]、 Ba^{2+} [8~11]、 Ca^{2+} [10,12]、 Sr^{2+} [10]、 Nd^{3+} [13] 等低价或同价离子, 在 Mo^{6+} 位掺杂 W^{6+} [13]、 Cr^{6+} [1] 等离子均能有效地抑制相变, 从而能将较高电导率的高温立方相保持到室温。但对于 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 基陶瓷材料导电性的报道一般仅限于总电导率的测定与研究, 对于这一类陶瓷材料的燃料电池性能研究报道更是少见。本文采用固相反应法合成了 $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_9$ 。采用交流阻抗谱、氧浓差电池、氧泵等电化学方法研究了该陶瓷材料的氧离子导电特性, 以该陶瓷薄片为电解质, 多孔性铂为电极, 组成燃料电池, 研究了燃料电池的性能。

1 实验部分

1.1 样品的制备

称取所需化学计量比的 La_2O_3 (99.99%)、 MoO_3 (99.5%)、 BaO (99.5%) 在玛瑙研钵中以无水乙醇为介质进行湿式研磨 1 h 后烘干, 置于高温箱式程控电炉 (上海实验电炉厂) 中, 在空气中 800 °C 预烧 10 h。产物经星式球磨粉碎 2 h、烘干、过筛 (150 μm) 后, 在不锈钢模具中以 200 MPa 等静水压力压制成直径约为 20 mm、厚度约 2 mm 的圆形薄片, 在 1000 °C 下空气气氛中烧结 10 h。

1.2 物相与形貌分析

用 X 射线衍射仪 (日本理学 D/MAX-C 型) 测定烧结体的粉末样品的 XRD 图, 并与 PDF 卡标准图谱比较, 以确定其结晶相。X 射线源为 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda =$

0.154 05 nm), 以 Ni 为滤波片, 管电流为 40 mA, 管电压为 40 kV, 2θ 扫描范围为 20°~80°; 扫描速度为 2.00 °/min⁻¹, 步长为 0.0167°。用日立 S-4700 扫描电镜观测陶瓷样品的显微结构。

1.3 交流阻抗谱测试

将烧结体打磨成直径 16 mm、厚 0.8 mm 的薄片, 在薄片两面涂布铂浆, 干燥, 在其上覆盖铂网, 用铂线将其与测试仪器连接, 在空气中 900 °C 下处理 1 h。交流阻抗谱测试在 IM6eX (Zahner) 电化学工作站上进行, 扫描频率为 1 Hz~3 MHz。

1.4 氧浓差电池性能测试

以陶瓷样品为固体电解质、多孔性铂为电极, 组成如下的氧浓差电池:

$\text{O}_2\text{-Ar}[p_{\text{O}_2(\text{I})}], \text{Pt}|\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_9|\text{Pt}, \text{O}_2[p_{\text{O}_2(\text{II})}=100 \text{ kPa}]$,
 $p_{\text{O}_2(\text{II})}$, $p_{\text{O}_2(\text{I})}$ 为正、负极气室中的氧气分压, $p_{\text{O}_2(\text{II})} > p_{\text{O}_2(\text{I})}$ 。
 氧浓差电池电动势的理论值是假设样品为纯氧离子导体时根据 Nernst 方程

$$E_{\text{cell}} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{\text{O}_2(\text{II})}}{p_{\text{O}_2(\text{I})}}$$

计算得到。

1.5 燃料电池放电性能测试

以氢气 (含 3% 水蒸气) 为燃料气, 氧气为氧化剂, 组装成如下的燃料电池:

$\text{H}_2, \text{Pt}|\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_9|\text{Pt}, \text{O}_2$

电极和电池反应可表示如下:

阳极反应: $2\text{H}_2 + 2\text{O}^{2-} = 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$

阴极反应: $\text{O}_2 + 4\text{e}^- = 2\text{O}^{2-}$

电池反应: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$

燃料电池理论电动势

$$E_{\text{cell}} = \frac{RT}{4F} (\ln K - \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O(A)}}}{p_{\text{H}_2(\text{A})} \cdot p_{\text{O}_2(\text{C})})$$

式中 $p_{\text{H}_2\text{O(A)}}$ 和 $p_{\text{H}_2(\text{A})}$ 分别为阳极气室的水蒸气分压和氢气分压, $p_{\text{O}_2(\text{C})}$ 为阴极气室的氧气分压, K 是相应温度下的电池反应的平衡常数。

以上电化学测试的温度为 600~1000 °C。

2 结果与讨论

2.1 陶瓷样品的 XRD 分析

如前所述, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 存在高温相 ($\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$) 和低温相 ($\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$), 高温相的空间群为 $\text{P}2_13$, 具有立方晶结构和较高的对称性, 其 XRD 特征峰不发生分裂, 这和 $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 不同^[10]。由图 1 可见, 本研

究合成的 $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\alpha}$ 烧结体显示为 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的结晶相, 此外, 没有观察到其特征峰的分裂, 表明样品是纯的 $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 立方相。由此可见, 本研究掺杂 5mol% BaO 已完全抑制了相变, 将 $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的立方相稳定到了室温。

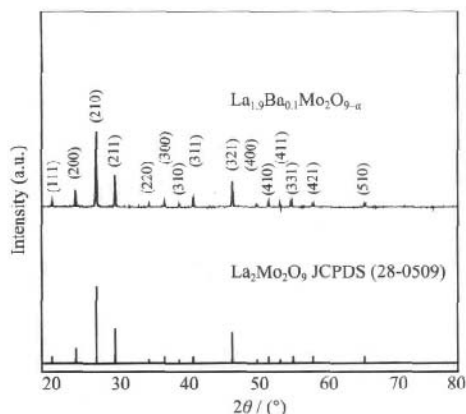


图 1 $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\alpha}$ 烧结体的室温粉末 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\alpha}$ ceramic powder at room temperature

2.2 陶瓷样品的 SEM 分析

图 2 为 $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\alpha}$ 烧结体的表面和断面扫描电镜照片。由图可见, 烧结体样品晶界清晰, 晶粒之间结合紧密, 没有气孔, 这与较高的相对密度(94%)测定结果相一致, 表明该陶瓷具有良好的烧结性能。

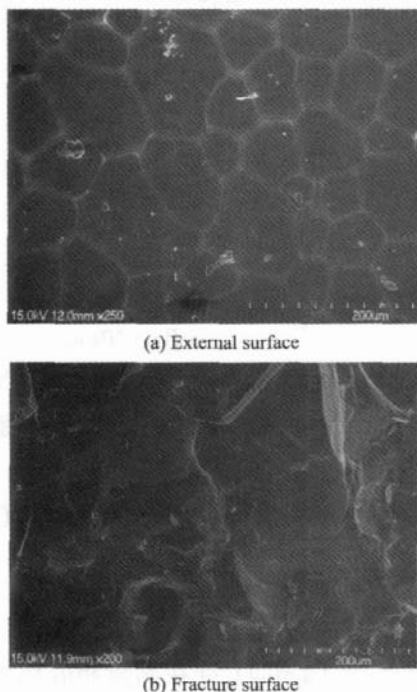


图 2 $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\alpha}$ 烧结体的扫描电镜显微照片
Fig.2 SEM images of (a) external and (b) fracture surfaces of $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\alpha}$ ceramics

2.3 陶瓷样品的电性能

2.3.1 交流阻抗谱

图 3 是陶瓷样品在不同温度下空气气氛中的交流阻抗谱。温度对晶界、电极阻抗有着显著的影响, 而对晶粒阻抗影响较小。在 600 °C 时, 阻抗谱图由 2 个半圆和 1 条弧线构成, 依次对应于晶粒、晶界、电极阻抗。当温度升高至 700 °C 左右时中频部分的半圆已变得较小且不明显, 低频部分的弧线也大大缩短, 表明晶界、电极与电解质之间的极化电阻已显著变小。当温度在 800 °C 以上时(图 3 中的插图), 中频部分的半圆几乎消失, 低频部分的弧线进一步缩短, 其原因可能是由于高温有利于离子扩散, 从而有利于晶界及电极极化电阻的降低。当温度升高至 1000 °C 时, 晶界电导半圆和电极极化弧线均几乎消失, 仅明显存在 1 个小半圆, 对应于高频部分的晶粒电阻。

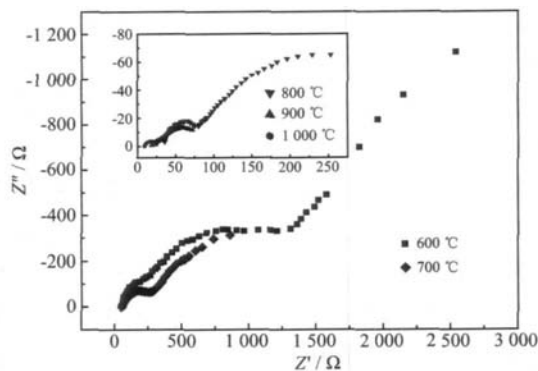


图 3 样品在不同温度下空气气氛中的交流阻抗谱

Fig.3 Impedance spectra of $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\alpha}$ at different temperatures in air atmosphere

2.3.2 电导率

图 4 是 $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\alpha}$ 样品在氧气、湿润空气及氩气气氛中的电导率随温度的变化。氩气气氛中的残存氧气分压采用 YSZ 氧传感器测定约为 20 Pa。由图可清楚地看到, 样品在这 3 种氧化性气氛中的电导率几乎相同, 且近似成直线关系, 这意味着样品在这 3 种气氛中的导电载流子是氧离子。在 600~1000 °C 的离子电导率高于 $0.01 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 最大值为 $0.09 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 远高于在相同条件下测得的母体 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的离子电导率(1000 °C 时, $0.03 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ [14])。由图 4 求得样品的离子导电活化能为 $53 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。 $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\alpha}$ 样品离子电导率高于母体离子电导率的原因主要在于氧空位浓度的不同。根据计算, 因掺杂 5mol% Ba^{2+} 离子而产生的氧空位 $\alpha=0.05 \text{ mol}$, 但此处的 α 并不包括 $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\alpha}$ 晶体中的

本征氧空位, 对于 1 mol $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\alpha}$ 来说, 所含有的本征氧空位为 1 mol^[4], 存在的氧空位总数为 1.05 mol, 氧空位和氧原子总数为 10 mol, 故该样品的氧空位浓度为 10.5mol%, 高于母体 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的氧空位浓度(10mol%)。虽然实际存在于样品中的氧空位浓度会因气氛、温度等条件的变化有所波动, 但在相同条件下 $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\alpha}$ 的氧空位浓度应该高于母体的氧空位浓度, 从而导致 $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\alpha}$ 离子电导率的提高。

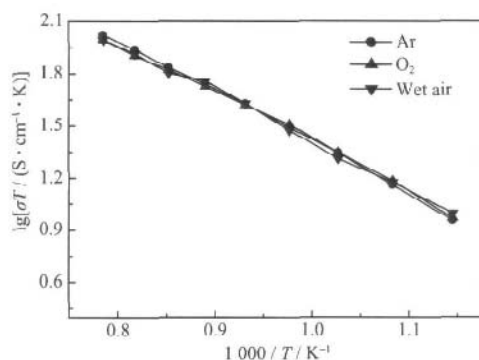


图4 $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\alpha}$ 样品在不同气氛下的电导率

Fig.4 Arrhenius plots of conductivity for $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\alpha}$ in various atmospheres

2.3.3 离子迁移数

采用氧浓差电池方法^[15]测定了陶瓷样品在氧气气氛中的离子迁移数 $t_{\text{O}^{2-}}$ 。氧浓差电池的电动势表示在图 5 中。图中的 $\square$ 、 ∇ 、 $\triangle$ 、 $\bullet$ 和 $\blacksquare$ 符号分别表示在 600, 700, 800, 900 和 1000 °C 下的氧浓差电池电动势的实测值 E_{ds} , 虚线表示与实验温度对应的电动

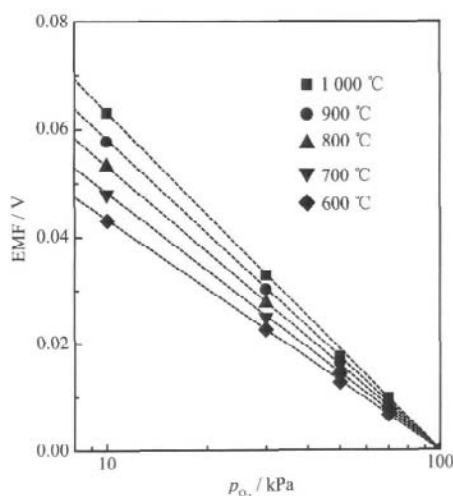


图5 氧浓差电池 $\text{O}_2\text{-Ar, Pt|La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\alpha}\text{|Pt,O}_2$ 的电动势图

Fig.5 EMF of the oxygen concentration cell: $\text{O}_2\text{-Ar, Pt|La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\alpha}\text{|Pt,O}_2$

势的理论值 E_{cal} 。由图 5 可见, 氧浓差电池电动势的实测值与理论值吻合得非常好。由实测值与理论值所对应的直线斜率之比, 可求得样品在各温度下的离子迁移数 $t_{\text{O}^{2-}} = E_{\text{ds}} / E_{\text{cal}}$ 近似为 1, 表明在实验温度范围和氧化性气氛中, 样品是一个纯的离子导体。

2.3.4 氧离子导电特性

本研究采用氧浓差电池放电^[16]及氧的电化学透过(氧泵)^[16,17]方法证实了该样品在氧化性气氛中的氧离子导电特性。实验结果分别表示在图 6 和图 7 中。

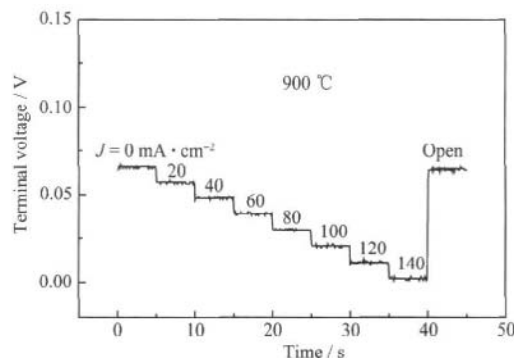


图6 氧浓差电池放电曲线图

Fig.6 Discharge curve of the oxygen concentration cell: $\text{O}_2\text{-Ar}[p_{\text{O}_2(\text{l})}=10 \text{ kPa}], \text{Pt|La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\alpha}\text{|Pt,O}_2$ [$p_{\text{O}_2(\text{h})}=100 \text{ kPa}$]

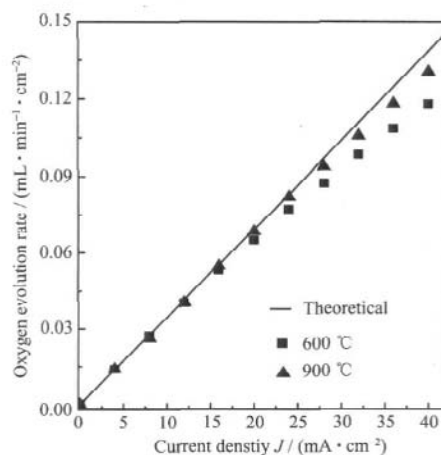


图7 氧的电化学透过速率

Fig.7 Electrochemical permeability rate of O_2

由图 6 可见, 当氧浓差电池在一定电流密度下放电时, 其放电曲线产生稳定的平台, 这表明在电解质中必定有稳定的载流子在传递电荷, 有可能是 La^{3+} 、 Ba^{2+} 、 Mo^{6+} 、 O^{2-} 中的 1 种或几种, 但不可能是电子, 因为如果是电子就不会显示如图所示的端电压, 换言之, 就不会出现图中稳定的放电平台。而从正、负极气室中也无连续的 La^{3+} 、 Ba^{2+} 、 Mo^{6+} 离子供应源, 所以样品的载流子不可能是 La^{3+} 、 Ba^{2+} 、 Mo^{6+} 离子

而只能是 O^{2-} 离子。

图 7 是氧的电化学透过实验结果。图中虚线表示由法拉第定律求得的氧的电化学透过的理论值, 是假设样品为纯氧离子导体计算得到, 实点代表实测值。由图可知, 在不同温度及较低电流密度下, 实测值和理论值实测合得较好, 这就进一步证实了 $La_{0.9}Ba_{0.1}Mo_2O_{9-\alpha}$ 样品在氧化性气氛中是纯氧离子导体。换言之, 图 4 所示的电导率是氧离子电导率。如图 7 所示, 在较高电流密度下, 实测值要稍低于理论值, 且随电流密度增大这种偏差更加明显。这是因为随着所加电流密度的增大, 电极极化增大, 电子导电性也增大的缘故。

2.3.5 陶瓷样品的燃料电池性能

本文测试了以 $La_{0.9}Ba_{0.1}Mo_2O_{9-\alpha}$ 为电解质的氢气/氧气燃料电池的电流-电压, 电流-功率的关系曲线, 实验结果表示在图 8 中。图中 E、J 和 P 分别为端电压, 电流密度和功率密度。600、800 和 1000 °C 下的端电压分别为 1.01、0.92 和 0.85 V, 根据 Nernst 方程计算得到相应温度下的氢气/氧气燃料电池的理论电动势分别为: 1.14、1.10 和 1.07 V, 进一步计算得到相应温度下的离子迁移数分别为: 0.89、0.84 和 0.79, 可见该样品在氢气/氧气燃料电池条件下存在一定程度的电子电导。这是由于样品在与氢气接触时部分高价钼 $Md(VI)$ 被还原为低价钼而产生的。该燃料电池在 600、800 和 1000 °C 下的最大功率输出密度分别为 21、67 和 112 $mW \cdot cm^{-2}$ 。由此可见, 该陶瓷在还原性气氛中一定程度电子电导的存在是造成其燃料电池性能较低的重要原因, 只有当化学稳定性充分提高后, 此类物质才能在燃料电池中得到实际应用。

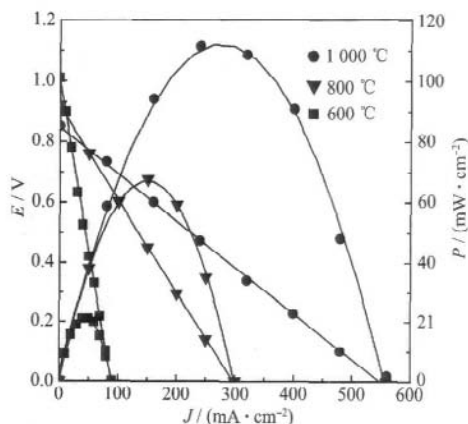


图 8 氢气/氧气燃料电池电流-电压、电流-功率关系

Fig.8 J - V and J - P characteristics of H_2/O_2 fuel cell at 600-1000 °C

3 结 论

高温固相反应法制得的 $La_{0.9}Ba_{0.1}Mo_2O_{9-\alpha}$ 陶瓷样品在氧化性气氛中是纯的氧离子导体, 1000 °C 时的氧离子电导率达到 $0.09 S \cdot cm^{-1}$ 。样品的氢气/氧气燃料电池在 800 和 1000 °C 下的最大功率输出密度分别为 67 和 112 $mW \cdot cm^{-2}$ 。但该样品在燃料电池条件下存在明显的电子电导, 是由部分高价钼 $Md(VI)$ 被氢气还原为低价钼产生的, 只有当还原性气氛中的化学稳定性充分提高后, 此类物质才能在燃料电池中得到实际应用。

参考文献:

- [1] Lacorre P, Goutenoire F, Bohnke O. *Nature*, 2000,404:856~858
- [2] XIA Tian(夏天), LI Jia-Yan(李佳艳), LUO Xin(骆欣), et al. *Chinese Journal of Chemistry*(Zhongguo Huaxue), 2005, 23:703~708
- [3] Goutenoire F, Isnard O, Retoux R, et al. *Chem. Mater.*, 2000, 12:2575~2580
- [4] FANG Qian-Feng(方先锋), WANG Xian-Ping(王先平), CHENG Zhi-Jun(程帜军), et al. *Chinese J. Inorg. Mater.* (Wuji Cailiao Xuebao), 2006,21:1~11
- [5] Steele B C H, Heinzel A. *Nature*, 2001,414:345~352
- [6] Minh N Q. *Solid State Ionics*, 2004,174:271~277
- [7] Marrero-Lopez D, Canales-Vazquez J, Ruiz-Morales J C. *Electrochim. Acta*, 2005,50:4385~4395
- [8] He T M, Huang Y L, He Q, et al. *J. Alloys Compd.*, 2005, 388:145~152
- [9] Goutenoire F, Isnard O, Suard E, et al. *J. Mater. Chem.*, 2001, 11:119~124
- [10] Subasri R, Matusch D, Nafie H, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2004,24:129~137
- [11] Basu S, Sujatha Devi P, Maiti H S. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 85:3486~3488
- [12] Wang X P, Fang Q F. *Solid State Ionics*, 2002,146:185~193
- [13] Georges S, Goutenoire F, Altortor F, et al. *Solid State Ionics*, 2003,161:231~241
- [14] XU Rui(许睿), PAN Bo(潘博), ZHANG Feng(张峰), et al. *Acta Chimica Sinica* (Huaxue Xuebao), 2006,64:2442~2446
- [15] ZHU Jian-Li(朱剑莉), LIU Rong-Mei(刘荣梅), KANG Xin-Hua(康新华), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (Wuji Huaxue Xuebao), 2006,22:331~335
- [16] MA Gui-Lin, Shimura T, Iwahara H. *Solid State Ionics*, 1999, 120:51~60
- [17] MA Gui-Lin(马桂林), QIU Li-Gan(仇立干). *Chinese J. Inorg. Chem.* (Wuji Huaxue Xuebao), 2000,16:978~982