

MoO₃ 和 SiO₂ 掺杂对 Ce_{0.8}Nd_{0.2}O_{1.9} 固体电解质结构和导电性能的影响

赵桂春¹ 周德凤^{*1} 杨 梅¹ 夏燕杰² 孟 健^{*2}

(¹ 长春工业大学化学与生命科学学院, 长春 130012)

(² 中国科学院长春应用化学研究所, 稀土资源利用国家重点实验室, 长春 130022)

摘要: 采用溶胶-凝胶法合成高纯(<50 mg·kg⁻¹ SiO₂) Ce_{0.8}Nd_{0.2}O_{1.9}(NDC)和 SiO₂ 含量为 500 mg·kg⁻¹ 的 Ce_{0.8}Nd_{0.2}O_{1.9}(NDCSi)体系, 将 1mol% MoO₃ 分别加入到 NDC 和 NDCSi 体系, 比较研究 MoO₃ 掺杂对体系微观结构和电性能的影响。通过 X 射线衍射(XRD)和场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)对材料进行表征, 交流阻抗(AC)分析仪测试材料的电阻。结果表明: MoO₃ 和 SiO₂ 的加入均没有破坏体系的立方萤石结构; MoO₃ 掺杂能提高 NDC 和 NDCSi 陶瓷材料的致密度, 提高其晶界电导率和总电导率; MoO₃ 掺入 NDC 体系具有烧结助剂的作用, 掺入 NDCSi 体系既具有烧结助剂的作用, 又具有晶界改善剂的作用。

关键词: MoO₃ 掺杂; 烧结助剂; 晶界改善剂; 电导率

中图分类号: O614.33 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2011)05-0860-05

Effects of MoO₃ and SiO₂-dopant on Sintering and Electrical Properties of Ce_{0.8}Nd_{0.2}O_{1.9} Solid Electrolytes

ZHAO Gui-Chun¹ ZHOU De-Feng^{*1} YANG Mei¹ XIA Yan-Jie² MENG Jian^{*2}

(¹School of Chemistry and Life Science, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China)

(²State Key Laboratory of Rare Earth Resource Utilization, Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract: The Ce_{0.8}Nd_{0.2}O_{1.9} (NDC) (<50 mg·kg⁻¹ SiO₂) and 500 mg·kg⁻¹ SiO₂ of Ce_{0.8}Nd_{0.2}O_{1.9} (NDCSi) with and without 1mol% MoO₃ systems were prepared by the so-gel method. The characterizations of samples were investigated by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), and AC impedance spectroscopy. The XRD results showed that these materials were single phases with a cubic fluorite-type structure. The addition of MoO₃ improved the densification for NDC and NDCSi. The grain boundary and total conductivity of NDC and NDCSi with 1mol% MoO₃ systems increased. Therefore, MoO₃ should be considered to be not only an effective sintering aid, but also a new scavenger of the grain boundary for NDCSi.

Key words: MoO₃-doping; sintering aids; scavenger; electrical conductivity

掺杂的 CeO₂ 基多晶电解质材料因在中温条件下(500~700 °C)具有比氧化钇稳定氧化锆(YSZ)更高的氧离子电导率而成为最有希望的 IT-SOFCs (intermediate temperature-solid oxide fuel cells) 电解质材料^[1-2]。CeO₂ 基陶瓷材料在 1 500 °C 以下烧结时致密度难以达到 95% 以上^[3]。改善 CeO₂ 基陶瓷材料

的烧结性能可以通过减小烧结粉体的颗粒尺寸^[4]和掺杂烧结助剂^[5-12]两种有效方法来实现。如在 Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ} 体系中加入 0.5at% 的 Fe₂O₃^[5], 1 300 °C 烧结 5 h 致密度可达 95% 以上, 相同条件下未掺杂 Fe₂O₃ 的 Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ} 致密度仅为 82%; 在 CeO₂ 中加入 0.25at% 的 CoO^[7], 1 300 °C 烧结 2 h 致密度可达

收稿日期: 2010-12-27。收修改稿日期: 2011-01-26。

国家自然科学基金(No.20871023, 20671088); 吉林省科技发展计划(No.20070510, 20101549)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: defengzhou65@126.com

99%以上,而纯的CeO₂经1525℃时烧结2h致密度仅为96%;郭强强等^[12]在Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}体系添加1.5mol% Li₂O作为烧结助剂,1450℃烧结试样的相对密度达到98%,与传统固相反应1600℃烧结的Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}相当,同时掺杂Li₂O后Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}的平均晶粒尺寸仅为5 μm,较纯Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}(10 μm)明显细化且有良好的机械强度。研究CeO₂掺杂过渡金属氧化物(TMOS)烧结机制表明^[11,13]:在烧结的初始阶段,TMOS可以扩散到基体CeO₂颗粒表面,形成有合适粘度的液相,此液相与晶粒表面有互溶作用,增加液相与晶粒的浸润性。在表面张力的作用下,颗粒间位置重排并接触,界面(晶界)滑移加快,气孔率下降,促使材料致密化。

影响多晶电解质晶界导电性的主要因素是“晶界效应”,晶界效应主要包括“空间电荷层”和“阻化硅酸膜”^[14]。在较高纯度(<50 mg·kg⁻¹ SiO₂)体系中,空间电荷层对材料晶界电导的影响比阻化硅酸膜大;在纯度较低的体系中,阻化硅酸膜的影响比较大^[14]。阻化硅酸膜与所含杂质SiO₂有关,SiO₂是陶瓷工艺中一种最普遍存在的基本杂质,可以在高温烧结过程中通过高温炉或测试仪器使用的硅油脂引入到材料中^[15]。烧结过程中SiO₂通常偏聚到晶界处,阻塞晶界的移动或扩散,晶界电阻增大,电导率降低。因此,添加适宜的晶界改善剂降低杂质SiO₂引起的晶界电阻,进而提高电导率成为近年来研究的重点。如在CeO₂基电解质中添加MgO^[16,17]、CaO^[18]、BaO^[19]、Fe₂O₃^[20-22]、Al₂O₃^[23-25]、均能较好地改善杂质SiO₂的有害影响,提高其晶界电导率;在非纯Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ}(~200 mg·kg⁻¹ SiO₂)体系中加入0.5at% Fe₂O₃^[20]可以使晶界电导率提高约227%。Zhang等^[21]认为Fe₂O₃对SiO₂的改善机制可能是SiO₂扩散到Fe₂O₃粒子的表面,或是由于Fe₂O₃的溶解改变了SiO₂的粘性和润湿性质。因此,Fe₂O₃掺入CeO₂基电解质中具有烧结助剂和晶界改善剂的作用。

本课题组将少量的过渡金属氧化物MoO₃加入到Nd掺杂CeO₂(NDC)体系中,证实少量MoO₃的加入对NDC体系具有烧结助剂的作用^[26-29]。为深入探讨MoO₃对陶瓷材料中的SiO₂杂质是否具有清除或改善的作用,本文采用溶胶-凝胶法合成高纯(SiO₂<50 mg·kg⁻¹)的Ce_{0.8}Nd_{0.2}O_{1.9}(NDC)和SiO₂杂质含量为500 mg·kg⁻¹的Ce_{0.8}Nd_{0.2}O_{1.9}(NDCSi)电解质,在NDC和NDCSi体系中加入1mol% MoO₃(简记为NDC+1MoO₃,NDCSi+1MoO₃),比较研究MoO₃的加入对高

纯和非纯NDC体系微观结构与导电性能的影响。

1 实验部分

1.1 材料的制备

以分析纯的Ce(NO₃)₃·6H₂O、Nd₂O₃和(NH₄)₆Mo₇O₂₄·6H₂O(上海国药集团化学试剂有限公司)为原料,按化学计量比Ce_{0.8}Nd_{0.2}O_{1.9}(NDC)和(Ce_{0.8}Nd_{0.2}O_{1.9})_{0.99}(MoO₃)_{0.01}(NDC+1MoO₃)精确称量以上原料,Nd₂O₃用硝酸溶解后加入反应体系中,然后加入金属离子物质的量1.5倍的柠檬酸和少量的聚乙二醇(PEG)20000,剧烈搅拌2~3h形成透明溶胶后转移到陶瓷蒸发皿中,60~70℃水浴蒸发12h得凝胶,550℃预烧除去残留有机物。然后将上述粉体在玛瑙研钵中研磨1h,所得粉体经电感耦合等离子体(ICP)测量其中杂质SiO₂的含量约为37 mg·kg⁻¹(<50 mg·kg⁻¹),属于高纯体系^[14]。用30 mL无水乙醇将一定量的正硅酸乙酯(SiO₂含量为463 mg·kg⁻¹)加入上述NDC和NDC+1MoO₃粉体中(分别记为NDCSi和NDCSi+1MoO₃),于磁力搅拌器上搅拌至无水乙醇全部挥发,最终所得粉体再次研磨后于10 MPa下压成直径约13 mm、厚度约1.3 mm的圆片,于程序控制高温炉中1300℃烧结24h后自然冷却至室温。样品的密度用比重瓶(阿基米德原理)进行测量。上述样片经抛光清洗后在两面涂上银胶,经550℃加热30 min制成银电极用于导电性能测试。

1.2 材料的结构表征与电性能测试

采用日本理学D/Max-II B型X-射线衍射仪测定样品的XRD图,Cu Kα₁为射线(λ=0.15405 nm),工作电压40 kV,工作电流20 mA,扫描速度为3°·min⁻¹;采用FEI-Philips XL-30场发射扫描电子显微镜(Field Emission Scanning Electron Microscopy, FE-SEM)观测样品形貌;利用英国Solartron公司SI1287电化学接口和SI1255频响分析仪,测定样品在800~300℃降温程序下的阻抗谱(温度间隔50℃),频率范围0.1 Hz~1 MHz,交流微扰电压10 mV,温度由UGB2805型温度自动控制仪控制。利用Autolab Software 4.9阻抗谱分析软件,分析待测样品的电阻(R),根据样品厚度(D)和表面积(S)计算电导率,公式为:σ=D/(R·S)。

2 结果与讨论

2.1 XRD分析

图1是样品1300℃烧结24h的XRD图。由

图可知,所有样品仅出现 8 条萤石结构的立方衍射峰,没有观察到其它结构的杂相峰,说明 MoO_3 和 SiO_2 的加入没有破坏材料的立方萤石结构。 $\text{NDC}+1\text{MoO}_3$ 和 NDCSi 的衍射峰与 NDC 相比都向高角度方向迁移,由 CELL 程序计算 $\text{NDC}+1\text{MoO}_3$ ($a=0.54419\text{ nm}$) 和 NDCSi ($a=0.54410\text{ nm}$) 的晶胞参数略小于 NDC ($a=0.54445\text{ nm}$) 的晶胞参数,可能是因为 Mo^{6+} (0.062 nm) 和 Si^{4+} (0.04 nm) 离子半径小于 Ce^{4+} (0.097 nm) 的离子半径, Mo^{6+} 或 Si^{4+} 离子进入 CeO_2 晶格致使晶胞参数减小; $\text{NDCSi}+1\text{MoO}_3$ 与 $\text{NDC}+1\text{MoO}_3$ 和 NDCSi 相比, $\text{NDCSi}+1\text{MoO}_3$ ($a=0.54439\text{ nm}$) 晶胞参数略有增大,衍射峰向低角度方向略有迁移,

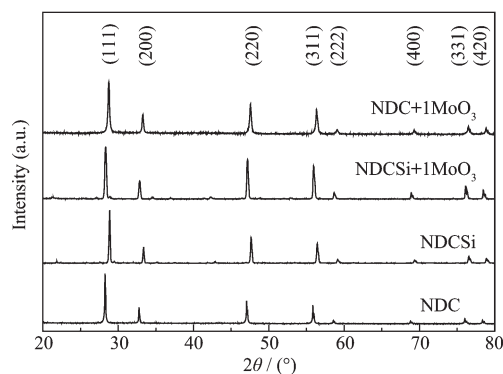


图 1 样品在 $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of samples sintered at $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$

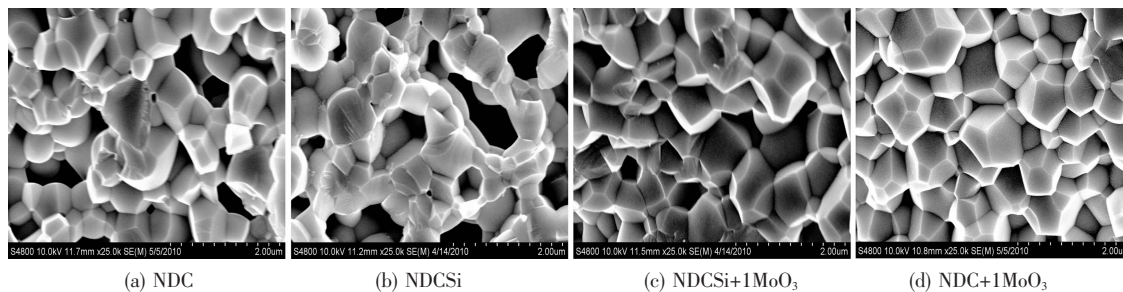


图 2 样品于 $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结的场发射扫描电镜图

Fig.2 FE-SEM images of samples sintered at $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$

表 1 经 $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结样品的致密度(RD)、测试温度 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时电阻和电导率数据

Table 1 Relative density (RD) characteristics of samples sintered at $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$, resistances and electrical conductivities measured at $400\text{ }^{\circ}\text{C}$

Samples	Relative density / %	R / Ω		$\sigma / (\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1})$	
		R_{gb}	R_{t}	σ_{gb}	σ_{t}
NDC	92.0 ± 0.01	267.2	493.1	0.720	0.390
NDCSi	74.7 ± 0.01	1285.8	1549.1	0.187	0.155
NDCSi+1MoO ₃	90.5 ± 0.01	280.0	433.9	0.543	0.350
NDC+1MoO ₃	97.8 ± 0.01	55.5	248.0	4.283	0.958

2.3 交流阻抗谱图分析

图 3 为样品于 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 空气中测试所得交流阻

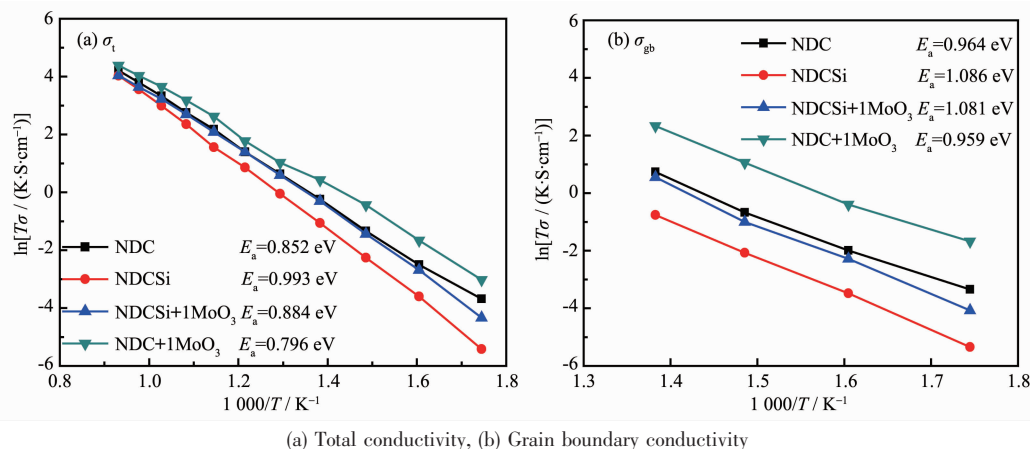
可能是因为 Mo^{6+} 或 Si^{4+} 离子在进入 NDC 晶格的同时,可能还有部分 Mo^{6+} 或 Si^{4+} 离子进入 NDC 的晶胞间隙内,导致 $\text{NDCSi}+1\text{MoO}_3$ 的晶胞参数略有增大^[26]。

2.2 样品的微观形貌分析

图 2 是样品的场发射扫描电镜图。比较图 2a 和图 2b 可知, NDCSi 样品有很多的开孔存在,晶粒之间结合不紧密。 NDCSi 的致密度仅为 74.7% (表 1), 低于 NDC 的致密度 92.0% , 在 NDCSi 体系中加入 MoO_3 后, 材料 $\text{NDCSi}+1\text{MoO}_3$ 的致密度达到 90.5% , 且晶粒有所长大(图 2c), 与图 2a 的 NDC 样品相比, $\text{NDC}+1\text{MoO}_3$ 样品(图 2d)具有相对较大的晶粒尺寸, 且晶粒之间结合比较紧密, 致密度可达到 97.8% , 高于纯 NDC 体系的致密度(92.0%)。由此说明, 在 NDC 和 NDCSi 体系中加入 MoO_3 可以促进晶粒生长和提高材料的致密度。这是由于 MoO_3 的熔点($795\text{ }^{\circ}\text{C}$)较低, 烧结过程中 MoO_3 在晶粒边缘形成液相, 此液相薄层与晶粒浸润性增加, 在表面张力的作用下, 晶粒间位置重排并接触, 界面(晶界)滑移加快, 提高烧结速度, 促使材料致密化而使其致密度增加。该实验结果与 Zhang 等^[11]在 CeO_2 中掺杂过渡金属氧化物(TMOS)烧结过程中提出的粘滞流机制结论一致。因此, MoO_3 掺入高纯和非纯的 NDC 体系中都具有烧结助剂的作用。

抗谱图及等效电路图。阻抗平面上的 1 个半圆或弧在等效电路中对 1 个并联的 RC 网络^[30]。由于阻

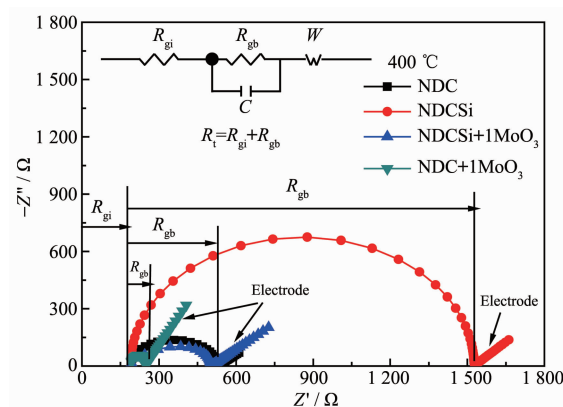
抗谱中晶粒容抗很小,没有出现晶粒容抗对应的半圆,而是以半圆的起点与实轴的交点即晶粒电阻 R_{gi} 代表第1个半圆,半圆低频端与实轴的交点坐标即为总电阻 $R_t(R_t=R_{gi}+R_{gb}, R_{gb}$ 为晶界电阻),一段射线对应的是电极/电解质界面导电过程。由图3和测试温度 400 °C 时各样品的电阻值(表1所示)可知, NDCSi 具有最大的晶界电阻(1 285.8 Ω) 和总电阻(1 549.1 Ω),高于纯 NDC 的晶界电阻(267.2 Ω)和总电阻(493.1 Ω)。这是因为杂质 SiO₂ 在烧结过程作为非导电相在晶粒间(晶界)富集,阻碍了氧空位的传输,从而导致其晶界电阻和总电阻值都增大。本研究中 SiO₂ 的总含量是 500 mg·kg⁻¹, 不会在晶界处形成连续的阻化硅酸薄膜^[21],但 SiO₂ 杂质的存在减小了“干净的晶粒-晶粒”接触的区域^[21],阻碍了穿过晶界的离子流, SiO₂ 杂质仍然是晶界效应的主要因素^[31]。NDCSi+1MoO₃ 样品的晶界电阻(280.0 Ω)小于 NDCSi 的晶界电阻(1 285.8 Ω)可能是因为低熔点的 MoO₃ 发生粘滞流作用使 MoO₃ 和 SiO₂ 杂质相在晶界处很好的接触,改变了 SiO₂ 杂质相的粘度和润湿性质,增大了“干净的晶粒-晶粒”接触的区域,从而减小了氧空位在晶界内的传输阻力,因此具有较小的晶界电阻和总电阻。MoO₃ 在 NDCSi 中的作用与 Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-δ} 体系中 Fe₂O₃ 对 SiO₂ 杂质的作用相同^[21]。由此可得, MoO₃ 对非纯体系的 SiO₂ 杂质具有一定的清除或改善作用。掺杂 MoO₃ 的高纯 NDC 体系具有最小的晶界电阻(55.5 Ω)和总电阻(248.0 Ω),是因为 MoO₃ 发生粘滞流作用促进了材料致密化、使晶粒与晶粒之间连接的更加紧密,晶界电阻减少,由于中低温材料中晶界电阻对总电阻起主导作用,所以总电阻也会减少。



(a) Total conductivity, (b) Grain boundary conductivity

图4 经 1 300 °C 烧结样品的阿伦尼乌斯曲线

Fig.4 Arrhenius plots of samples sintered at 1 300 °C



R_{gi} : grain resistance; R_{gb} : grain boundary resistance; W : Warburg resistance; C : capacitance

图3 在 400 °C 空气中测试样品的交流阻抗谱图和模拟等效电路图

Fig.3 Equivalent circuit and complex impedance spectra of specimens measured at 400 °C in air

2.4 电性能分析

图4为样品的总电导率、晶界电导率与温度关系,通过斜率拟合得电导激活能标示于图上。测试温度 400 °C 时各样品的总电导率和晶界电导率数值列于表1。分析比较图4a和图4b曲线可知, NDC+1MoO₃ 样品具有最高的总电导率/晶界电导率和最低的电导激活能(如图4所示), NDCSi 样品具有最低的总电导率/晶界电导率和最高的电导激活能, NDCSi 样品掺杂 MoO₃ 后其总电导率/晶界电导率提高至与 NDC 相近。NDC+1MoO₃ 样品的电导率高于 NDC, 是因为低熔点的 MoO₃ 发生粘滞流作用促使晶粒长大和致密度增加,晶粒与晶粒之间连接的更加紧密,相应的阻碍氧空位传输的晶界区域减少,晶界电阻降低,所以晶界电导率增加,在中低温

时材料的晶界电导率对总电导率起主要作用^[21],所以总电导率亦提高。NDCSi+1 MoO₃ 的电导率高于 NDCSi, 可能是因为 MoO₃ 的粘滞流作用使得 MoO₃ 和 SiO₂ 杂质相在晶界处很好的接触,改变了 SiO₂ 杂质相的粘度和润湿性质,达到清除或降低陶瓷材料晶界处 SiO₂ 杂质的作用,致使晶界大部分甚至全部区域形成一个通畅的通道,减小了氧空位在晶界内的传输阻力,提高了体系的晶界电导率和总电导率。另外,由表 1 在 400 °C 测得电导率的数据可知,NDC 样品的总电导率和晶界电导率分别是 0.392 mS·cm⁻¹ 和 0.72 mS·cm⁻¹, 掺入 1mol% MoO₃ 样品 NDC+1MoO₃ 的总电导率和晶界电导率提高至 0.958 mS·cm⁻¹ 和 4.283 mS·cm⁻¹, 分别提高 1.46 倍和 4.95 倍; NDCSi 样品的总电导率和晶界电导率分别为 0.155 mS·cm⁻¹ 和 0.187 mS·cm⁻¹, 掺入 1mol% MoO₃ 样品 NDCSi+1MoO₃ 的总电导率和晶界电导率提高至 0.35 mS·cm⁻¹ 和 0.543 mS·cm⁻¹, 分别提高 1.26 倍和 1.90 倍。由此说明,1mol% MoO₃ 掺入到 NDC 体系起到了烧结助剂的作用;1mol% MoO₃ 掺入到 NDCSi 体系既起到了烧结助剂的作用,又对晶界杂质具有改善的作用,其中烧结助剂的作用略大。

参考文献:

- [1] Kwang H C, Yong G C, Min W P, et al. *J. Alloys Compd.*, **2008**,**463**:484-487
- [2] Anja B H, Joshua L H, Harry L T. *Acta Mater.*, **2008**,**56**:177-187
- [3] Panhans M A, Blumenthal R N. *Solid State Ionics*, **1993**,**60** (4):279-298
- [4] Zhang X G, Decès-Petit C, Yick S, et al. *J. Power Sources*, **2006**,**162**:480-485
- [5] Zhang T S, Ma J, Kong L B, et al. *Solid State Ionics*, **2004**, **167**:203-207
- [6] Zajac W, Suescun L, Swierczek K, et al. *J. Power Sources*, **2009**,**194**:2-9
- [7] Zhang T S, Hing P, Huang H T, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2002**,**22**:27-34
- [8] Pérez-Coll D, Núñez P, Abrantes J C C, et al. *Solid State Ionics*, **2005**,**176**:2799-2805
- [9] ZHANG Zhi-Juan(张志娟), LAO Ling-Er(劳令耳), CHEN Ping(陈平), et al. *J. Mater. Sci. Eng. (Cailiao Kexue Yu Gongcheng)*, **2007**,**25**(2):280-283
- [10] Zhang T S, Hing P, Huang H T, et al. *J. Mater. Lett.*, **2002**, **57**:507-512
- [11] Zhang T S, Hing P, Huang H T, et al. *J. Mater. Sci.*, **2002**, **37**:997-1003
- [12] GUO Qiang-Qiang(郭强强), DAI Lei(戴磊), WU Ying-Lin(吴印林), et al. *Funct. Mater. (Gongneng Cailiao)*, **2009**,**40** (1):101-106
- [13] Kleinlogel C, Gauckler L J. *J. Electroceram.*, **2000**,**5**(3):231-243
- [14] Guo X, Sigle W, Maier J. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2003**,**86**(1): 77-87
- [15] Steele B C H. *Solid State Ionics*, **2000**,**129**:95-110
- [16] NING De-Zheng(宁德争), ZHOU De-Feng(周德凤), XIA Yan-Jie(夏艳杰), et al. *J. Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(5):1202-1206
- [17] Yoon H C, Pyeong-Seok C, Graeme A, et al. *Acta Mater.*, **2007**,**55**:4807-4815
- [18] Pyeong S C, Sung B L, Yoon H C, et al. *J. Power Sources*, **2008**,**183**:518-523
- [19] Seung Y P, Pyeong-Seok C, Sung B L, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2009**,**156**(8):B891-B896
- [20] Zhang T S, Ma J, Leng Y J, et al. *Solid State Ionics*, **2004**, **168**:187-195
- [21] Zhang T S, Ma J, Chan S H, et al. *Solid State Ionics*, **2005**, **176**:377-384
- [22] Dong Q, Du Z H, Zhang T S, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2009**,**34**:7903-7909
- [23] Hee J P, Gyeong M C, Park H J, et al. *Solid State Ionics*, **2008**,**178**:1746-1755
- [24] XU Hong-Mei(徐红梅), YAN Hong-Ge(严红革), CHEN Zhen-Hua(陈振华). *Powder Metallurgy Technol. (Fenmo Yejin Jishu)*, **2008**,**26**(6):443-447
- [25] Lee J H, Mori T, Li J G. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**,**147**: 2822-2829
- [26] ZHOU De-Feng(周德凤), XIA Yan-Jie(夏燕杰), LIANG Peng(梁鹏). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(2):324-328
- [27] Zhu J X, Zhou D F, Ye J F, et al. *J. Power Sources*, **2007**, **174**:114-123
- [28] XIA Yan-Jie(夏燕杰), ZHOU De-Feng(周德凤), MENG Jian(孟健). *J. Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(7):1415-1420
- [29] ZHOU De-Feng(周德凤), ZHU Jian-Xin(朱建新), XIA Yan-Jie(夏燕杰), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**:1-5
- [30] SHI Mei-Lun(史美伦). *AC Impedance Spectroscopy Principles and Applications*(交流阻抗谱原理及应用). Beijing: National Defence Industry Press, **2001**:265
- [31] Zhang T S, Ma J, Luo L H, et al. *J. Alloys Compd.*, **2006**, **422**:46-52