

CA 配合法制备 β - Al_2O_3 固体电解质

朱承飞* 薛金花 王 李

(南京工业大学材料科学与工程学院, 南京 210009)

摘要: 采用柠檬酸(CA)做还原剂,硝酸盐做氧化剂,利用溶胶凝胶-低温燃烧合成工艺制备了 β - Al_2O_3 前驱粉料,并利用热分析(TG/DSC)、红外吸收光谱分析(FTIR)、X 射线衍射分析(XRD)、扫描电镜(SEM)和交流阻抗谱(EIS)等测试技术对 β - Al_2O_3 的合成工艺进行了详细的研究。结果表明:该法合成 β - Al_2O_3 前驱粉料的温度为 1 150 $^{\circ}\text{C}$,比固相反应法低了 150 $^{\circ}\text{C}$,平均粒径约为 38 nm,具有较好的成型和烧结性能。将素坯在 1 630 $^{\circ}\text{C}$ 保温烧结,得到的烧结体相对密度为 96% 以上,350 $^{\circ}\text{C}$ 时的电导率为 0.061 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

关键词: 钠硫电池; 溶胶凝胶-低温燃烧; CA; β - Al_2O_3

中图分类号: TM911

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)12-2377-06

Synthesis of β - Al_2O_3 Solid Electrolytes by the CA Complexing Sol-Gel Method

ZHU Cheng-Fei* XUE Jin-Hua WANG Li

(College of Materials Science & Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: β - Al_2O_3 precursor powders were synthesized by the CA complexing sol-gel method at lower temperatures using metal nitrate and CA as raw materials. The thermal decomposition mechanism of the gel and the formation process of β - Al_2O_3 were investigated by XRD, FTIR, TG/DSC, EIS and SEM. The results showed that β - Al_2O_3 precursor powder with the average size of 38 nm was obtained at 1 150 $^{\circ}\text{C}$, 150 $^{\circ}\text{C}$ lower than the solid state reaction. The precursor powder had good sintering property and the relative density of the electrolyte ceramic up to over 96% can be manufactured at 1 630 $^{\circ}\text{C}$. The ionic conductivity at 350 $^{\circ}\text{C}$ was 0.061 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Key words: solid electrolyte; sol-gel; CA; β - Al_2O_3

0 引 言

β - Al_2O_3 固体电解质是一种钠离子导体,通常包含 β'' - Al_2O_3 和 β - Al_2O_3 两相^[1]。它在 300~350 $^{\circ}\text{C}$ 的范围内具有较高的离子电导率,成为具有良好应用前景的电池用电解质材料,如钠硫电池、Zebra 电池和其它新型 Na^+ 导体电池等。通常采用固相反应法制备 β - Al_2O_3 电解质^[2],缺点是其制备工艺复杂,反应时间长,且在球磨过程中容易引入杂质。因此,研究者^[3-4]尝试利用溶胶-凝胶法制备 β - Al_2O_3 电解质,但结果并不理想,如 Sartori 等制备的 β - Al_2O_3 电解质

烧结体在 400 $^{\circ}\text{C}$ 的离子电导率仅为 10^{-4} 的数量级。而大多数研究者^[5-8]仅关注 β - Al_2O_3 粉料的合成,对其烧结性能和离子导电性能研究甚少。可见,溶胶-凝胶法制备 β - Al_2O_3 电解质的研究还不够充分,电解质的电导性能需要进一步提高。

柠檬酸(CA)是一种较常用的配位剂,它是三元弱酸,分子式为 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot 6\text{H}_2\text{O}$,其分子结构中有 3 个羧基和 1 个羟基,可以对金属离子(M^{n+})起配位作用,使 M^{n+} 达到分子水平上的均匀混合,同时能够起到燃料的作用,在氧化-还原反应中充当还原剂。因此在溶胶-凝胶法中,柠檬酸是比较常用的还原

收稿日期:2011-08-01。收修改稿日期:2011-09-02。

南京工业大学青年教师学术基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zhucf@njut.edu.cn

剂^[9-10],但是,对于以 CA 为配合剂制备 β - Al_2O_3 电解质粉末的研究还不够深入^[11]。本文利用柠檬酸-硝酸盐低温燃烧合成法制备了 β - Al_2O_3 前驱粉料,研究了前驱体溶液的 pH 值,CA 用量和煅烧温度等对燃烧反应的进行和产物性能的影响,并对 β - Al_2O_3 陶瓷的烧结性能和导电性能进行了研究。

1 实验部分

称取一定量的 NaNO_3 、 LiNO_3 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,溶于蒸馏水中,室温搅拌至完全溶解,形成清亮溶液。其中, Na_2O :10wt%, Li_2O :0.7wt%, 其余为 Al_2O_3 。将已制备好的硝酸盐混合溶液加入 CA 溶液中,CA 与 M^{n+} 的物质的量比 ($n_{\text{CA}}/n_{\text{M}^{n+}}$) 分别为 1、1.5 和 2。将溶液边加热边搅拌,待水分蒸发后,溶液会出现沸腾起泡现象,最后得到粘稠状干凝胶。将干凝胶在箱式硅碳棒炉中加热到 600 $^{\circ}\text{C}$,除掉其中的有机物,得到蓬松状、海绵状的产物。将该产物收集到坩埚中,在 700~1 200 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧制得 β - Al_2O_3 前驱粉料。

将前驱粉料与一定量的 PVA 水溶液混合均匀,在 100 MPa 的纵向表压下压制成型为直径 13 mm、厚度为 3.5 mm 的素坯圆片,将素坯分别在 1 580、1 600 和 1 630 $^{\circ}\text{C}$ 保温烧结。

采用美国 Nicolet 公司的 Nexus 670 型红外光谱仪对干凝胶粉体的结构状态进行分析,测量范围为 400~4 000 cm^{-1} 。

采用德国耐驰公司生产的热重分析仪(STA 449C/6F)和差示扫描量热仪(DSC 204/1/F),在空气气氛下对干凝胶的燃烧特性进行了研究,升温速率为 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,温度范围为室温~1 400 $^{\circ}\text{C}$ 。

采用瑞士 ARL 公司的 X'TRA 粉末衍射仪(Cu 靶, $K\alpha_1$ 线)分析了干凝胶的成分,以及前驱粉料和烧结体的物相结构,扫描范围: 5° ~ 80° ,扫描速度: $5^{\circ} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

采用英国 Solartron 公司的 1287+1260 电化学综合测试系统测试 β - Al_2O_3 固体电解质的离子电导率。测试环境为空气气氛,测试温度为 200~450 $^{\circ}\text{C}$ 。在开路状态下,测量频率范围为 10 MHz~1 Hz,温度范围 200~450 $^{\circ}\text{C}$,升温速率为 5 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,施加的交流信号为 20 mV,交流阻抗谱图通过 Zview 软件分析。烧结试样的体积密度采用阿基米德排水法测得。采用日本电子公司(JEOL)JSM5900 型扫描电子显微镜观察烧结体断面的形貌。

2 结果与讨论

2.1 凝胶的制备和表征

图 1 是 $n_{\text{CA}}/n_{\text{M}^{n+}}=1\sim 2$ 的干凝胶的 X 射线衍射图。可以看出,当 $n_{\text{CA}}/n_{\text{M}^{n+}}=1$ 时,干凝胶中存在 $\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3$ 和杂质的衍射峰。这是因为氨水中的 NH_4^+ 与硝酸盐中的 NO_3^- 结合形成了 NH_4NO_3 ,而杂质很可能是 Al^{3+} 的某种化合物,表明此时 Al^{3+} 没有被 CA 完全络合。当 $n_{\text{CA}}/n_{\text{M}^{n+}}=1.5$ 和 2 时,干凝胶中只有 $\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3$ 的衍射峰,表明金属离子被 CA 配位完全。可见,增加 CA 的用量可以促进 M^{n+} 与 CA 的配位。

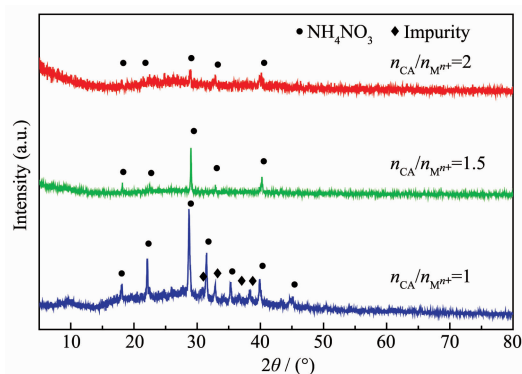


图 1 不同 $n_{\text{CA}}/n_{\text{M}^{n+}}$ 的干凝胶的 X 射线衍射图

Fig.1 XRD patterns of dry gel with different $n_{\text{CA}}/n_{\text{M}^{n+}}$

图 2 是不同 $n_{\text{CA}}/n_{\text{M}^{n+}}$ 比值的干凝胶的热分析曲线图。可以发现,不同 $n_{\text{CA}}/n_{\text{M}^{n+}}$ 比值的干凝胶的热分解过程基本相同。从图 2(a) 的 DSC 曲线上可以看出,在室温到 100 $^{\circ}\text{C}$ 之间有微弱的吸热峰,伴随着约 9.27% 的质量损失,对应于凝胶中剩余水分的蒸发;在 200 $^{\circ}\text{C}$ 到 240 $^{\circ}\text{C}$ 之间有一个明显的放热峰,约有 26.30% 的重量损失,对应于硝酸铵及有机物的分解;约 375 $^{\circ}\text{C}$ 处有一个较宽的放热峰, TG 曲线继续下降,约有 35.10% 的质量损失,这是 CA 和 NO_3^- 发生强烈的氧化-还原反应及氧化物固溶体的形成,放出大量的气体和热量,使得剩余物的重量迅速减小。而当 $n_{\text{CA}}/n_{\text{M}^{n+}}=2$ 时,反应峰的开始位置有所不同。如图 2(b) 所示,硝酸铵的分解温度从 220 $^{\circ}\text{C}$ 降为 200 $^{\circ}\text{C}$,而柠檬酸和硝酸根的氧化-还原反应的温度从 375 $^{\circ}\text{C}$ 下降为 360 $^{\circ}\text{C}$ 。分析认为,还原剂的增加使得反应的剧烈程度增加,从而体系吸收的热量增多,因此反应开始的温度发生下降。随着温度的继续上升,在 450 $^{\circ}\text{C}$ 至 550 $^{\circ}\text{C}$ 之间还有一个比较宽的放热峰,(a) 图约有 21.03% 的质量损失,而 (b) 图有约 23.46% 的质量损失,对应于分解产物之间的反

应继续进行。说明干凝胶的燃烧反应不完全,需分多步进行。这是因为,在氧化剂较少的情况下,为使柠檬酸充分燃烧,必须要有充足的氧气,而空气中的氧气扩散较慢,不能及时提供有机物燃烧反应所需要的氧,由于氧化剂不足,使得燃烧反应不完全。在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 之后,样品的质量趋于恒重,说明热分解过程基本完成。而在 $700\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$ 之间存在 3 个放热峰,同时样品不再失重。分析认为在该温度范围内有一系列的相变反应发生。而在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 时,DSC 曲线表现为放热趋势,表明反应在继续进行。显然, β - Al_2O_3 的合成温度从 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 左右开始,而截止温度至少在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 。

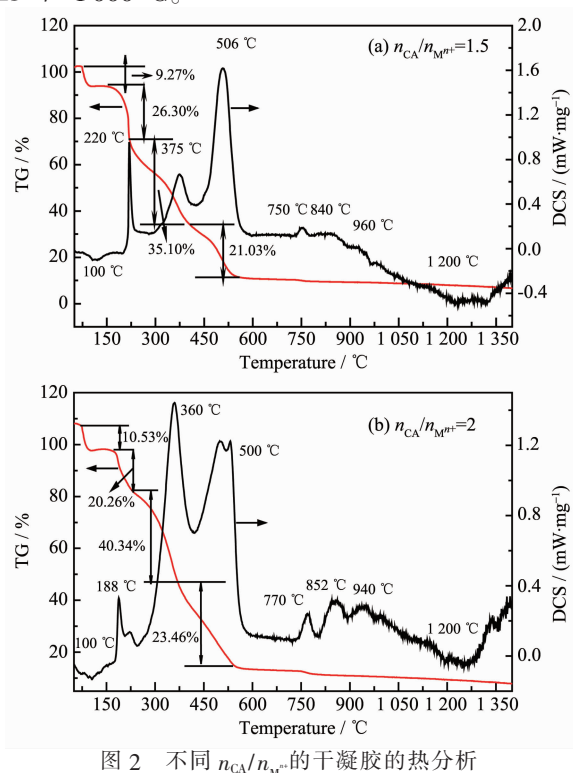


图 2 不同 $n_{\text{CA}}/n_{\text{M}^{n+}}$ 的干凝胶的热分析

Fig.2 Thermal analysis of the dry gel with different $n_{\text{CA}}/n_{\text{M}^{n+}}$

图 3 是 $n_{\text{CA}}/n_{\text{M}^{n+}}=1.5$ 的干凝胶的红外吸收光谱图。吸收光谱曲线上含有柠檬酸盐的特征吸收峰: 3430 cm^{-1} 和 1740 cm^{-1} 。其中, 3430 cm^{-1} 的吸收峰对应 CA 不同分子之间形成氢键时的羟基 (-OH) 的伸缩振动, CA 与 M^{n+} 的配合物之间是以氢键的方式凝胶化的, 实验中还观察到凝胶遇水重新溶解。 1740 cm^{-1} 处的吸收峰对应金属羧酸盐中非配位的羧基 (-COO-) 的伸缩振动, 表明还有剩余 CA 存在。 1640 cm^{-1} 左右出现的吸收峰 M-CA 的螯合物中已配位的 -COO- 的伸缩振动, 表明 M^{n+} 与 CA 之间形成了络合物^[12]。 1400 cm^{-1} 和 818 cm^{-1} 的特征峰为 NO_3^-

的特征吸收带, 说明 NO_3^- 参与了胶体的形成。 1080 cm^{-1} 附近的特征峰为 Al-O 伸缩振动带, $1000\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰为 Al_2O_3 结构的振动吸收带, 谱图中没有游离的 -COOH 特征峰 ($3200\sim 2500\text{ cm}^{-1}$ 附近)。此红外光谱曲线的特征吸收峰表明除 CA 与 M^{n+} 反应生成 CA- M^{n+} 螯合物外, 还有 NH_4NO_3 存在和剩余的 CA 存在。这与干凝胶的 XRD 分析是一致的。

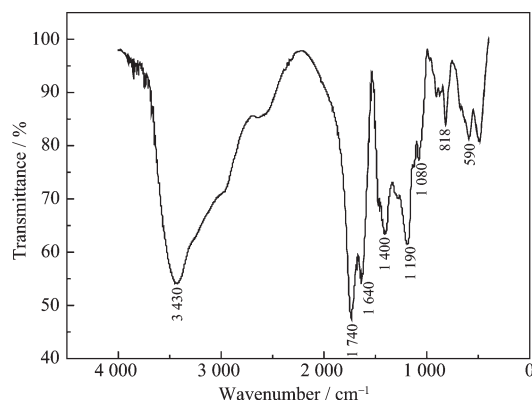


图 3 $n_{\text{CA}}/n_{\text{M}^{n+}}=1.5$, pH=3 的干凝胶的红外谱图

Fig.3 IR spectra of the dry gel with $n_{\text{CA}}/n_{\text{M}^{n+}}=1.5$, pH=3

2.2 前驱粉料的物相分析

2.2.1 煅烧温度对前驱粉料成分的影响

图 4 是 $n_{\text{CA}}/n_{\text{M}^{n+}}=1.5$ 的干凝胶在不同温度下保温 2 h 后制得的前驱粉料的 X 射线衍射图。 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧时, 前驱粉料中不存在衍射峰, 此时前驱粉料为无定形态。 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 前驱粉料中出现 γ - Al_2O_3 的衍射峰, 说明合成过程开始进行。 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 前驱粉料为 γ - Al_2O_3 和 $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_{3x+1}$ 的混合相。其中, $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_{3x+1}$ 的 PDF 卡片号为 79-1475。到 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_{3x+1}$ 成为前驱粉料的主相。而 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 时, β - Al_2O_3 相的特征峰全部出现, 表明 β - Al_2O_3 开始形

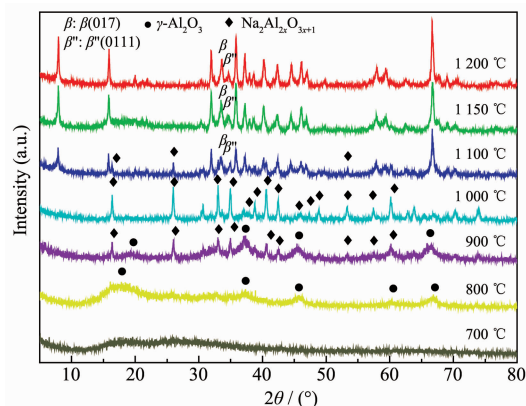


图 4 不同煅烧温度下, 前驱粉料的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of precursors at different calcination temperatures

成,前驱粉料的成分以 β - Al_2O_3 相为主,而 $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_{3x+1}$ 依然存在。升温至 1 150 $^{\circ}\text{C}$ 时, $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_{3x+1}$ 的衍射峰全部消失,前驱粉料为 β''/β - Al_2O_3 的混合相。与固相反应法相比,溶胶凝胶-低温燃烧法合成 β''/β - Al_2O_3 混合相的温度低了 150 $^{\circ}\text{C}$ ^[13]。显然, β - Al_2O_3 在液相体系中的生成过程与固相体系明显不同。此外,前驱粉料衍射峰的强度随温度的升高有所增强,说明粉料的结晶程度在提高。

采用 Youngblood 的方法^[14],本文选择 $2\theta=33.4^{\circ}$ ($\beta(017)$)和 34.6° ($\beta''(0111)$)处的衍射峰强度来分别计算 β'' 和 β 相的相对含量。1 150 $^{\circ}\text{C}$ 时, β'' - Al_2O_3 相的含量为 29wt%。到 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 时,前驱粉料的成分不再发生变化,而 β'' 和 β 相衍射峰的强度进一步增加。其中, β'' 相的含量增加为 35wt%。根据 Scherrer 公式,1 150 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧制得的前驱粉料的平均粒径为 38 nm,主要衍射峰对应的晶粒大小如表 1 所示。

表 1 前驱粉料的 X 衍射分析数据

(hkl)	2θ	Sherizer's size / nm
(003)	7.893	32.7
(006)	15.845	30.5
(110)	31.908	37.4
(116)	35.794	33.7
(220)	66.632	37.3

2.2.2 CA 含量对前驱粉料成分的影响

从图 5 可知,随着 $n_{\text{CA}}/n_{\text{M}^{n+}}$ 比值的增加,前驱粉料的衍射峰强度逐渐增强,说明粉料的结晶程度逐渐提高。经计算, $n_{\text{CA}}/n_{\text{M}^{n+}}$ 比值为 1、1.5 和 2 时,前驱粉料中 β'' 相的含量分别为 24wt%、27wt%和 29wt%,而平均粒径分别为 25.9 nm、38.0 nm 和 40.3 nm,都小于 EDTA 的粒径尺寸^[4]。这表明, β'' 相的含量和平均粒径都随 $n_{\text{CA}}/n_{\text{M}^{n+}}$ 比值的增加而增加。分析认为,提高 CA 的添加量后,反应过程中放出的热量增加,

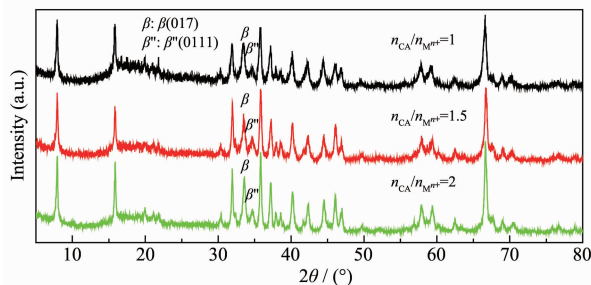


图 5 不同 CA 含量的前驱粉料的 X 射线衍射图
Fig.5 XRD patterns of the precursors with different CA content

反应的温度升高,使得 β'' - Al_2O_3 相易于形成,同时粉体的晶型更加完整,晶粒尺寸有所增大^[15]。然而,粉料越粗,其活性越低,烧结性能将受到影响。但根据 2.3 节的分析可知,体系的反应速度随 CA 含量的增加而加快,完成反应所需的时间减小,单位时间内放出的气体量增加,大量气体的放出可以阻止纳米颗粒之间的团聚,使得粉体的粒度更均匀,颗粒尺寸分布宽度变窄,粉体之间的团聚减弱。显然,这将有助于提高粉料的烧结活性。通过后面的研究结果可知, $n_{\text{CA}}/n_{\text{M}^{n+}}=2$ 的前驱粉料具有较好的成型和烧结性能。

2.3 烧结体的物相分析

实验发现,当 $n_{\text{CA}}/n_{\text{M}^{n+}}=1$ 和 1.5 时,体系不能获得较好的烧结体。这可能是因为,CA 含量较低时,粉料的团聚现象较为严重,从而影响了粉料的烧结活性。而 $n_{\text{CA}}/n_{\text{M}^{n+}}=2$ 时,电解质的烧结情况良好。这说明,适当提高 CA 的含量,有助于提高粉料的活性。图 6 是 β - Al_2O_3 烧结体的 X 射线衍射图。可以看出,电解质经高温烧结以后, β'' 相已成为烧结体的主相。这说明 β - Al_2O_3 在高温烧结过程中向 β'' - Al_2O_3 发生了相转变,从而烧结体中 β'' 相的含量远远大于前驱粉料中的 β'' 相含量^[16]。比较图 6(a)和(b)可发现,1 580 $^{\circ}\text{C}$ 时, β 相的衍射峰非常微弱,到 1 600 $^{\circ}\text{C}$ 时, β 相的衍射峰基本消失。这说明,CA 体系在 1600 $^{\circ}\text{C}$ 能制得较纯 β'' - Al_2O_3 固体电解质。经过计算和分析,此时 β'' 相的含量大于 96wt%。

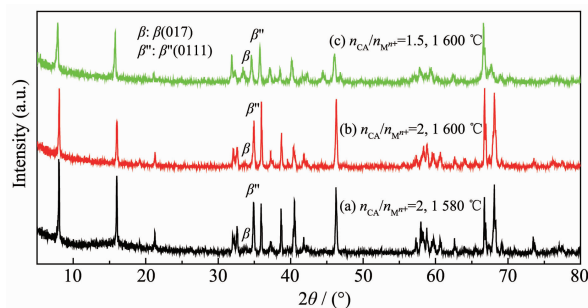


图 6 不同烧结温度制得的电解质的 X 射线衍射图
Fig.6 XRD patterns of the electrolytes at different sintering temperatures

2.4 电解质的断面形貌

CA 体系制得的电解质的体积密度都达理论密度的 96%以上。图 7 是不同烧结温度制备的电解质的断面形貌。可以发现,由柠檬酸-硝酸盐低温燃烧法制得的电解质,具有 β'' - Al_2O_3 典型的双重显微结构,即少数晶粒迅速生长成为孤立大晶体,而基体

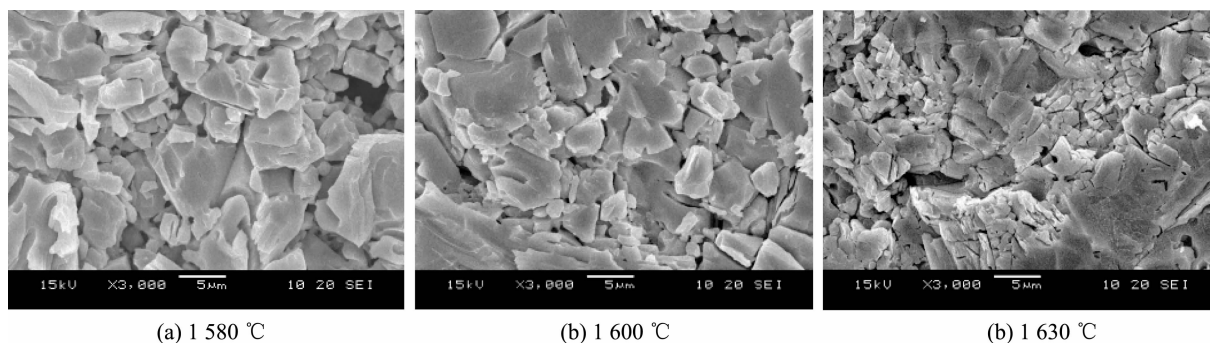


图 7 不同烧结温度制得的电解质的显微结构

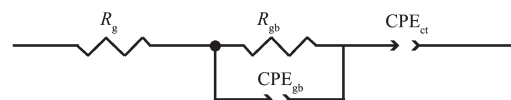
Fig.7 Microstructure of the electrolytes at different sintering temperatures

仍保持细晶结构,大小晶粒尺寸之差较大。小晶粒约为 $1\sim 2\ \mu\text{m}$,大晶粒为 $10\sim 20\ \mu\text{m}$ 左右。比较图 7 (a)、(b)和(c)可知,1 580 °C 烧结的电解质存在较为明显的孔洞,而在 1 600 °C 以上烧结时,孔洞明显减少。在 1 630 °C 烧结时,电解质最为致密。此外,电解质的双重显微结构随烧结温度的升高越为显著。

2.5 烧结体的离子电导率

图 8 为 CA 体系在 1 630 °C 烧结制得的电解质在不同温度下的交流阻抗谱图。不同阻抗谱图的等效电路如图 9 所示。从图 8 可以看出,在 200~250 °C 的范围内,电解质的阻抗谱由一个半圆和一条直

线构成,且随着温度的升高,阻抗谱的圆弧逐渐减小。对照图 9 的等效电路图可知^[17],高频端的半圆弧与 X 轴的交点为晶粒电阻 R_g ,圆弧的直径代表晶界电阻 R_{gb} ,低频端的直线表示电解质-电极的界面电容 CPE_{ct} 。在 300~450 °C 范围内,电解质的阻抗谱由一条直线构成。此时,代表晶界电阻的圆弧消失,直线与 X 轴的交点为电解质的总电阻 R_{total} ,直线依然表示电解质-电极的界面电容 CPE_{ct} 。



R_g : Grain resistance; R_{gb} : Grain boundary resistance; CPE_{gb} : Grain boundary capacitance; CPE_{ct} : Interface capacitance of the solid electrolyte and Ag electrode

图 9 电解质交流阻抗谱的等效电路图

Fig.9 Equivalent figures of the impedance spectra

图 10 为不同烧结温度下制得的 β - Al_2O_3 解质的 Arrhenius 曲线图。可以看出,电解质的离子电导率随烧结温度的升高而增加。350 °C 时,在 1 580、1 600 和 1 630 °C 烧结制得的电解质的离子电导率分别为 0.012 、 0.023 和 $0.061\ \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,较文献中报道

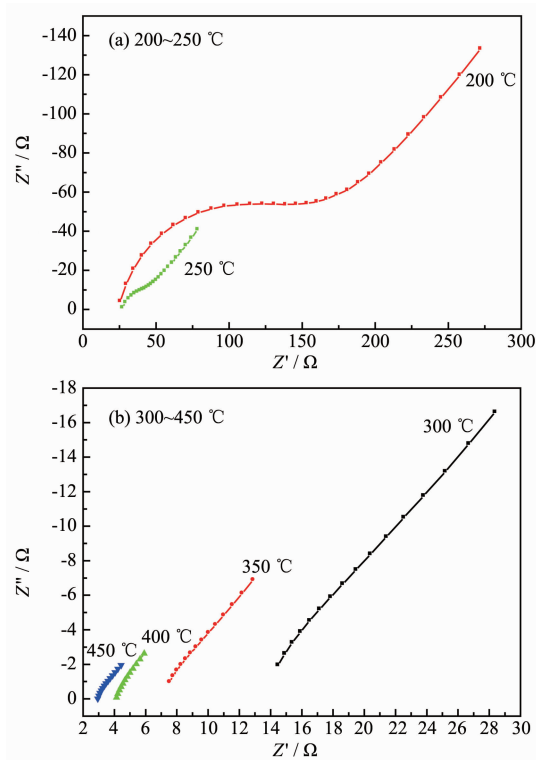


图 8 不同测试温度下,电解质的交流阻抗谱图

Fig.8 Impedance spectra of the electrolytes at different test temperatures

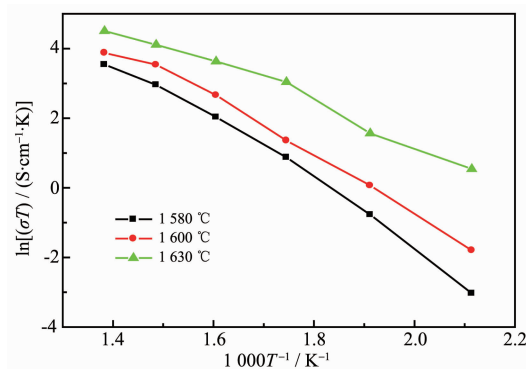


图 10 不同体系中电解质的 Arrhenius 曲线

Fig.10 Arrhenius plot of different electrolytes sintered at different temperatures in different systems

的液相法制备的材料有所提高,但略低于固相法合成材料^[18-20]。电解质的 Arrhenius 曲线符合线性关系,随着烧结温度的上升,电解质的电导活化能显著降低,分别为 0.78、0.69 和 0.48 eV。

3 结 论

本文采用柠檬酸-硝酸盐燃烧法合成 β -Al₂O₃ 前驱粉料,研究表明,CA 的热分解过程分多步进行。 β''/β -Al₂O₃ 的混合相的合成温度为 1 150 ℃,比固相反应法低了 150 ℃,平均粒径约为 38 nm。 $n_{\text{CA}}/n_{\text{M}^{n+}}$ 、比值分别决定了前驱粉料的成分、 β'' 相的含量以及粉料的活性。当 $n_{\text{CA}}/n_{\text{M}^{n+}}=2$ 时,前驱粉料具有较好的成型和烧结性能。电解质烧结体的相对密度为 96% 以上,350 ℃ 时的最佳离子电导率为 0.061 S·cm⁻¹。

参考文献:

- [1] Wen Z Y, Gu Z H, Xu X H, et al. *J. Power Sources*, **2008**, **184**(2):641-645
- [2] LIN Zu-Xiang(林祖纘). *J. Funct. Mater.(Gongneng Cailiao)*, **2004**,**35**(1):130-134
- [3] Sartori S, Martucci A, Muffato A, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2004**,**24**(6):911-914
- [4] ZHU Cheng-Fei(朱承飞), XUE Jin-Hua(薛金花), WANG Li(王李), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuegao)*, **2010**,**26**(7):1165-1170
- [5] Park H C, Lee Y B, Lee S G, et al. *Ceram. Int.*, **2005**,**31**(2): 293-296
- [6] ZHANG Li-Li(张莉莉), SUO Jin-Ping(索进平), LIU Shi-Ming(刘石明), et al. *J. Chin. Ceram. Soc.(Guisuanyan Tongbao)*, **2007**,**26**(1): 63-67
- [7] Jayaraman V, Gnanasekaran T, Periaswami G. *Mater. Lett.*, **1997**,**30**(2/3):157-162
- [8] Jayaraman V, Periaswami G, Kuttu R N. *Mater. Res. Bull.*, **2008**,**43**(10):2527-2537
- [9] WEI Qiu-Tong(魏秋桐), GUO Rui-Song(郭瑞松), LI Hai-Nong(李海龙), et al. *Chin. J. Power Sources(Dianyuan Jishu)*, **2005**,**29**(5):286-306
- [10] Li J, Wu Y, Pan Y, et al. *Ceram. Int.*, **2007**,**33**(5):735-738
- [11] Li N, Wen Z Y, Wu X, et al. *J. Alloys Compd.*, **2009**,**479**(1/2): 648-651
- [12] YUE Zhen-Xing(岳振星), ZHOU Ji(周济), ZHANG Hong-Guo(张洪国), et al. *J. Chin. Ceram. Soc.(Guisuanyan Xuebao)*, **1999**,**27**(4):466-470
- [13] XUE Jin-Hua(薛金花), ZHU Cheng-Fei(朱承飞), WANG Gang(王刚), et al. *Chin. J. Power Sources(Dianyuan Jishu)*, **2009**,**33**(5):387-389
- [14] Youngblood G, Virkar A V, Cannon W R, et al. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **1977**,**56**(2):206-210
- [15] TANG Gen-Tu(汤根土), LUO Zhong-Yang(骆仲泱), YU Chun-Jiang(余春江). *J. Chin. Ceram. Soc.(Guisuanyan Xuebao)*, **2004**,**32**(9):1121-1127
- [16] Lee D D, Kim J H, Kim Y H. *J. Mater. Sci.*, **1990**,**25**:2897-2900
- [17] Jaszczynski K, Dabkowski J. *Solid State Ionics*, **1983**,**8**(2): 121-125
- [18] Subasri R, Mathews T, Sreedharan O M, et al. *Solid State Ionics*, **2003**,**158**(1/2):199-204
- [19] CHEN Kun-Gang(陈昆刚), LIN Zu-Xiang(林祖纘), FAN Zeng-Zhao(樊增钊), et al. *J. Inorg. Mater.(Wuji Cailiao Xuebao)*, **1997**,**12**(5):725-728
- [20] FAN Zeng-Zhao(樊增钊), GU Zhong-Hua(顾中华). *J. Chin. Ceram. Soc.(Guisuanyan Tongbao)*, **1999**,**12**(2):3-5