

中温固体氧化物燃料电池阴极材料 $\text{LaBiMn}_2\text{O}_6$ 的制备与性能

肖 辉¹ 孙丽萍¹ 赵 辉^{*,1} 霍丽华¹ Jean-Marc Bassat² Aline Rougier²

Sébastien Fourcade² Jean-Claude Grenier²

(¹ 黑龙江大学化学化工与材料学院, 功能无机材料化学教育部重点实验室, 哈尔滨 150080)

(² CNRS, Université de Bordeaux, ICMCB, 87 avenue du Dr. A. Schweitzer, F-33608 Pessac-Cedex, France)

摘要: 采用固相法合成了中温固体氧化物燃料电池(IT-SOFCs)阴极材料 $\text{LaBiMn}_2\text{O}_6$, 并利用 X 射线衍射(XRD)和电化学阻抗谱(EIS)进行表征。结果表明该材料与电解质 $\text{Ce}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{O}_{1.85}$ (CBO)在 1 000 °C 烧结 12 h 不发生反应。交流阻抗和直流极化测试结果显示, 阴极极化电阻随测试温度的增加而逐渐减小, 700 °C 空气中的极化电阻为 $0.71 \Omega \cdot \text{cm}^2$; 氧分压测试结果显示, 在 600~700 °C 范围内, 电极反应的速率控制步骤为电极上发生的电荷转移反应。电极过电位为 85 mV 时, 700 °C 的阴极电流密度达到 $216 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 表明 $\text{LaBiMn}_2\text{O}_6$ 是一种潜在的中温固体氧化物燃料电池(IT-SOFCs)阴极材料。

关键词: 中温固体氧化物燃料电池(IT-SOFCs); 阴极材料; $\text{LaBiMn}_2\text{O}_6$; 电极反应

中图分类号: O614.33 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2015)06-1139-06

DOI: 10.11862/CJIC.2015.153

Preparation and Electrochemical Properties of $\text{LaBiMn}_2\text{O}_6$ Cathode for IT-SOFCs

XIAO Hui¹ SUN Li-Ping¹ ZHAO Hui^{*,1} HUO Li-Hua¹ Jean-Marc Bassat² Aline Rougier²

Sébastien Fourcade² Jean-Claude Grenier²

(¹ Key Laboratory of Functional Inorganic Material Chemistry, Ministry of Education, School of Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, Harbin 150080, China)

(² CNRS, Université de Bordeaux, ICMCB, 87 avenue du Dr. A. Schweitzer, F-33608 Pessac-Cedex, France)

Abstract: $\text{LaBiMn}_2\text{O}_6$ (LBM) cathode for IT-SOFCs (intermediate temperature solid oxide fuel cells) has been prepared by solid state reaction and studied by XRD and EIS spectrum, respectively. The results show that LBM has no reaction with $\text{Ce}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{O}_{1.85}$ (CBO) electrolyte at 1 000 °C for 12 h. AC impedance spectroscopy and DC polarization measurements are used to study the electrode performances. The polarization resistance decreases with temperature and reaches $0.71 \Omega \cdot \text{cm}^2$ at 700 °C in air. Oxygen partial pressure study indicated that charge transfer process is the major rate limiting step for $\text{LaBiMn}_2\text{O}_6$ cathode from 600 to 700 °C. The $\text{LaBiMn}_2\text{O}_6$ cathode exhibits the lowest overpotential of 85 mV under current density of $216 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ at 700 °C in air. This preliminary work shows that $\text{LaBiMn}_2\text{O}_6$ material may be potential cathodes for IT-SOFCs.

Key words: intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs); cathode material; $\text{LaBiMn}_2\text{O}_6$; electrode reaction

固体氧化物燃料电池(SOFC)是将燃料的化学能直接转化成电能的全固态装置, 其基本结构是致密的电解质夹在多孔的阳极和阴极中间, 其中阴极是 O_2 还原反应发生的场所, 同时还起到收集并传导电

收稿日期: 2014-12-13. 收修改稿日期: 2015-03-23.

国家自然科学基金(No.51302069, 51372073)、高等学校博士学科点专项科研基金(No.20132301110002)和人事部留学人员科技活动择优资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zhaohui98@yahoo.com; 会员登记号: S060016480P。

流的作用,它对 SOFC 的性能起到至关重要的影响^[1]。双钙钛矿材料 $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.48}$ (Ln 为稀土元素, LBCO) 具有很高的离子和电子混合电导率以及氧体相扩散和表面交换速率,是潜在的 IT-SOFC 阴极材料,近来得到广泛研究^[2-11]。这类化合物的理想结构是 Ln^{3+} 和 Ba^{2+} 有序地占有 A 位晶格,并按 $[\text{CoO}_2]$ - $[\text{BaO}]$ - $[\text{CoO}_2]$ - $[\text{LnO}_8]$ 顺序沿着 c 轴堆积而成,而晶体中存在的氧空位主要分布于 $[\text{LnO}_8]$ 层^[2,8]。这种 A 位阳离子的有序排列通常被认为能够极大地增强氧传输能力^[2,12-13],从而影响阴极电化学性能^[1]。已有的研究表明钴系双钙钛矿材料在空气中具有较低的极化电阻^[10]。例如 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.48}$ 的电导率和极化电阻在 700 °C 分别为 $1\,393\,\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和 $0.07\,\Omega\cdot\text{cm}^2$; 以其为阴极构筑的 NiO-SDC/SDC/LSGM/PBCO 电池在 800 °C 的开路电压为 1 V, 输出功率达到 $815\,\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ^[3,7]。然而钴基材料的热膨胀系数均较大。 $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5.48}$ 的热膨胀系数在 30~850 °C 为 $24.62\times 10^{-6}\,\text{K}^{-1}$, 而 $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.48}$ 的热膨胀系数为 $20.1\times 10^{-6}\,\text{K}^{-1}$ ^[10]。这是因为在高温下 Co^{3+} 发生低自旋状态到高自旋状态的转变,导致晶格膨胀。也有一些学者认为是形成的氧离子空位致使金属离子降价,离子半径增加导致晶格膨胀。

研究发现在 Co 位掺杂具有较高热稳定性的元素可以降低热膨胀系数。例如掺杂铁的 $\text{YBaCo}_2\text{-Fe}_x\text{O}_{5.48}$ (YBCF) 在 30~900 °C 温度范围内,平均热膨胀系数在 $1.63\times 10^{-5}\sim 1.83\times 10^{-5}\,\text{K}^{-1}$ 之间。然而交流阻抗谱研究表明,随 Fe 掺杂量的增加,YBCF 的极化电阻逐渐增大,这可能是由于 Fe 替代 Co 导致催化性能降低的缘故^[14-15]。

由于钴基材料具有上述一些问题,因此探索非钴系双钙钛矿结构阴极材料成为近期的研究热点。非钴系双钙钛矿材料早期主要用于磁性研究^[16-17]。最近 Chen 等研究了 $\text{LnBaFe}_2\text{O}_{5.48}$ 的高温电化学性质^[18]。他们发现这类铁系材料的热膨胀系数在 200~900 °C 之间均小于 $2.00\times 10^{-5}\,\text{K}^{-1}$, 并且 $\text{SmBaFe}_2\text{O}_{5.48}$ 在 800 °C 的极化电阻和功率密度分别达到 $0.043\,\Omega\cdot\text{cm}^2$ 和 $1\,026\,\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。为了进一步探索非钴体系双钙钛矿材料作为 IT-SOFC 阴极的可行性,我们拟考察锰系双钙钛矿材料的高温电化学性质。锰系列(类)钙钛矿材料作为 SOFC 阴极已经被大量研究报道,且得到较好性能^[19-22],但是锰系双钙钛矿材料相关研究还未见报道。为此本文合成了 $\text{LaBiMn}_2\text{O}_6$ 并对其高温电化学性能进行了初步研究。

1 实验部分

1.1 材料合成

采用固相法制备 $\text{LaBiMn}_2\text{O}_6$ (LBM) 阴极材料。按照化学计量比准确称取 La_2O_3 、 Bi_2O_3 、 MnCO_3 粉末,充分研磨混合均匀后压片,于 1 050 °C 空气气氛中烧结 12 h 得到产物。CBO 电解质已被证明具有良好的氧离子传导性能^[23]。本文 CBO 的合成参照文献^[23]来进行,并经 XRD 检验为纯相 $\text{Ce}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{O}_{1.85}$ 。

1.2 测试及表征

采用 Bruker D8-Advance 型 X 射线粉末衍射仪对合成粉体进行物相分析。测试条件: Cu 靶 $K\alpha$ 射线源 ($\lambda=0.154\,06\,\text{nm}$), 管电压和电流分别为 40 kV 和 20 mA, 扫描角度为 $5^\circ\sim 80^\circ$, 扫描速度为 $10.0^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。 $\text{LaBiMn}_2\text{O}_6$ 在空气气氛中的电导率利用直流四探针法进行测试。

材料的热膨胀性能采用 Setaram Setsys Evolution 2000 进行测试,热膨胀系数采用公式

$$\alpha_s = \frac{1}{L_0} \times \frac{\partial L}{\partial T} \text{ 进行计算。其中 } \alpha_s \text{ 为线膨胀系数} (\text{K}^{-1}), L_0$$

为温度 T_0 时试样的长度 (mm), T 为测试温度 (K)。

两电极测试电池的制备方法如下: $\text{LaBiMn}_2\text{O}_6$ 粉体与适量松油醇及乙基纤维素混合研磨形成电极浆料,均匀涂敷在厚度为 0.44 mm 的 CBO 电解质两面, 900 °C 灼烧 4 h 得到对称电池; 三电极测试电池的制备: 将电极浆料均匀涂刷在 CBO 电解质基片的一侧, 另一侧对称地涂上铂浆作为对电极, 铂丝粘接在工作电极一侧作为参比电极, 900 °C 煅烧 4 h。电极的电化学性能用交流阻抗技术进行研究 (荷兰 Autolab PGState 30 电化学工作站), 扫描频率范围 1 MHz~0.01 Hz, 测试条件空气-氮气混合气氛, 温度 600~700 °C。电极过程的交流阻抗谱用 Zview2 软件进行拟合分析。阴极极化曲线通过电压阶梯扫描技术测量得到。阴极极化过电位通过公式 $\eta = \Delta U_{\text{WR}} - iR_{\text{el}}$ 计算, 其中 η 为阴极过电位, ΔU_{WR} 为工作电极与参比电极的电位差, i 为流经电池的电流, R_{el} 为电解质电阻。

2 结果与讨论

2.1 $\text{LaBiMn}_2\text{O}_6$ 的物化性质表征

图 1 为 $\text{LaBiMn}_2\text{O}_6$ 粉体在室温条件下的 XRD 图。与文献^[24]对比可见, 图中所有的衍射峰均可以归属为 $\text{LaBiMn}_2\text{O}_6$ 的衍射峰, 未见其它第二相生成, 表

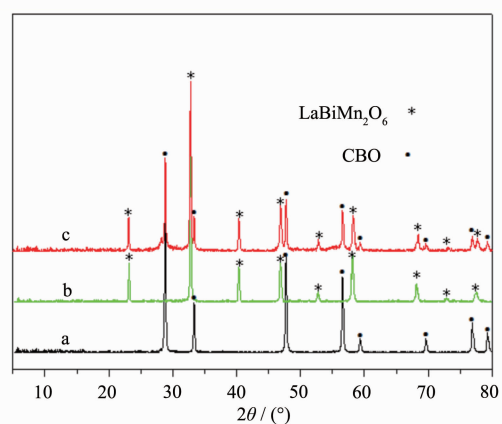


图1 (a) CBO, (b) $\text{LaBiMn}_2\text{O}_6$, (c) $\text{LaBiMn}_2\text{O}_6$ +CBO 在 1 000 °C 煅烧 12 h 以后的混合粉体的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of (a) CBO, (b) $\text{LaBiMn}_2\text{O}_6$ and (c) $\text{LaBiMn}_2\text{O}_6$ +CBO mixed powders after sintered at 1 000 °C for 12 h

明所合成样品为双钙钛矿相 $\text{LaBiMn}_2\text{O}_6$ 。为了考察电极材料与电解质之间的高温化学相容性,将 $\text{LaBiMn}_2\text{O}_6$ 与 CBO 按照质量比 1:1 进行混合,在 1 000 °C 空气气氛中烧结 12 h。与单一相 LBM 和 CBO 粉体的 XRD 图对比(图 1),混合材料的所有衍射峰均分别归属于双钙钛矿相 $\text{LaBiMn}_2\text{O}_6$ 与萤石相 CBO,衍射峰的相对强度与峰位置并没有明显的变化,因此可以认为在 1 000 °C 的条件下,LBM 电极材料与 CBO 电解质并不发生化学反应,表明两者具有良好的高温化学相容性。

大量的文献报道表明,阴极的欧姆损失在固体氧化物燃料电池的欧姆损失中约占 65%,因此阴极材料应该具有较高的电子传导性能。图 2 为 LBM 在空气中的电导率-温度曲线图。可见材料的电导率随着测试温度的升高而增加,表现出半导体导电特

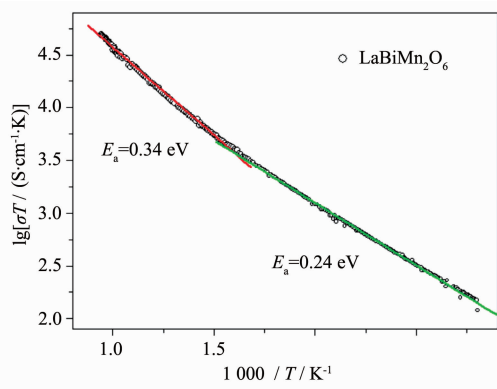


图2 $\text{LaBiMn}_2\text{O}_6$ 的 $\lg(\sigma T)$ - T 曲线图

Fig.2 $\lg(\sigma T)$ - T curves of $\text{LaBiMn}_2\text{O}_6$

性。LBM 的电导率在 800 °C 达到 $46.8 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,这个数值与大多数阴极材料接近(如 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ 的电导率为 $10 \sim 70 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ [25], $\text{LnBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ 在 800 °C 的电导率为 $40 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ [18], 而 $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 的电导率介于 $50 \sim 360 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ [7] 之间),且明显高于文献报道的其它锰系类钙钛矿材料(如 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_4$ [20] 的电导率在 800 °C 为 $9 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 而 $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_{5-\delta}$ [21] 的电导率只有 $0.6 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。另外从图中可以看到电导率随温度并不是线性增大,在 400 °C 附近存在拐点,表明材料导电机制在不同温度区间发生改变。在低温区域(室温至 400 °C),电导率随温度的变化符合小极化子导电机制。此时电导率随温度升高而增大的主要原因是载流子(即电子空穴)的迁移率随温度的升高而增大。当温度进一步升高时,电导率持续增大,这可能是由于在较高温度下,电子空穴由局域态开始转向集体运动,其导电行为逐渐由电子空穴集体运动起作用的缘故。这种导电现象在其它材料体系也有报道。

作为 SOFC 的阴极材料,不仅要求具有较高的电导率,而且还要求其热膨胀系数尽量与其它组元相匹配。图 3 为 $\text{LaBiMn}_2\text{O}_6$ 陶瓷样品和固体电解质 CBO 的热膨胀率($\Delta L/L$)与温度的关系曲线。由图可以看出在 50~700 °C 范围内,样品的 $\Delta L/L$ 与温度呈现较好的线性关系,计算得到 $\text{LaBiMn}_2\text{O}_6$ 陶瓷样品的 TEC 是 $1.27 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, 而 CBO 的 TEC 为 $1.20 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$,表明两者有很好的热匹配性。

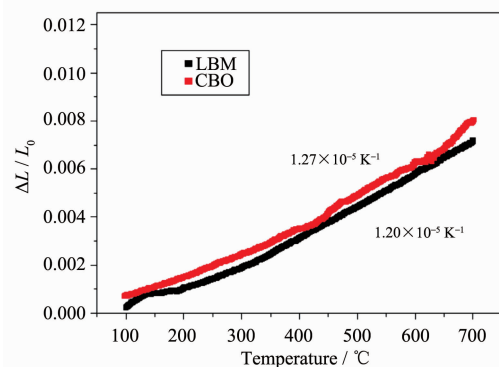


图3 $\text{LaBiMn}_2\text{O}_6$ 和 CBO 的热膨胀曲线

Fig.3 Thermal expansion behaviors of $\text{LaBiMn}_2\text{O}_6$ and CBO materials

2.2 电化学表征

图 4 为对称半电池在 500 °C 下的交流阻抗谱。由图可见,阻抗谱图由 2 个曲线弧组成,对应电极上 2 个不同的氧还原反应过程。采用等效电路 $R_{\text{el}}-(R_{\text{H}}//\text{CPE1})-(R_{\text{I}}//\text{CPE2})$ 对实验数据进行拟合,并做出

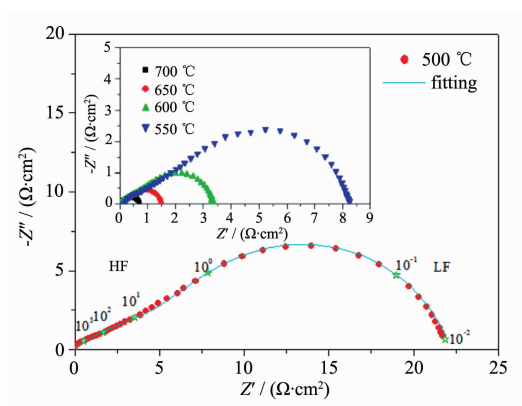


图 4 LaBiMn₂O₆ 电极在空气中不同测试温度下的阻抗谱图

Fig.4 Impedance spectra of LaBiMn₂O₆ cathodes measured in air at various temperatures

Arrhenius 曲线图(图 5)。其中 R_{el} 代表电解质与导线的欧姆电阻,对应于阻抗谱与实轴的高频交点数值; CPE1 与 CPE2 为 2 个常相位元件, R_H 与 R_L 为 2 个曲线弧对应的极化电阻值,电极总的极化电阻数值为 R_H 与 R_L 之和。由图 4 和图 5 可知,700 °C 电极总的极化电阻为 $0.71 \Omega \cdot \text{cm}^2$,这一数值与 $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_{5.6}$ 材料(极化电阻 $(0.61 \pm 0.02) \Omega \cdot \text{cm}^2$)相当^[21];而 600 °C 的极化电阻约为 $3.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$,比 LSM 要小很多($\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_3$ 在 600 °C 时极化电阻 200Ω 左右^[26-27])。另外高频弧和低频弧对应的极化电阻 R_H 和 R_L 分别为 0.20Ω 和 0.51Ω ,表明低频弧对应的电化学过程为电极反应的速率控制步骤。由极化电阻的 Arrhenius 曲线图(图 5)计算得到 2 个电化学过程的活化能分别是 1.20 和 1.08 eV;根据公式 $f=1/(2\pi RC)$ 计算得到 2 个圆弧对应的特征电容值分别为 10^{-4} F 和 10^{-2} F ,且不随测试温度发生改变。

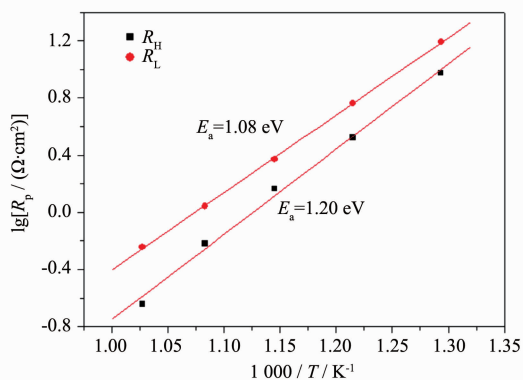


图 5 空气中 LaBiMn₂O₆ 电极极化电阻的 Arrhenius 图

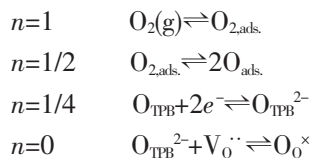
Fig.5 Arrhenius plots of the polarization resistances of LaBiMn₂O₆ electrodes in air

为了进一步理解氧还原反应机理,我们测试了不同氧分压下的阻抗谱。

图 6 为 LaBiMn₂O₆ 阴极在 700 °C 不同氧分压条件下测试的交流阻抗谱。可见在较高氧分压下,阻抗谱图包括高频(HF)和低频(LF)2 个曲线弧,且随着氧分压的降低,这 2 个曲线弧对应的极化电阻逐渐增大。由曲线弧的弛豫频率和阻抗数值可得到它们对应的特征电容值,分别为 10^{-4} F 和 10^{-2} F ,这与空气中测量的结果一致,表明这 2 个曲线弧所代表的电化学反应机理并不随氧分压的改变而发生变化。随着氧分压降低,交流阻抗谱图在更低的频率(LF-)区间出现 1 个新的曲线弧。对比这 3 个曲线弧的大小可见,在不同的氧分压下,低频弧(LF)对应的阻抗数值明显大于其它 2 个弧,表明这个弧代表的电极过程为阴极反应的速率控制步骤。为了考察电极上的氧还原机理,采用 Zview2 软件的 Instant Fit 功能来拟合测试结果,从而得到低频弧(LF)的阻抗数值。图 7 为不同温度下低频弧(LF)对应的极化电阻随氧分压的变化曲线。

由图可见低频弧(LF)的极化电阻与氧分压成线性变化关系,可以采用下列公式进行描述^[28-29] $R_p = R_{p0} (P_{O_2})^{-n}$

n 的数值反映了电极上所发生的电化学反应类型:



其中 $n=1$, 对应为氧气在电极内部的扩散过程;

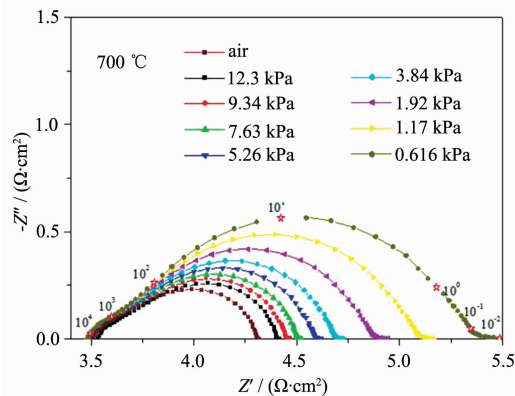


图 6 LaBiMn₂O₆ 电极在 700 °C 不同氧分压下的阻抗谱图

Fig.6 Impedance spectra for the LaBiMn₂O₆ cathode at 700 °C under various oxygen partial pressures

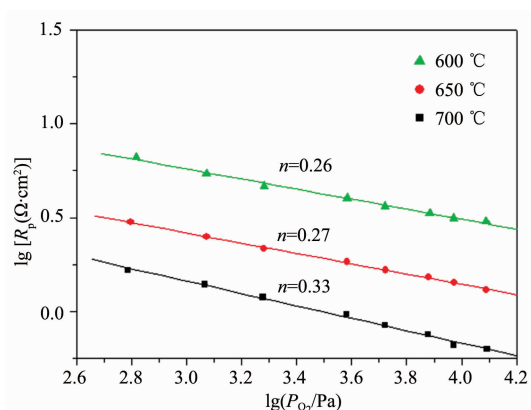


图7 不同温度下低频弧极化电阻随氧分压的变化曲线

Fig.7 Plot of low frequency polarization resistance vs P_{O_2} at various temperatures

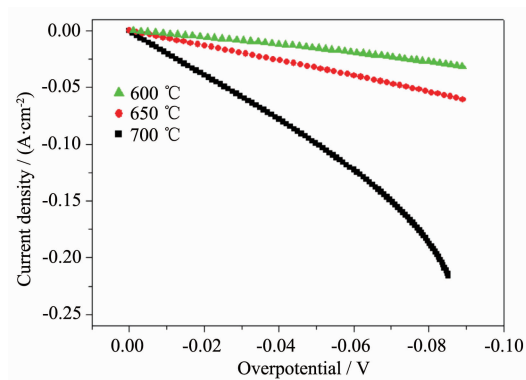


图8 $\text{LaBiMn}_2\text{O}_6$ 电极在空气中不同温度下的极化曲线

Fig.8 Polarization curves of $\text{LaBiMn}_2\text{O}_6$ measured in air at various temperatures

$n=1/2$, 对应电极表面吸附氧的解离和扩散到三相界面(TPB)过程; $n=1/4$, 对应为电极/电解质界面的电荷转移过程; $n=0$, 对应为 TPB 处氧离子向电解质转移过程。计算结果表明, 600 和 650 °C 的 n 值分别为 0.26 和 0.27, 表明在这个温度范围内电极反应的速率控制步骤为电解质/电极界面上的电荷转移过程。随着测试温度的升高到 700 °C 时, n 值增大到 0.33, 说明氧还原反应的速率控制步骤逐渐由电荷转移反应向电极表面的氧分子解离吸附过程转变。

由于电池在实际工作时电极电位会偏离平衡电位(过电位), 过电位的高低直接反映了电池的输出特性。采用电压阶梯扫描法测试了 $\text{LaBiMn}_2\text{O}_6$ 阴极的极化曲线(图 8)。发现在相同电流密度条件下, 阴极过电位随着测试温度的升高而逐渐降低。700 °C 空气条件下, 阴极过电位为 85 mV 时, 电流密度可达到 $216 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 表明 $\text{LaBiMn}_2\text{O}_6$ 阴极在中低温条

件下具有较强的氧还原催化能力, 是一种具有潜在使用价值的中低温 SOFC 阴极材料。

3 结 论

上述研究结果表明, $\text{LaBiMn}_2\text{O}_6$ 与 CBO 电解质有着良好的高温化学相容性以及匹配的热膨胀系数。在过电位为 85 mV 时, 阴极电流密度在 700 °C 达到 $216 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。这些结果表明 $\text{LaBiMn}_2\text{O}_6$ 是一种具有潜在应用价值的 SOFC 阴极材料。由于 $\text{LaBiMn}_2\text{O}_6$ 极化电阻仍然较大 (700 °C 为 $0.71 \Omega \cdot \text{cm}^2$), 考虑到电极反应的速率控制步骤为电极/电解质界面上的电荷转移反应, 在接续的研究中通过与 CBO 形成复合阴极来降低极化电阻, 有望进一步提高阴极性能。

参考文献:

- [1] Adler S B. *Chem. Rev.*, **2004**, *104*:4791-4843
- [2] Kim G, Wang S, Jacobson A J, et al. *J. Mater. Chem.*, **2007**, *17*:2500-2505
- [3] Tarancón A, Skinner S J, Chater R J, et al. *J. Mater. Chem.*, **2007**, *17*:3175-3181
- [4] Yoo S, Shin J Y, Kim G. *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*:439-443
- [5] Burriel M, Peña-Martínez J, Chater R J, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**, *24*:613-621
- [6] Zhang K, Ge L, Ran R, et al. *Acta Mater.*, **2008**, *56*:4876-4889
- [7] Jin M F, Zhang X L, Qiu Y E, et al. *J. Alloys Compd.*, **2010**, *494*:359-361
- [8] Kim J H, Manthiram A. *J. Electrochem. Soc.*, **2008**, *155*:385-390
- [9] Zhou Q J, Wang F, Shen Y, et al. *J. Power Sources*, **2010**, *195*:2174-2181
- [10] Chen D J, Ran R, Zhang K, et al. *J. Power Sources*, **2009**, *188*:96-105
- [11] Albert Tarancón, Mónica Burriel, José Santiso, et al. *J. Mater. Chem.*, **2010**, *20*:3799-3813
- [12] Taskin A A, Lavrov A N, Yoichi Ando. *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, *86*(9):091910-3
- [13] Liu Y. *J. Alloys Compd.*, **2009**, *477*:860-862
- [14] Zhang X T, Hao H S, He Q L. *Physica B*, **2007**, *394*:118-121
- [15] Xue J F, Shen Y, He T M. *J. Power Sources*, **2011**, *196*:3729-3735
- [16] Martin C, Maignan A, Pelloquin D. *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, *71*:1421-1423

- [17]Maignan A, Martin C, Pelloquin D, et al. *J. Solid State Chem.*, **1999**, **142**(2):247-260
- [18]Chen D, Wang F C, Shi H G. *Electrochim. Acta*, **2012**, **78**: 466-474
- [19]Lu K, Shen F Y, Rose Roberts, et al. *J. Power Sources*, **2014**, **268**:379-387
- [20]Sun L P, Huo L H, Zhao H. *J. Power Sources*, **2008**, **179**:96-100
- [21]Li Q, Sun L P, Zeng X. *J. Power Sources*, **2013**, **238**:11-16
- [22]Wang Y X, Zhao X Y, Lü S Q. *Ceram. Int.*, **2014**, **40**:11343-11350
- [23]Zhao H, Feng S H, Xu W. *Mater. Res. Bull.*, **2000**, **35**(15): 2379-2386
- [24]Asish K K, Pralong V, Caignaert V, et al. *J. Mater. Chem.*, **2007**, **17**:3347-3353
- [25]Daroukha M A, Vashooka V V, Ullmanna H, et al. *Solid State Ionics*, **2003**, **158**:141-150
- [26]Nagde K R, Bhoga S S. *Ionics*, **2009**, **15**:571-578
- [27]Jiang S P. *J. Power Sources*, **2003**, **124**:390-402
- [28]Gao Z, Liu X M, Bergman B, et al. *J. Power Sources*, **2011**, **196**:9195-9203
- [29]Kim J D, Kim G D, Moon J W, et al. *Solid State Ionics*, **2001**, **143**:379-389