

La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-α} 的微乳液法合成及其质子导电性研究

朱剑莉^{1,2} 张峰¹ 陈成¹ 马桂林^{*1}

(¹ 苏州大学化学化工学院, 苏州 215123)

(² 淮安信息职业技术学院基础部, 淮安 223003)

摘要: 采用微乳液法合成了 La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-α} 的共沉淀前驱体, 经初烧和烧结后制得 La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-α} 陶瓷样品, TEM 和 SEM 分析结果表明陶瓷样品具有良好的微观结构, XRD 分析结果表明陶瓷样品已形成了单相的 LaGaO₃ 钙钛矿斜方相结构。用气体浓差电池及气体的电化学透过等电化学实验方法对样品的导电性进行了表征和测试, 结果表明该样品具有优良的质子导电性能。氢浓差电池电动势的实测值与理论值吻合得很好, 离子迁移数为 1; 氢的电化学透过速率的实测值与理论值吻合得也较好, 证明该样品在氢气气氛中是一个优良的质子导体。

关键词: LaGaO₃; 质子导体; 微乳液法

中图分类号: O614.2; O614.37⁺¹; O614.33⁺¹

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)09-1621-06

Proton Conduction in La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-α} Ceramics Prepared by Microemulsion Method

ZHU Jian-Li^{1,2} ZHANG Feng¹ CHEN Cheng¹ MA Gui-Lin^{*1}

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

(²Basic Department, Huaian College of Information Technology, Huaian, Jiangsu 223003)

Abstract: The co-precipitate precursor of La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-α} ceramics was prepared by microemulsion method, and the ceramics were obtained by calcining and sintering the precursor. The results of TEM and SEM indicate that the ceramic specimen has a good morphology, and XRD result confirms that the ceramics is belong to a single orthorhombic phase of perovskite-type LaGaO₃. The conduction behavior was studied by using gas concentration cell and gas electrochemical permeation methods, and the excellent proton conduction was observed. The experimental values of the hydrogen concentration cell coincides well with the theoretical values, and the ionic transport number is unity. The observed rate of electrochemical hydrogen permeation is close to the theoretical rate, verifying that the ceramics is an excellent proton conductor under hydrogen atmosphere.

Key words: LaGaO₃; proton conductor; microemulsion

0 引言

众所周知, 高温质子导体是一类重要的功能材料, 在固体氧化物燃料电池(SOFC)、有机物的氢化和脱氢化、氢传感器、水蒸气电解器、氢的分离与纯化、

常压合成氨、核聚变反应堆废气中氢同位素的回收等电化学装置及膜反应器方面具有重要的应用价值和广泛的应用前景^[1,2]。自 Iwahara 发现³SrCeO₃ 钙钛矿型高温质子陶瓷以来, 已有很多质子导体相继被发现, 如: BaCeO₃^[4], AZrO₃(A=Ca, Sr and Ba)^[5], KTaO₃^[6],

收稿日期: 2007-06-04。收修改稿日期: 2007-07-23。

国家自然科学基金资助项目(No.20171034), 苏州大学“211 工程”基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: 32uumagl@suda.edu.cn

第一作者: 朱剑莉, 女, 29 岁, 在职硕士研究生; 研究方向: 功能无机材料。

Ba₃Ca_{1-x}Nb_{2-x}O₉^[7], Ln₂Zr₂O₇^[8], Sr₂TiO₄^[9]和 Ba₂SnYO_{5.5}^[10]等。在上述质子导体中, 掺杂的 BaCeO₃ 基及 Ba₃Ca_{1.18}Nb_{1.82}O_{9-α} 固溶体具有最高的质子电导率^[11]。目前对于质子传导的必要条件尚不大清楚, 一般认为, 有利于质子传导的必要条件通常包括: (1) 金属氧化物组分具有较高的碱性; (2) 低价态金属阳离子部分取代母体金属阳离子, 或组成轻微偏离化学计量组成, 具有利于质子传导的缺陷结构; (3) 单位化学式中含氧量相对较高^[12]。我们曾报道^[13,14], 对于 ABO₃ 钙钛矿型 BaCeO₃ 基固溶体, 晶体中的氧离子空位浓度、容忍因子 $t(t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}}$, 式中, r_A, r_B 和 r_O 分别为 A、B 位金属离子半径及氧离子半径) 等因素均能影响其质子导电性能。容忍因子 t 愈接近于 1, 氧化物的晶体结构愈接近于立方晶, 愈有利于质子及氧离子电导率的提高。例如, BaCeO₃ ($t=0.94$) 比 SrCeO₃ ($t=0.88$) 具有较高的容忍因子, 使得 BaCeO₃ 基氧化物通常比 SrCeO₃ 基氧化物具有更高的质子电导率。根据这一倾向有可能发现更多的钙钛矿型质子导体。在本研究中, 我们对于 ABO₃ 钙钛矿型 LaGaO₃ 基固溶体的质子导电性的研究进一步证实了上述倾向。

1994 年 Ishihara 报道^[15]用 Sr²⁺ 和 Mg²⁺ 离子对 LaGaO₃ 双掺杂的固溶体比传统的稳定化二氧化锆 (YSZ) 具有更高的氧离子电导率, 其中, La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-α} 在 800 °C 时的氧离子电导率高达 0.12 S·cm⁻¹, 与 YSZ 1000 °C 时的氧离子电导率相当, 且在很宽的氧分压范围(10⁵~10⁻¹⁵ Pa) 内几乎是纯的氧离子导体, 已成为较理想的中温 SOFC 固体电解质材料之一, 在国际上引起了很大关注。由于 LaGaO₃ 和 BaCeO₃, SrCeO₃ 具有相似的钙钛矿型结构, 其容忍因子 $t=0.97$, 高于 BaCeO₃ ($t=0.94$) 和 SrCeO₃ ($t=0.88$), 因此我们认为 LaGaO₃ 基固溶体有可能具有优良的质子导电性能。但是, 10 多年来, 关于 LaGaO₃ 基复合氧化物导电性能的研究仅仅局限于它们的氧离子导电性能, 而它们的质子导电性能一直被人们所忽视。Goodenough^[16] 虽探讨过 La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-α} 的质子导电性, 但并未发现其质子导电行为。最近我们采用高温固相法合成了 La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-α} 陶瓷, 通过研究发现该陶瓷在氢气气氛中具有优良的质子导电性^[17]。

LaGaO₃ 基固溶体传统的制备方法是固相法, 但采用此法通常需较高的烧结温度, 且易生成

LaSrGa₃O₇, MgGa₂O₄, LaSrGaO₄ 等杂相^[18], 这对其离子导电性能会产生不利影响。采用适宜的合成方法是制备单相 LaGaO₃ 基固溶体的关键。已有文献报道采用溶胶-凝胶法^[19]、EDTA-硝酸盐法^[20]、尿素-硝酸盐法^[21]等湿化学方法可制备单相或仅含痕量杂相的 LaGaO₃ 基固溶体。微乳液法是近年发展起来制备超细粒子的简便方法, 通常是将金属盐和沉淀剂分别在含表面活性剂、助表面活性剂、水及非极性有机溶剂组成的体系中形成微乳液后混合, 在很多个微小区域内发生沉淀反应, 可生成组成均匀、粒径小、粒径分布窄、无团聚或少团聚的超细沉淀粒子^[22]。但采用此法制备固体电解质前驱体超细粒子的报道很少见, 尤其是尚未见到有关 LaGaO₃ 基固溶体前驱体超细粒子的微乳液法制备的报道。本工作以 La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-α} 为研究对象, 采用微乳液法制备了 La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-α} 的纳米前驱体, 将前驱体在较低温度下烧结制得该化合物的单相固溶体, 采用氢浓差电池和氢泵等电化学方法研究了它的质子导电性。

1 实验部分

1.1 样品制备

所用原料为 La₂O₃、Sr(NO₃)₂、Ga、MgO、PEG、环己烷、无水乙醇、氨水、碳酸胺、和浓硝酸(均为分析纯试剂)。按照 10 g 产物 La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-α} 的化学计量比分别称取相应量的金属 Ga 和其他金属氧化物溶于浓硝酸, 制得相应硝酸盐溶液 50 mL。

微乳液 A: 将 40 mL 环己烷和 15 mL 无水乙醇(助表面活性剂)的混合液加入上述金属离子的硝酸盐溶液中, 再加入少量表面活性剂 PEG (0.05 g·mL⁻¹), 搅匀后为微乳液 A。

微乳液 B: 将 40 mL 环己烷和 15 mL 无水乙醇的混合溶液加入到 100 mL 的 (NH₄)₂CO₃-NH₄OH(共沉淀剂, 20 g(NH₄)₂CO₃ 溶于 80 mL 去离子水, 再加 20 mL 氨水) 的混合溶液中, 然后再加入少量 PEG (0.05 g·mL⁻¹), 搅匀后为微乳液 B。

在 50 °C 水浴中不断搅拌下, 将微乳液 B 慢慢地滴加到微乳液 A 中, 在滴加的过程中, 白色沉淀会逐渐出现, 并越来越多, 待沉淀完全后, 停止搅拌并静置 2 h, 然后过滤。将得到的白色前驱体用红外灯烘干(取少量白色前驱体做透射电镜分析), 用钢制模具压制成柱状后, 送入程控高温炉中于空气中 1100 °C 下初烧 4 h。将初烧后产物湿法球磨 3 h, 烘

干过筛(149 μm , 100 mesh)后,用 250 MPa 的等静水压力将粉体压制成直径约 20 mm, 厚度约 2 mm 的圆形薄片,在程控高温炉中、空气中 1 400 $^{\circ}\text{C}$ 下烧结 6 h 便得到咖啡色的 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ 陶瓷样品。

1.2 样品表征

用 DSC-TGA 热分析仪(Universal V 3.7A)对前驱体进行热分析,用 TEM(FEI Tecnai-G20)对前驱体进行形貌分析,用 SEM(日立 S-4700)对烧结体的表面和断面微结构进行观察。烧结体的 XRD 图用日本理学 D/MAX-IIIIC 型 X 射线衍射仪测定, X 射线源为 $\text{Cu K}\alpha(\lambda=0.15405 \text{ nm})$ 。

1.3 电性能测试

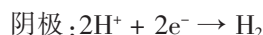
采用氢浓差电池方法^[14,23]测得陶瓷样品在氢气气氛中的离子迁移数。将陶瓷样品制成厚度为 1 mm 的圆形薄片,两面涂以铂黑(面积 0.5 cm^2),以铂网为集电体,在空气中 900 $^{\circ}\text{C}$ 热处理 1 h,分别向负、正极通入氢气及氢气-氙气混合气体,组装成如下的氢浓差电池:



测定该浓差电池的电动势 E_{obs} , 可由 E_{obs} 与该浓差电池电动势的理论值 E_{cal} 的比值求得陶瓷样品的离子迁移数 t_i :

$$t_i = \frac{E_{\text{obs}}}{E_{\text{cal}}}$$

我们采用氢的电化学透过(氢泵)方法^[24]进一步从实验上证实了该陶瓷样品的质子导电性。分别向阳极和阴极气室中通入氢气(氢气压力为 10^5 Pa)和氙气(载气),对氢泵施加直流电。如果陶瓷样品为质子导体,在外加直流电场的作用下,阳极气室中的氢分子失去电子成为质子,在直流电场作用下质子能够透过电解质薄片,在阴极得到电子重新成为氢分子。氢气-氙气混合气体中的氢含量用氢气传感器测定,可计算得到氢的电化学透过速率,可根据电化学透过速率的实测值与理论值之比求得质子迁移数。电极反应为:



2 结果与讨论

2.1 热分析

将过滤烘干得到的白色沉淀前驱体进行热分析,载气为空气,升温速率为 $20 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。图 1 是微乳液法得到的白色沉淀前驱体的 DSC-TGA 曲线,如

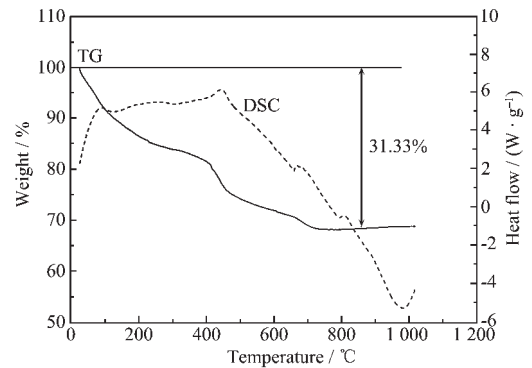


图 1 微乳液法制备 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ 前驱体的 DSC-TGA 曲线

Fig.1 DSC-TGA of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ precursor prepared by microemulsion method

图所示,样品在 400~700 $^{\circ}\text{C}$ 间的放热峰和失重可能对应着相应金属的碳酸盐和氢氧化物的分解,样品在 800 $^{\circ}\text{C}$ 以上几乎再也没有重量变化,整个升温过程中总失重为 31.33%,1 000 $^{\circ}\text{C}$ 左右的吸热峰可能对应的是一相变过程。为了让前驱体经过初烧后能够形成钙钛矿结构,选择的初烧温度为 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.2 TEM 和 SEM 分析

图 2 是前驱体的 TEM 照片。通过微乳液法制得了长约 200 nm, 粗约 10 nm 的纳米棒状前驱体,且分散均匀,没有明显团聚。图 3 是 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 初烧后粉体和 1 400 $^{\circ}\text{C}$ 烧结体的表面 SEM 照片。由图可见,前驱体经 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 初烧后仍然分散较均匀,没有很明显的团聚。1 400 $^{\circ}\text{C}$ 烧结后该陶瓷样品晶形生长良好,烧结致密。样品经测试证明不透气,满足电性能测试

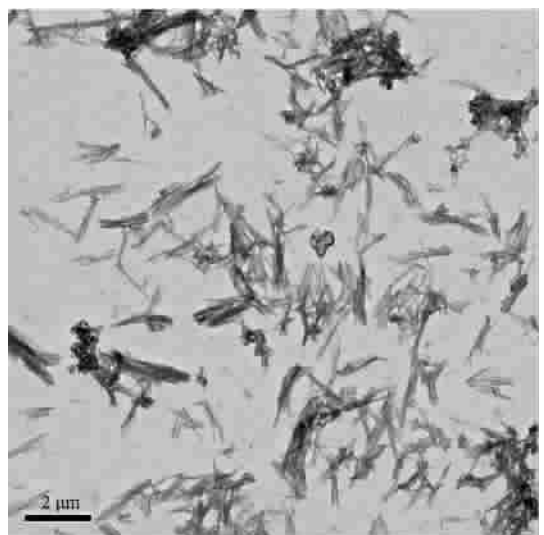
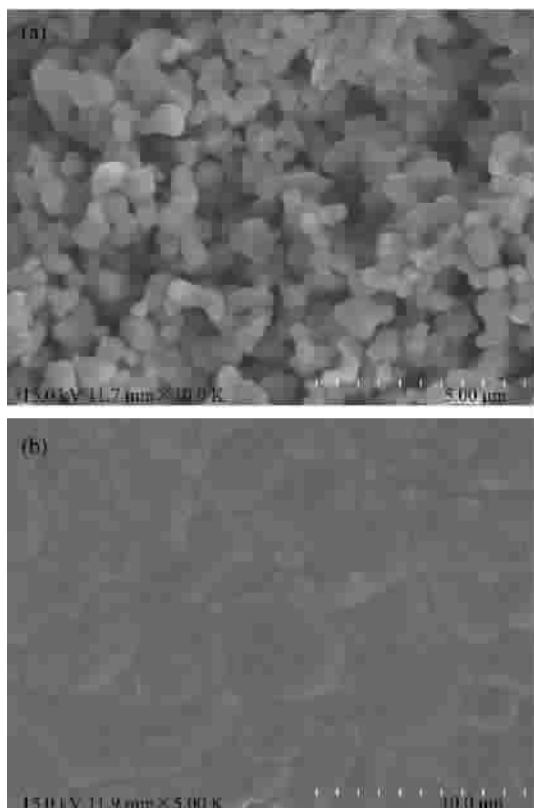


图 2 微乳液法制备的 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ 前驱体 TEM 照片

Fig.2 TEM image of the $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ precursor



(a) powder calcined at 1100 °C

(b) surface of ceramics sintered at 1400 °C

图 3 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ 样品的 SEM 照片Fig.3 SEM images of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ ceramics

的要求。

2.3 陶瓷样品的 XRD 分析

图 4 为 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ 样品粉末 XRD 图, 由图可见, 样品在 1100 °C 初烧后已初步形成了钙钛矿相, 只存在少量杂相峰, 1400 °C 烧结后, 样品 XRD 衍射峰与 PDF24-1102 卡上的衍射峰相一致, 无杂相峰出现, 表明在该烧结条件下, 样品已形成单相的钙钛矿型结构。可见微乳液法是制备单相 La-

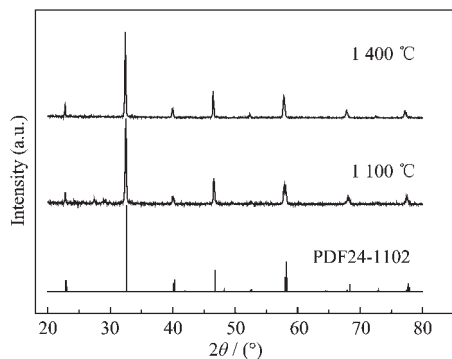


图 4 样品粉末的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of specimen

GaO_3 基固溶体的有效方法。这是由于金属离子及沉淀剂的 CO_3^{2-} 和 OH^- 在 W/O 微乳液体系的小水滴“微反应器”中发生沉淀反应时原料混合均匀, 生成的碳酸盐共沉淀前驱体组成均匀, 沉淀粒子小, 且很少团聚, 提高了样品粉体的烧结性能。

2.4 陶瓷样品的电性能

2.4.1 氢浓差电池的电动势

图 5 是以 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ 陶瓷为固体电解质的氢浓差电池在 600~1000 °C 的电动势 EMF 与气氛中氢气分压 p_{H_2} 的关系图。图中的 \blacklozenge 、 \blacktriangle 、 \blacktriangledown 、 \bullet 和 \blacksquare 符号分别表示在 600、700、800、900 和 1000 °C 的实验温度下氢浓差电池电动势的实测值 E_{obs} , 虚线表示与实验温度对应的电动势的理论值 E_{cal} ,

$$E_{\text{cal}} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{H}_2(\text{H})}}{p_{\text{H}_2(\text{L})}}$$

式中 R 为气体常量, T 为绝对温度, F 为法拉第常量, $p_{\text{H}_2(\text{H})}$ 、 $p_{\text{H}_2(\text{L})}$ 为负、正极气室中的氢气分压, $p_{\text{H}_2(\text{H})} > p_{\text{H}_2(\text{L})}$ 。图 5 清楚地显示, 各温度下的电动势实测值 E_{obs} 与理论值 E_{cal} 吻合得非常好, 由实测值与理论值所对应的直线斜率之比 ($t_i = E_{\text{obs}}/E_{\text{cal}}$) 可求得样品在氢气气氛中的离子迁移数 t_i 为 1。这表明该陶瓷样品在 600~1000 °C 下氢气气氛中是一个纯的离子导体。

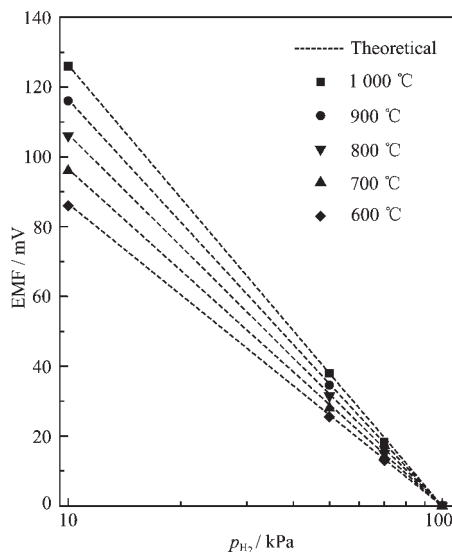


图 5 氢浓差电池的电动势

Fig.5 EMFs of the hydrogen concentration cell: $\text{H}_2(10^5 \text{ Pa}), \text{Pt}|\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}|\text{Pt}, \text{H}_2\text{-Ar}(p_{\text{H}_2})$

根据氢浓差电池电动势的大小仅仅可以衡量离子 (可能是质子或氧离子或质子与氧离子的混合离

子)迁移数的大小,并不能断定就是质子迁移数^[26]。因为未经干燥的氢气及氢气与氩气的混合气体中含有一定量的水蒸气和残存氧气,有可能存在氧离子导电。

2.4.2 氢的电化学透过(氢泵)性能

为了判断 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-x}$ 陶瓷样品在氢气气氛中是否是一个质子导体,我们进一步测定了该陶瓷样品的氢的电化学透过速率。典型的实验结果表示在图6中,虚线代表由法拉第定律求得的氢的理论透过速率。在电流密度低于 $15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,样品的氢透过速率的实验值(以■和●符号表示)与理论值吻合得很好,这进一步证实了该样品在氢气气氛中几乎是一个纯的质子导体,氧离子导电性可以忽略不计。当电流密度 $\geq 15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,氢的电化学透过速率的实测值逐渐偏离理论值。导致这一现象的因素较多,由于质子在铂电极上放电时存在一定程度的极化作用,而使电流效率降低^[27],此外,在大电流密度下,化合物可能出现电子导电。

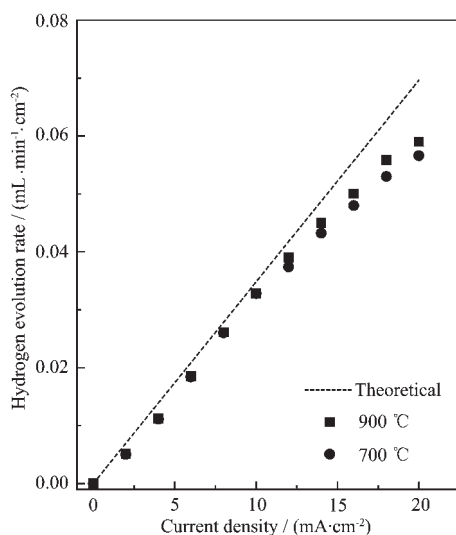


图6 氢的电化学透过速率

Fig.6 Electrochemical permeability rate of H_2

3 结论

本文采用微乳液法合成了 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-x}$ 的前驱体,在 $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结制得致密、纯相钙钛矿结构的陶瓷样品。着重研究了该陶瓷样品的质子导电性能。氢浓差电池电动势的实测值与理论值吻合得非常好,氢的电化学透过速率的实验值与理论值也吻合得较好,这些实验结果表明该样品在氢气气氛下为一个纯的质子导体,该陶瓷有望成为氢传感

器、氢泵、固体氧化物燃料电池等装置的理想固体电解质材料。

参考文献:

- [1] Iwahara H, Asakura Y, Katakira K, et al. *Solid State Ionics*, **2004**,**168**:299~310
- [2] Marnellos G, Stoukides M. *Science*, **1998**,**282**:98~100
- [3] Iwahara H, Esaka T, Uchida H, et al. *Solid State Ionics*, **1981**,**34**:359~363
- [4] Iwahara H, Uchida H, Ono K, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1988**,**135**:529~533
- [5] Yajima T, Kazeoka H, Yogo T, et al. *Solid State Ionics*, **1991**,**47**:271~275
- [6] Lee W K, Nowick A S, Boatner L A. *Solid State Ionics*, **1986**,**18/19**:989~993
- [7] Liang K C, Nowick A S. *Solid State Ionics*, **1993**,**61**:77~81
- [8] Shimura T, Komori M, Iwahara H. *Solid State Ionics*, **1996**, **86-88**:685~689
- [9] Shimura T, Suzuki K, Iwahara H. *Solid State Ionics*, **1998**, **113-115**:355~361
- [10] Murugaraj P, Kreuer K D, He T, et al. *Solid State Ionics*, **1997**,**97**:1~6
- [11] Du Y, Nowick A S. *Solid State Ionics*, **1996**,**91**:85~91
- [12] Iwahara H, Shimura T, Matsumoto H. *Electrochemistry*, **2000**, **68**:154~161
- [13] Ma G L, Shimura T, Iwahara H. *Solid State Ionics*, **1998**, **110**:103~110
- [14] Ma G L, Shimura T, Iwahara H. *Solid State Ionics*, **1999**, **120**:51~60
- [15] Ishihara T, Matsuda H, Takita Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, **116**:3801~3803
- [16] Feng M, Goodenough J B. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **1994**,**31**:663~672
- [17] Ma G L, Zhang F, Zhu J L, et al. *Chem. Mater.*, **2006**, **18**:6006~6011
- [18] Djurado E, Labeau M. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **1998**,**18**:1397~1404
- [19] PENG Cheng(彭程), ZHU Chang-Qing(朱昌青), MENG Jian(孟健). *Gongneng Cailiao (Journal of Functional Materials)*, **2003**,**34**(4):431~432
- [20] CAO Min(曹敏), XU Guo-Yue(徐国跃), ZHOU Jian(周健), et al. *Guisuanyan Tongbao(Bull. Chin. Ceramic Soc.)*, **2006**,**25**(1):101~104
- [21] WANG De(王德), CONG Li-Gong(丛立功), HE Qiang(贺强) et al. *Zhongguo Xitu Xuebao(Chin. J. Rare Earths Soc.)*, **2004**,**22**(2):238~242
- [22] HE Yong-Jun(贺拥军), YANG Bo-Lun(杨伯伦). *Huaxue*

- Tongbao(Chin. Chem. Bull.)*, **2003**,**66**(2):120~124
- [23]KANG Xin-Hua(康新华), YU Jie(于 玠), MA Gui-Lin(马桂林) et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2006**,**22**(4):738~742
- [24]Qiu L G, Ma G L, Wen D J. *Solid State Ionics*, **2004**,**166**: 69~75
- [25]QIU Li-Gan(仇立干), Ma Gui-Lin(马桂林). *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**,**19**(6):665~668
- [26]Shimura T, Esaka K, Matsumoto H, et al. *Solid State Ionics*, **2002**,**149**:237~246
- [27]Fujji H, Katayama Y, Shimura T, et al. *Journal of Electroceramics*, **1998**,**2**:119~125