

文章编号: 1000-324X(2008)01-0077-05

溶胶凝胶 - 自燃烧法合成 $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ 超细粉体

田长安, 刘俊亮, 蔡 俊, 曾燕伟
(南京工业大学 材料科学与工程学院, 南京 210009)

摘 要: 用柠檬酸和乙二醇做络合剂和燃料, 硝酸盐做氧化剂, 用氨水调节溶胶 pH 值, 通过溶胶凝胶 - 自燃烧法一步合成了可用于固体氧化物燃料电池 (SOFC) 的新型固体电解质 $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$. 用 XRD、TEM 等分析方法对合成粉体进行了物相测定与形貌观察, 并初步考察了粉体的烧结性能. 结果表明: 通过工艺参数的有效设计, 溶胶 - 凝胶和自燃烧过程可以在短时间内达到合成所需要的高温, 一步合成粒径约为 150~300nm 的单相 $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ 超细粉体, 其烧结温度比固相法制备的粉体的烧结温度约低 200°C.

关 键 词: $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$; 超细粉体; 自燃烧法合成; 磷灰石型电解质

中图分类号: TM911, TQ133 **文献标识码:** A

Synthesis of $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ Single-phase Ultrafine Powder by Sol-Gel Self-combustion Method

TIAN Chang-An, LIU Jun-Liang, CAI Jun, ZENG Yan-Wei

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

Abstract: Single-phase and ultrafine $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ powders were directly synthesized by a sol-gel self-combustion method using citric acid and ethylene alcohol as chelating reagents and fuels, nitrate as oxidant and ammonia to adjust the pH value of the system. XRD and TEM were employed for the phase identification and morphological observations of the obtained powders, which sintering performance was also studied. The results show that single-phase $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ powders with particles sizes ranging from 150nm to 300nm can be directly and rapidly synthesized through sol-gel and self-combustion processes without any additional thermal solid reactions on the properly selected reaction conditions. The ultrafine powders possess very high sintering activities, and can be well sintered at 200°C lower than the sintered temperature of the powders derived from conventional solid reactions.

Key words: $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$; ultrafine powder; synthesis by self-combustion; apatite-type electrolyte

1 引言

固体氧化物燃料电池 (SOFC) 的中低温化是 SOFC 商业化发展的必然趋势^[1,2], 而在中低温时具有高氧离子电导率的固体电解质材料是实现 SOFC 中低温化的关键. 因此, 近年来研究和探索适用于中低温 SOFC 的新型电解质材料已成为 SOFC 领域的研究热点之一^[3-5], 其中具有低活化能和高氧离子电导率的磷灰石型硅酸镧系氧化物受到了人们的广泛关注^[5-8].

目前, 制备具有磷灰石结构的硅酸镧 ($\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$) 电解质材料所需的粉体大多由传统高温固相反应法合成得到, 其过程常以氧化镧和氧化硅为原料, 通过机械混合研磨, 再经高温固相反应得到目标产物. 然而, 由于机械混合的不均匀性和固相反应的不完全, 高温固相反应法合成 $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ 时常伴有绝缘相 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 的产生^[5,9], 影响了电解质材料的性能. 此外, $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ 粉体属于难烧结材料, 用固相反应法制备的粉体由于

收稿日期: 2006-12-27, 收到修改稿日期: 2007-02-04

基金项目: 国家自然科学基金 (50642010); 江苏省自然科学基金 (BK2006182); 南京工业大学博士论文创新基金 (BSCX200601)

作者简介: 田长安 (1979-), 男, 博士研究生. E-mail: tianchangnan@tom.com 通讯联系人: 曾燕伟. E-mail: zengyanwei@tom.com

颗粒大和粒度分布不均匀,往往需要在 1700°C 以上长时间烧结才能满足致密性的要求,给高质量电解质材料的制备带来了很大的困难.同时,也不利于电解质同其他电池组件的共烧^[6,7].因此,如何合成与制备超细、高烧结活性的单相 $\text{La}_{0.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ 粉体材料已成为 $\text{La}_{0.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ 电解质材料制备的重要环节^[9,10].

溶胶凝胶-自燃烧法是近年来发展起来的一种复合氧化物粉体合成技术,它结合了溶胶-凝胶和自燃烧两种方法的优点:工艺简单、反应产物颗粒细小、化学成分均匀可控等等,在 SOFC 的阴极材料(如 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ^[11]、 $\text{La}_{0.7-x}\text{Sr}_x\text{Nd}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$ ^[12])、 CeO_2 基^[13]和 ABO_3 钙钛矿类电解质材料^[14]的合成制备中得到了应用.然而,目前国内外仍没有利用该方法合成制备硅酸镧系高温氧化物超细粉体的研究报道.本工作根据溶胶凝胶-自燃烧方法的原理,通过对反应体系组分和工艺条件的设计与优化,一步合成了具有化学计量组成的磷灰石型 $\text{La}_{0.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ 超细粉体,并就其合成机理、工艺参数和粉体的烧结性能进行了研究.

2 实验

实验所用试剂均为分析纯,主要试剂包括:硝酸镧 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,硅酸乙酯 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$,柠檬酸 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$,乙二醇 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$,硝酸铵 NH_4NO_3 ,氨水 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,乙醇 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

为有效地抑制硅酸乙酯的水解、缩合、聚合等反应,溶胶-凝胶过程选用乙醇作为溶剂.实验中,首先将摩尔比为 2:3 的柠檬酸和乙二醇溶于适量的乙醇中,加入柠檬酸摩尔量 1/3 的硅酸乙酯,搅拌得透明溶液;加入化学计量的硝酸镧, 80°C 加热搅拌至完全溶解,形成清亮溶液;加入适量硝酸铵,以调节体系氧化剂硝酸根离子含量;滴加少量氨水,将溶液 pH 值调节为 2.5;加热搅拌形成溶胶和凝胶,进而将凝胶置于 80°C 干燥箱内烘干.将所得干凝胶置于马弗炉中,在 350°C 下加热诱发自燃烧过程发生,合成得到疏松粉末状产物.

用瑞士 ARL 型 X 射线衍射仪 (XRD, $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1.5405\text{\AA}$) 对自燃烧产物进行物相分析,工作电压 / 管电流: 40kV/40mA,扫描范围 / 速度: $10^\circ \sim 70^\circ / (2^\circ/\text{min})$;用日本 JEM-200CX 型透射电子显微镜 (工作电压: 200kV) 观察与分析粉体的粒度和形貌;用 JW2004 型全自动氮吸附比表面仪 (北京精微高博公司) 测定粉体比表面积 (77K, LN),

测定前样品经 150°C 真空脱气处理 3h.

为考察粉体的烧结活性,超细 $\text{La}_{0.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ 粉体中加入 5% 的 PVA 溶液进行造粒,采用 769YP-15A 粉末压片机 (天津科器高新技术公司) 在 50MPa 下成型为 $\phi 20\text{mm} \times 1\text{mm}$ 的片状素坯,分别在 1350、1400、1450、1500 和 1550°C 烧结 10h,升温速率为 $100^\circ\text{C}/\text{h}$.采用阿基米德排水法测量烧结体的表观密度.采用英国 Solartron 公司 SI-1260 阻抗分析仪测定样品的电导率.

3 结果和讨论

3.1 自燃烧产物的 XRD、TEM 和 BET 测试与分析

图 1 为柠檬酸与硅酸乙酯摩尔比为 3:1、乙二醇与柠檬酸摩尔比 3:2、硝酸根与有机组分 (柠檬酸和乙二醇) 的摩尔比为 6:1、 $\text{pH}=2.5$ 的条件下自燃烧产物的 XRD 谱图.可以看出,自燃烧产物的 XRD 与 JCPDS 中 $\text{La}_{0.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ XRD 谱图 (编号 JCPDS 49-443) 的所有衍射峰均达到了吻合,且无其他杂峰.因此,可以认为:在本实验条件下利用溶胶凝胶-自燃烧法直接合成了单相的具有磷灰石结构的 $\text{La}_{0.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ 粉体.利用 Jade 软件对图 1 所示 $\text{La}_{0.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ 的 XRD 衍射谱进行了拟合分析,其主要衍射峰参数及其相关微结构参数如表 1 所示.自燃烧产物 $\text{La}_{0.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ 的晶格常数 $a=b=9.6991\text{\AA}$ 、 $c=7.1557\text{\AA}$,与文献 [9] 报道的结果相近.

图 2 为自燃烧产物经适当研磨分散后粉体颗粒的 TEM 照片.由图可见,粉体颗粒具有非球形的几何形状,其粒度大约在 150~300nm 之间.

自燃烧产物粉体经 150°C 真空脱气处理后测得比表面积为 $5.54\text{m}^2/\text{g}$.假定粉体微粒为球形,根据

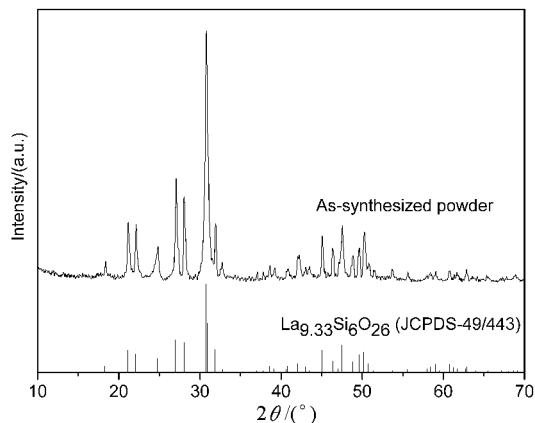


图 1 自燃烧粉体的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the self-combustion powder product

表 1 自燃烧产物粉体 XRD 衍射分析数据

Table 1 Microstructural data of the self-combustion powder product from XRD

(hkl)	2θ	FWHM	Sherrer's size Crystal structure:	
			/nm	Hexagonal,S.G.:P6 ₃ /m
(111)	22.140	0.266	32.8	cell's parameters/Å: $a=b=9.6991$ $c=7.1557$
(210)	28.061	0.260	34.2	
(222)	43.058	0.429	20.5	
(213)	47.521	0.231	41.6	
(321)	48.860	0.342	26.6	
(410)	49.621	0.405	34.5	

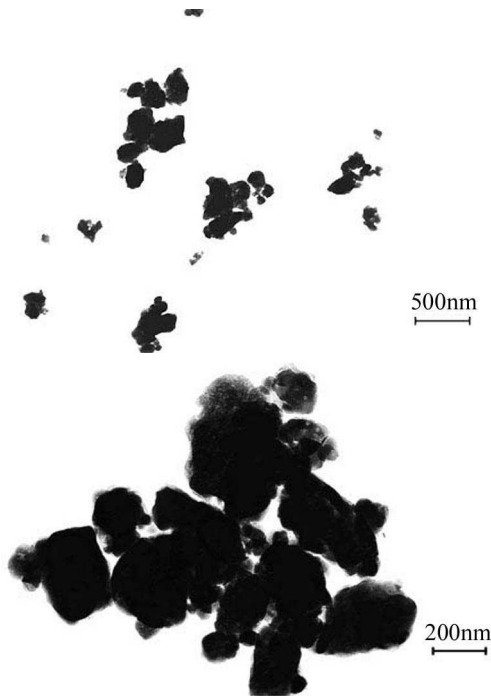


图 2 自燃烧产物的 TEM 照片

Fig. 2 TEM images of the self-combustion powder product

公式 $D_{\text{BET}}=6/(S \cdot \rho)$ (式中 D_{BET} 为平均颗粒直径, S 为比表面积, ρ 为粉体理论密度, 由晶胞参数计算得到粉体的理论密度 $\rho=5.376\text{g}/\text{cm}^3$) 计算得到粉体颗粒的平均直径为 201nm. 这一结果与自燃烧产物粉体颗粒的 TEM 观察分析结果一致.

3.2 自燃烧产物 $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ 超细粉体的烧结性能

图 3 为在不同烧结温度下烧结后片状样品的烧结密度. 可以看出, 样品在 1500°C 烧结 10h 后表观密度为 $4.92\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 达到理论密度的 90%. 这一结果与传统固相法制备的粉体在 1700°C 烧结所获得的样品表观密度相近 [6,7]. 因此, 研究制备的 $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ 超细粉体比传统固相反应法制备的粉体烧结温度降低了 200°C , 表明溶胶凝胶 - 自燃烧

法制备的 $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ 超细粉体具有很高的烧结活性.

3.3 烧结样品的电导率

图 4 给出了在 1500°C 煅烧 10h 的 $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ 的电导率和温度的关系. 图 4 中的点来自交流阻抗谱的数据. 由图可见, $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ 在 800°C 时电导率为 $2 \times 10^{-3}\text{S}/\text{cm}$; $\ln(\sigma T)$ 与 $10^3 \cdot T^{-1}$ 之间近似呈线性关系, $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ 的电导率与温度的关系可以用经典的 Arrhenius 理论进行解释, 即

$$\sigma T = A \exp(-E_a/kT) \quad (1)$$

式中, σ 为电导率, A 为特征常数, E_a 为电导活化能, k 为 Boltzmann 常数, T 为绝对温度. 根据图 4 中直线的斜率可求得 $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ 的电导活化能为 0.73eV.

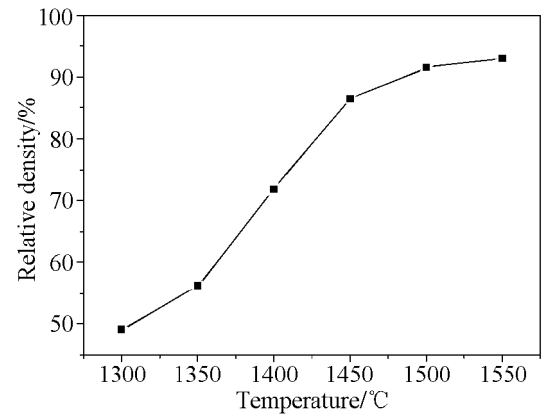


图 3 烧结温度对烧结体密度的影响

Fig. 3 Effect of sintering temperature on density

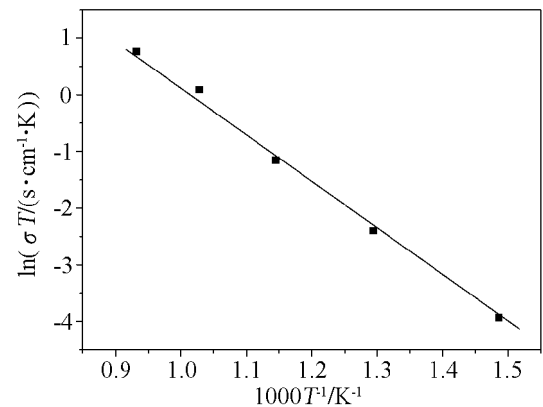


图 4 $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ 样品的 Arrhenius 曲线

Fig. 4 Arrhenius plots of $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$

3.4 柠檬酸和乙二醇对溶胶形成的影响

柠檬酸和乙二醇在溶胶凝胶 - 自燃烧法合成粉体的过程中既是络合剂又是自燃烧所需要的燃料. 考虑到常用的硅源 — 硅酸乙酯易水解, 为了使硅和镧在分子或原子尺度上达到均匀分布, 本实验采用乙醇为溶剂. 柠檬酸除了

与镧发生络合反应外,可与硅酸乙酯反应生成 $\text{Si}\{[\text{COH}(\text{COOH})][\text{CH}_2(\text{COO})]_2\}_2$, $\text{Si}\{[\text{COH}(\text{COOH})][\text{CH}_2(\text{COO})]_2\}_2$ 与乙二醇发生酯化反应形成大分子网络结构^[15,16],避免了硅酸乙酯的水解,从而使溶液中的镧与硅在分子尺度上达到均匀分布,为单相均匀的 $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ 的合成创造了条件.为此,体系中柠檬酸与乙二醇的含量应足以满足与硅酸乙酯及镧的均匀络合,同时在凝胶化过程中不出现任何沉淀.根据硅酸乙酯与柠檬酸、乙二醇之间的化学反应,就硅酸乙酯而言要求柠檬酸含量为硅酸乙酯摩尔量的 2 倍,而乙二醇含量与柠檬酸摩尔量相等.而柠檬酸除了与硅酸乙酯络合外还与金属镧离子络合,因此欲使镧与硅在分子尺度上达到均匀分布,柠檬酸与硅酸乙酯的摩尔比应 $>2:1$.实验表明,当柠檬酸与硅酸乙酯的摩尔比为 $2:1$ 、乙二醇与柠檬酸摩尔比为 $1:1$ 时,溶胶体系为淡黄色清亮溶液,但是加热时有沉淀出现.分析认为这是因为体系中柠檬酸和乙二醇的加入量不足,体系中存在部分未能完全络合的金属离子,故需要适量增加柠檬酸和乙二醇的量.当柠檬酸与硅酸乙酯的摩尔比为 $3:1$ 、乙二醇与柠檬酸的摩尔比为 $3:2$ 时,溶胶为淡黄色清亮稳定的溶液,且加热凝胶化过程中无沉淀出现,能得到均匀的凝胶.因此,可以认为:为了保证体系化学组分处于均匀分散的状态,柠檬酸与硅酸乙酯的摩尔比及乙二醇与柠檬酸的摩尔比应分别不低于 $3:1$ 和 $3:2$.

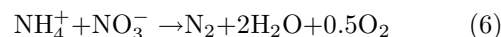
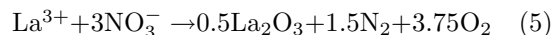
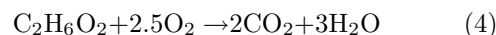
3.5 溶液 pH 值对溶胶稳定性的影响

在金属硝酸盐和柠檬酸共存的溶液体系中,醛基、羧基可与金属离子络合形成金属络合物,其溶液的 pH 值是影响络合程度的重要因素. pH 值较低,有机物的电离受到抑制,因而影响其与金属离子的络合; pH 值过高,在金属离子与有机物络合之前,金属离子会发生沉淀反应.为了得到稳定的溶胶和凝胶,使镧与硅在分子尺度上均匀分布,需要调节溶液的 pH 使溶胶体系中的金属阳离子处于完全络合状态.实验中通过滴加氨水调节溶胶体系的 pH 值,并仔细观察了 pH 值从 0.5 变化到 3 溶胶体系稳定性和凝胶化情况.发现当 $\text{pH} \geq 2.8$ 时溶胶体系出现絮状物,加热时有白色沉淀生成,而当 $\text{pH} < 2.8$ 时溶胶体系呈现为淡黄色清亮溶液,加热时无沉淀发生.因此,为保证体系化学组分处于均匀分散的状态,其 pH 值不应超过 2.8.

3.6 硝酸根 / 燃料摩尔比对自燃烧反应的影响

为合成得到单相均匀的 $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ 超细粉体,不仅要求硝酸镧与硅酸乙酯的摩尔比为

$9.33:6.00$ 、柠檬酸与硅酸乙酯的摩尔比为 $3:1$ 、乙二醇与柠檬酸的摩尔比为 $3:2$,使镧与硅在分子尺度上达到均匀分布,同时还要求体系中有足量的氧化剂硝酸根与燃料发生反应,以使干凝胶中发生的原位自燃烧反应能够达到合成反应所需要的热量与温度.根据合成化学计量 $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ 体系中所引入的各种试剂,假设自燃烧产物为 CO_2 、 N_2 、 H_2O 和 $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$,自燃烧过程中可能出现的中间反应为^[17-20]:



以合成 1mol 的 $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ 为例,体系中需引入的硝酸镧、硅酸乙酯、柠檬酸及乙二醇分别为 9.33、6、18 和 27mol.根据化学反应式(2)、(3)、(4)和(5)可知:体系中硅酸乙酯、柠檬酸和乙二醇中的碳与氢被完全氧化生成 CO_2 和 H_2O 时所需要的总氧量为 220.5mol;而由 9.33mol 硝酸镧仅能提供 35mol 的氧,理论上仅能氧化系统中 15.9% 的碳和氢.实验发现,在不外加氧化剂的情况下,干凝胶自燃烧引发困难,产生大量的黑烟,得到黑色块状燃烧产物,不能生成 $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$.这说明硝酸镧自身不能提供足量的氧化剂与燃料发生反应,以在短时间内释放大热,达到 $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ 合成反应所需的温度.

本实验通过外加适量 NH_4NO_3 的方法来解决氧化剂不足的问题. NH_4NO_3 是一种良好的氧化剂,它的燃烧产物除活性氧外是 H_2O 和 N_2 ,可在不引入杂质的前提下为燃烧体系引入所需的氧化剂.实验表明:加入 NH_4NO_3 后,提高了体系中硝酸根与柠檬酸和乙二醇的摩尔比,使自燃烧反应的程度、放热量和燃烧温度均得到提高,燃烧产物中残余碳的量随之减少.为合成单相均匀的 $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ 超细粉体需要在有效提高和控制体系中氧化剂量的基础上,使燃烧产物中有一定量的残余碳,以减少 $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ 颗粒间的团聚,获得高分散、均匀细小的颗粒.实验发现,在外加 240mol NH_4NO_3 (体系中硝酸根与柠檬酸和乙二醇的摩尔比约为 $6:1$) 的条件下,体系自燃烧反应剧烈,反应体系温度达 1150°C 、持续时间约 30s,并合成了颗粒尺寸约为 150~300nm 的单相磷灰石结构 $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ 超细粉体.与文献[21]中报道传统固相反应法需在 $1350^\circ\text{C}/16\text{h}$ 条件下才能形成磷灰石型氧化物 $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ 相比,实验溶胶

凝胶 - 自燃烧法使硅和镧离子在分子水平上实现均匀混合, 省去了非均相固相反应所需的扩散过程, 从而在较低温度 ($\leq 1150^\circ\text{C}$) 下和极短的时间 ($\sim 30\text{s}$) 内合成了 $\text{La}_{0.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ 超细粉体.

4 结论

1. 采用溶胶凝胶 - 自燃烧法直接获得了 $\text{La}_{0.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ 超细粉体. 柠檬酸和乙二醇的用量及前驱体溶液的 pH 值对溶胶和凝胶的形成有很大的影响. 在柠檬酸与硅酸乙酯的摩尔比和乙二醇与柠檬酸的摩尔比分别不低于 3:1 和 3:2、 $\text{pH} < 2.8$ 时可得到均匀的溶胶和凝胶, 使硅和镧在分子水平上达到均匀混合. 反应体系中硝酸根与燃料柠檬酸和乙二醇的摩尔比是影响自燃烧反应的重要因素. 当体系中硝酸根与柠檬酸和乙二醇的摩尔比为 6:1 时, 自燃烧反应可放出足够的热量促使 $\text{La}_{0.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ 合成.

2. 溶胶凝胶 - 自燃烧法合成的粉体具有单相磷灰石型晶体结构, 颗粒尺寸约为 $150 \sim 300\text{nm}$ 、比表面积为 $5.54\text{m}^2/\text{g}$. 粉体具有良好的烧结活性, 在 1500°C 烧结 10h 时即可得到相对密度为 90% 的陶瓷烧结体, 此烧结体在 800°C 的电导率为 $2 \times 10^{-3}\text{S}/\text{cm}$, 电导活化能为 0.73eV .

参考文献

- [1] Suda S, Mikio I, Eri N, *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, **26**: 593–597.
- [2] 扬乃涛, 孟秀霞, 谭小耀, 等 (YANG Nai-Tao, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2006, **21** (2):

409–414.

- [3] 田长安, 曾燕伟. 电源技术, 2006, **30** (4): 329–333.
- [4] Lee D S, Kim W S, Choi S H, *et al.* *Solid State Ionics*, 2005, **176**: 33–39.
- [5] Panteix P J, Julien I, D. Bernache-Assollant, *et al.* *Materials Chemistry and Physics*, 2006, **95**: 313–320.
- [6] Susumu N, Masatomi S. *Journal of the European Ceramic Society*, 1998, **18** (10): 1413–1418.
- [7] Hideki Y, Shigeo T. *Solid State Ionics*, 2005, **176**: 2395–2398.
- [8] Shaula A L, Kharton V V, Marques F M B. *Journal of Solid State Chemistry*, 2005, **178**: 2050–2061.
- [9] Tao S W, Irvine J T S. *Materials Research Bulletin*, 2001, **36**: 1245–1258.
- [10] Célrier S, Laberty C, Ansart F, *et al.* *Ceramics International*, 2006, **32** (3): 271–276.
- [11] 付长璟, 孙克宁, 张乃庆, 等. 功能材料, 2006, **37** (6): 925–928.
- [12] 程乐华, 王 敏, 陈永红. 应用化学, 2006, **23** (5): 561–565.
- [13] 徐红梅, 严红革, 陈振华. 硅酸盐学报, 2006, **34** (4): 393–397.
- [14] 张乃庆, 孙克宁, 朴金花, 等. 人工晶体学报, 2004, **33** (5): 758–761.
- [15] Souza F L, Bueno P R, Longo E, *et al.* *Solid State Ionics*, 2004, **166**: 83–88.
- [16] Leite E R, Carreño N L V, Longo E, *et al.* *Chem. Mater.*, 2002, **14**: 3722–3729.
- [17] Hwang C C, Tsai J S, Huang T H, *et al.* *Journal of Solid State Chemistry*, 2005, **178**: 382–389.
- [18] 孟 波, 谭小耀, 杨乃涛, 等. 材料工程, 2005, **6**: 31–35.
- [19] 尧巍华, 张中太, 唐子龙, 等. 稀有金属材料与工程, 2004, **33** (4): 421–423.
- [20] Ana M Segadães, Marco R Morelli, Ruth G A Kiminami. *Journal of European Ceramic Society*, 1998, **18** (7): 771–781.
- [21] Sansom J E H, Richings D, Slater P R. *Solid State Ionics*, 2001, **139**: 205–210.