

# 氧化铋基电解质的性能及研究进展

禄靖雯<sup>1</sup>, 谢婉莹<sup>1</sup>, 陈潞潼<sup>1</sup>, 李冰雪<sup>1</sup>, 任宇冰<sup>1</sup>, 张梦珂<sup>1</sup>, 孙启瑞<sup>1</sup>, 张洁<sup>1,2,3\*</sup>

<sup>1</sup>郑州师范学院物理与电子工程学院, 河南 郑州

<sup>2</sup>郑州大学物理学院(微电子学院), 河南 郑州

<sup>3</sup>郑州威科姆科技股份有限公司, 河南 郑州

收稿日期: 2022年5月12日; 录用日期: 2022年6月13日; 发布日期: 2022年6月20日

## 摘要

中低温固体氧化物燃料电池(SOFC)是未来燃料电池发展的重要方向, 而适用于中低温的固体电解质是中低温SOFC的关键材料。 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 基电解质在低温区(600°C以下)具有优异的电学性能, 因此是理想的中低温电解质材料。本文从 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 基电解质的导电原理和不同价态离子掺杂的角度综述了 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 基固体电解质的发展现状。 $\delta$ 相的 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 基电解质具有最高的电导率, 但其稳定的温度范围很窄, 因此获得在低温下(600°C以下)稳定的 $\delta$ 相是 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 基电解质发展需要克服的关键技术难题, 目前主要通过掺杂的方法来实现稳定的 $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 从而得到具有良好电学性能的 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 基电解质。

## 关键词

固体氧化物燃料电池, 氧化铋, 掺杂改性

# Properties and Research Progress of Bismuth Oxide Based Electrolytes

Jingwen Lu<sup>1</sup>, Wanying Xie<sup>1</sup>, Lutong Chen<sup>1</sup>, Bingxue Li<sup>1</sup>, Yubing Ren<sup>1</sup>, Mengke Zhang<sup>1</sup>, Qirui Sun<sup>1</sup>, Jie Zhang<sup>1,2,3\*</sup>

<sup>1</sup>College of Physics and Electronic Engineering, Zhengzhou Normal University, Zhengzhou Henan

<sup>2</sup>School of Physics (School of Microelectronics), Zhengzhou University, Zhengzhou Henan

<sup>3</sup>Zhengzhou Vcom Science & Technology Co. Ltd., Zhengzhou Henan

Received: May 12<sup>th</sup>, 2022; accepted: Jun. 13<sup>th</sup>, 2022; published: Jun. 20<sup>th</sup>, 2022

## Abstract

The medium and low temperature solid oxide fuel cell (SOFC) is an important direction for the

\*通讯作者。

文章引用: 禄靖雯, 谢婉莹, 陈潞潼, 李冰雪, 任宇冰, 张梦珂, 孙启瑞, 张洁. 氧化铋基电解质的性能及研究进展[J]. 应用物理, 2022, 12(6): 337-342. DOI: 10.12677/app.2022.126039

future development of fuel cells, and the solid electrolyte suitable for medium and low temperature is the key material for medium and low temperature SOFC.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -based electrolytes have excellent electrical properties in the low temperature region (below  $600^\circ\text{C}$ ), so they are ideal medium-low temperature electrolyte materials. In this paper, the development status of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -based solid electrolytes is reviewed from the perspective of the conductivity principle of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -based electrolytes and the doping of ions with different valence states. The  $\delta$ -phase  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -based electrolyte has the highest conductivity, but its stable temperature range is very narrow. Therefore, obtaining the  $\delta$ -phase stable at low temperature (below  $600^\circ\text{C}$ ) is a key technical problem that needs to be overcome in the development of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -based electrolyte. At present, it is mainly achieved  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  by doping so as to obtain  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  based electrolyte with good electrical properties.

## Keywords

Solid Oxide Fuel Cells, Bismuth Oxide, Doping Modification

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种新型的高效能量转换设备,因其对环境污染小,近年来受到越来越多的关注。传统的 SOFC 电解质材料为氧化锆基电解质,但因其工作温度需要在  $800^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ ,过高的温度不仅使操作困难,而且密封难度大。因此迫切需要降低固体氧化物燃料电池的工作温度,并寻求适合中低温的电解质材料。研究发现氧化铋基固体电解质的氧离子导电性优良,比其他开发中的固体电解质具有更好的发展前景[1]-[29]。彭程研究组提出  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  基氧化物在低温下具有很高的离子电导,其  $\delta$ 相具有最高的电导率,大约为  $0.1\text{ S/cm}$ ,在相同温度下( $800^\circ\text{C}$ )是 YSZ 电导率的 20 倍[10]。

$\text{Bi}^{3+}$ 具有易于极化的孤对电子,且  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  离子之间键能较低,故晶格中氧空位的迁移率较高。但在常温下  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  为单斜晶系,高电导率的  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  只能在  $730^\circ\text{C}\sim 825^\circ\text{C}$  的狭窄温度范围内存在,并且在低氧分压下易被还原成金属铋而降低离子电导。因此常常采用对  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  进行掺杂来获得低温下稳定的  $\delta$ 相,从而得到具备良好电学性能的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  基电解质。

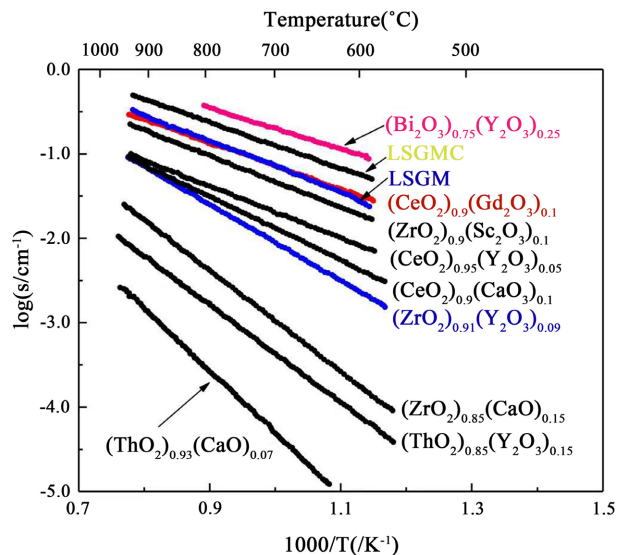
## 2. $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 基电解质材料的结构和性能

氧化铋基电解质是目前所开发出来的电解质材料中电导率最高的(图 1) [14]。 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  是一种多晶型的氧化物,纯的氧化铋材料有四种晶型:  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  和  $\delta$  相,表 1 所示。在室温下,纯氧化铋为单斜  $\alpha$  相,加热到  $1002\text{ K}$  转变为面心立方结构  $\delta$  相,冷却到  $923\text{ K}$  形成  $\beta$  相[10]。在  $1002\text{ K}$  和  $1098\text{ K}$  这样一个较窄的温度范围内则呈现为体心立方结构  $\gamma$  相并且稳定存在。在  $923\text{ K}$  以下还会出现体心立方结构的( $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ )和四方结构的( $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ )亚稳态相[15]。

$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  具有最高的离子电导率,但是萤石结构的  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  只能在很窄的温度范围内存在( $730^\circ\text{C}\sim 825^\circ\text{C}$ ) [15],且低温时由  $\alpha\rightarrow\delta$  相的相变会产生巨大的体积变化,导致材料的断裂和性能的严重恶化。同时  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  基电解质在低氧分压下极易还原成金属铋,限制了  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  基电解质材料在 SOFC 中的应用[7]。

Harwig 等系统研究了  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的相变、结构参数及其导电性[16]。研究显示:氧化铋的四种晶型有着不同的导电方式: P 型空穴导电和氧离子导电。而  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  高度无序性的缺陷立方萤石结构,晶格有 25%的

本征氧缺陷的特征决定它是以氧离子导电为主。氧离子随机占据剩余空位的氧亚晶格，且氧离子在氧亚晶格上呈统计分布。 $6s^2$  在  $\text{Bi}^+$  结构中的存在导致阳离子网络的强极化，增强了氧离子通道的瓶颈，这也是它离子电导率很高的原因。在可比温度下，是所有氧离子导体中电导率最高的。



**Figure 1.** Relationship between conductivity and temperature of different oxygen ion conducting electrolytes  
**图 1.** 不同氧离子导电电解质的电导率与温度的关系图

**Table 1.**  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  phase structure and corresponding conductivity [15]

**表 1.**  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  相结构及对应电导率[15]

材料	相结构	电荷载体	最高电导率 ( $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )
$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	单斜相	电子 + 空穴	$1\cdot 10^{-4}\sim 1$	729
$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	正方相	电子 + 离子	$1\cdot 10^{-4}\sim 1\cdot 10^{-1}$	648~663
$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$	体心正方体	电子 + 离子	$1\cdot 10^{-4}\sim 1\cdot 10^{-1}$	641~650
$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	面心正方体	$\text{O}^{2-}$	$1\cdot 10^{-1}$	730~825

$\text{Bi}_2\text{O}_3$  除了结构上具有离子导电的优越性之外，还对氧气的分离反应有很好的催化活性，有助于氧气的迁移过程，从而提高氧离子的导电性。

但  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  基电解质迟迟不能广泛的应用于 SOFC 中，主要有两个方面：1)  $\delta$  相的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  狭窄的温度稳定区域。即便是掺杂过后能够稳定的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  基电解质，在温度小于  $700^{\circ}\text{C}$  时，其立方结构也会发生改变，产生导电性很差的新结构：菱方相。2) 低氧分压条件下， $\text{Bi}_2\text{O}_3$  基电解质极易被还原，在材料表面出现细小的金属微粒，不仅导致电子导电，还会令离子电导率大幅下降。

### 3. 掺杂对 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 基电解质的影响

鉴于  $\delta$  相的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  只能在  $730^{\circ}\text{C}\sim 825^{\circ}\text{C}$  的狭窄温度范围内存在的原因，若要使得氧化铋基电解质材料得到广泛的应用，就要保证  $\delta$  相的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  在大的温度范围内性质的稳定。许多实验结果指出：采用等价或其他价态离子替代  $\text{Bi}^+$  离子，或者用稀土金属对  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  进行掺杂，能获得在低温下稳定的  $\delta$  相，克服相变过程因体积变化而引起的形变与机械应力，从而提高氧化铋基电解质材料离子电导率。

### 3.1. 单掺杂

#### 3.1.1. 二价离子单掺

实验常用锶、钙、铅、钡等的二价离子对氧化铋进行掺杂。Yoo [17]研究表明：以面心立方结构存在的固溶体可以在很宽的高温区域形成，但在室温下无法稳定。并且离子半径越大，稳定区域越小。对于铅和钡的掺杂，离子半径越大越无法形成稳定的固溶体。马金福等研究了 Ca 掺杂的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  体系，结果表明掺杂后体系在常温下保持面心立方相  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ，700℃的电导率达到 0.16 S/cm [18]。Takahashi 等研究结果表明二价离子  $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  部分替代  $\text{Bi}^{3+}$  时能在很宽的温度范围形成稳定的  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  [19]。

#### 3.1.2. 三价离子单掺

谭令等通过固相法制备  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  掺杂的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  基电解质，得到了片状结构、Sc 在  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  基体中均匀分布的  $\delta$  相  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  基电解质，800℃时电解质的电导率达到 0.059 S/cm [12] [20]。Takahashi 等研究结果表明三价离子  $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Ln}^{3+}$ 、 $\text{Nb}^{3+}$ 、 $\text{Sm}^{3+}$  部分替代  $\text{Bi}^{3+}$  时能在很宽的温度范围形成稳定的  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  [19]。

$\text{Y}_2\text{O}_3$  掺杂的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  体系研究的最为广泛，研究主要集中在通过适量的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  掺杂使  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  能在低温下长时间稳定在高电导率的面心立方相。Takahashi 的实验用含 0~60 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  对  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  进行掺杂并对比，虽得出一部分不同摩尔含量随温度变化的关系，却没有确定反应相关系[21]。Watanabe 等经研究后认为  $\text{Y}_2\text{O}_3$  含量在 25 mol% 左右时的低温稳定相为六方结，此六方相的电导率比亚稳立方相的电导率低一个数量级[22]。梁广川研究组以  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  系为基础做实验。在  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  系统中掺入  $\text{ZrO}_2$ ，抑制  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  立方到菱方相变，使其在低温长时间退火后还能保持立方相[23]。Watanabe 等又研究了  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  系统的相变过程，发现体系在 720℃左右从低温六角结构转化为面心立方结构的  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ，此结构可以稳定保持至室温状态[24]。上海大学甄强等制备出纳米晶  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$  固体电解质，测试结果表明  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$  电解质在 300℃以上时电导率超过  $10^{-6} \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  [8]。

#### 3.1.3. 其他高价离子单掺

Esaka 等研究了 Ti、Sn、Zr、Te 等四价元素单掺的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  体系，发现这些 Ti、Sn、Zr、Te 单掺的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  体系都无法形成稳定的高电导率相  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ，并且在 700℃以下呈现出较低的电导率[25]。Tompsett 等研究了五价的  $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$  和六价的  $\text{WO}_3$  掺杂  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ，结果表明  $7\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}2\text{WO}_3$  和  $3\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}\text{WO}_3$  在室温下具有相同的四方晶体结构，而  $\text{Bi}_{23}\text{V}_4\text{O}_{44.5}$  和  $\text{Bi}_{23}\text{P}_4\text{O}_{44.5}$  在 1123 K 以上呈现三斜晶系结构[26]。

### 3.2. 双掺杂

Watanabe 等研究了  $\text{Er}_2\text{O}_3$ 、 $\text{WO}_3$  双掺的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  体系，研究结果表明双掺的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  体系为面心立方结构  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ，此结构可以稳定在 1000℃以上。材料呈现出良好的氧离子电导，550℃电导率为 0.05 S/cm [27]。Zha S W 等制备了 Sr、Al 双掺的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  基电解质，分析结果表明体系为正交结构，其中  $\text{Bi}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Al}_4\text{O}_{9.5}$  在 700℃和 800℃的电导率分别为 0.08 和 0.28 S/cm [28]。

唐安江等人用氧化镱和氧化钨对氧化铋进行双掺杂的实验，分析结果表明：在 800℃的烧结温度下可以获得高电导率的 Te、W 双掺的  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  电解质(DWSB)，DWSB 与 YSZ 的电导率随温度的变化曲线如图 2 所示。Te、W 双掺的  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  电解质在 700℃时电导率达 18.7 S/cm，在 500℃下的电导率比传统的 YSZ 电解质高 1 到 2 个数量级[13]。

### 3.3. 多掺杂

Vannier 等研究了用 Cu-Ni, Cu-Zn, Ni-Zn 和 Cu-Mo 分别部分替代  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  体系中 V 位的三掺体系，发现与  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  单掺 V 或 Cu 相比，各个三掺体系的氧离子电导都没有得到明显提高[29]。

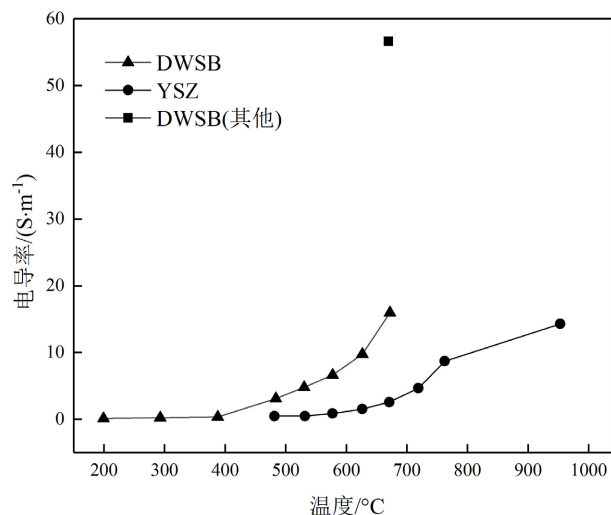


Figure 2. DWSB and YSZ conductivity curves [8]

图 2. DWSB 与 YSZ 电导率曲线[8]

#### 4. 总结与展望

氧化铋基电解质是具有发展潜力的一类材料，特点是在中低温下易烧结成型，且具有很高的氧离子导电性。通过掺杂可以降低氧化铋基电解质在低温还原气氛下被还原的可能，使氧化铋能够稳定在高电导率的  $\delta$  相，目前的掺杂方法有单掺杂、双掺杂和多掺杂。其中双掺杂的性能要优于单掺杂，多掺杂的结果相对较少，需要进一步研究。Dy、W 双掺的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  电解质的电导率在 700°C 高达 18.7 S/m，具有很强的应用潜力。今后开发的热点仍旧是制备具有高电导率和良好稳定的氧化铋基固体电解质。希望本文综述的结果为实验上制备出性能优异的氧化铋基电解质起到一定的指导作用。

今后应在以下几方面进行重点探索：1) 探寻氧化铋基电解质的最佳制备方法；2) 借鉴氧化锆基电解质材料通过掺杂改变晶体结构的方法，运用到氧化铋基电解质，降低氧化铋被还原的可能；3) 探究提升氧化铋基电解质离子传导率的方法，寻找最佳掺杂元素。提高离子电导率，降低电子电导率；4) 提高氧化铋基电解质材料的性能。

#### 基金项目

本项目由 2021 河南省科技厅科技攻关项目，金红石结构二氧化钛半导体材料的光催化性能关键技术研究(212102210486)，河南省大学生创新训练计划项目(S202112949006)，郑州师范学院线上线下混合式一流课程建设项目(XSXXHHSYLKC20908)，郑州师范学院大学生创新训练计划项目(DCY2021037)提供经费支持。

#### 参考文献

- [1] 赵雪雪, 门引妮, 邢亚哲. 固体氧化物燃料电池铋基电解质的研究进展[J]. 表面技术, 2020, 49(9): 125-132.
- [2] 陈庆, 廖健淞. 一种用于燃料电池的氟氧化铋电解质及制备方法[P]. 中国, CN201711454193.8. 2020.
- [3] 苗利娜. 中低温固体氧化物燃料电池双层电解质结构设计及相关电极材料开发[D]: [博士学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 2020.
- [4] Tong, S., Wang, J., Yan, Y., et al. (2019) Emergence of Electronic Conduction in Bismuth-Oxide Electrolyte under High Pressure. *Japanese Journal of Applied Physics*, **58**, Article ID: 060913. <https://doi.org/10.7567/1347-4065/ab1fbd>
- [5] 徐旭东, 田长安, 尹奇异, 等. 固体氧化物燃料电池电解质材料的发展趋势[J]. 硅酸盐通报, 2011, 30(3):

593-594.

- [6] 孙红燕, 森维, 易中周, 等. 中温固体氧化物燃料电池材料的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2012, 31(5): 1194-1195.
- [7] 魏丽, 陈诵英, 王琴. 中温固体氧化物燃料电池电解质材料的研究进展[J]. 稀有金属, 2002, 27(2): 290-291.
- [8] 甄强, 何伟明. 纳米晶氧化铋基氧离子导体固体电解质的制备方法[P]. 中国, 200410025127.5, 2004-06-11.
- [9] 卢俊彪, 张中太, 唐子龙. 固体氧化物燃料电池的研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(8): 1178-1179.
- [10] 彭程, 张震. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基固体电解质材料研究进展[J]. 材料导报, 2006, 10(20): 29-35.
- [11] 魏丽, 陈诵英, 王琴. 中温固体氧化物燃料电池电解质材料的研究进展[J]. 稀有金属, 2003, 27(2): 287-292.
- [12] 谭令, 陈海清, 刘俊, 等. 中温固体氧化物燃料电池电解质的研制[J]. 湖南有色金属, 2015, 31(6): 55-58.
- [13] 唐安江, 王明媚, 韦德举. 双掺杂 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 电解质的合成及其电性能测试[J]. 应用化工, 2014, 438(6): 1090-1092.
- [14] 李勇, 邵刚勤, 段兴龙, 等. 固体氧化物燃料电池电解质材料的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2006, 25(1): 42-45.
- [15] 苏莎, 陈海清, 谭令. 氧化铋基固体氧化物燃料电池电解质研究进展[J]. 湖南有色金属, 2014, 30(4): 45-48.
- [16] Harwig, H.A. and Weenk, J.W. (1978) Phase Relations in Bismuthsesquioxide. *Zeitschrift fur Anorganische Chemie*, **444**, 167-177. <https://doi.org/10.1002/zaac.19784440119>
- [17] Yoo, E.H., Donald, R.V. and Khalil, A. (2003) Flame-Retardant Additives for Lithium-Ion Batteries. *J Power Sources*, **119**, 383-387. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00225-8](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00225-8)
- [18] 马金福, 耿桂宏, 卢勇军, 等. CaO 掺杂 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基电解质材料的改性研究[J]. 电源技术, 2013(10): 1773-1775.
- [19] Takahashi, T., Wabara, H. and Esaka, T. (1977) High Oxide Ion Conduction in Sintered Oxide of the System Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-M<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *Journal of the Electrochemistry Society*, **124**, 1563-1569. <https://doi.org/10.1149/1.2133111>
- [20] 陈海清, 谭令, 苏莎, 等. 氧化钪掺杂氧化铋固体氧化物燃料电池电解质及制备方法[P]. 中国, CN103904351B. 2016.
- [21] Takahashi, T. and Iwahara, H. (1978) Oxide Ion Conductors Based on Bismuth Sesquioxide. *Materials Research Bulletin*, **13**, 1447-1453. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(78\)90138-1](https://doi.org/10.1016/0025-5408(78)90138-1)
- [22] Watanabe, A. (1996) Phase Equilibria in the System Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: No Possibility of  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Stabilization. *Solid State Ionics*, **86**, 1427-1430. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(96\)00339-6](https://doi.org/10.1016/0167-2738(96)00339-6)
- [23] 梁广川, 刘文西, 陈玉如, 等. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基固体电解质材料改性研究[J]. 功能材料, 2001, 32(6): 627-629.
- [24] Watanabe, A. and Kikuchi, T. (1986) Cubic-Hexagonal Transformation of Yttria-Stabilized  $\Sigma$ -Bismuth Sesquioxide, Bi<sub>2-2x</sub>Y<sub>2x</sub>O<sub>3</sub> (x = 0.215 0.235). *Solid State Ionics*, **21**, 287-291. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(86\)90191-8](https://doi.org/10.1016/0167-2738(86)90191-8)
- [25] Esaka, T., Mangahara, T. and Iwahara, H. (1989) Oxide Ion Conduction in the Sintered Oxides of the System Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MO<sub>2</sub> (M = Ti, Sn, Zr, Te). *Solid State Ionics*, **36**, 129-132. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(89\)90072-6](https://doi.org/10.1016/0167-2738(89)90072-6)
- [26] Tompsett, G.A., Sammes, N.M., Zhang, Y., et al. (1998) Characterisation of WO<sub>3</sub>-, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-, and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Doped Bismuth Oxides by X-Ray Diffraction and Raman Spectroscopy. *Solid State Ionics*, **113-115**, 631-638. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00329-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00329-4)
- [27] Watanabe, A. and Sekita, M. (2005) Stabilized  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Phase in the System Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub> and Its Oxide-Ion Conduction. *Solid State Ionics*, **176**, 2429-2433. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.02.027>
- [28] Zha, S.W., Cheng, J.G., Liu, Y., et al. (2003) Electrical Properties of Pure and Sr-Doped Bi<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>O<sub>9</sub> Ceramics. *Solid State Ionics*, **21**, 197-200. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00172-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00172-8)
- [29] Vanier, R.N., Mairesse, G., Abraham, F., et al. (1994) Double Substitutions in Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub>. *Solid State Ionics*, **70**, 248-252. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)90318-2](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90318-2)