

## La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>Mo<sub>2-y</sub>Cr<sub>y</sub>O<sub>9-δ</sub> 이온전도체의 전기전도도

유광수<sup>†</sup> · 변덕영 · Allan J. Jacobson\*

서울시립대학교 재료공학과

\*휴스턴대학교 재료과학연구소

(2000년 12월 18일 접수; 2001년 6월 14일 승인)

## Electrical Conductivity of La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>Mo<sub>2-y</sub>Cr<sub>y</sub>O<sub>9-δ</sub> Ionic Conductors

Kwang Soo Yoo<sup>†</sup>, Douck Young Byun and Allan J. Jacobson\*

Department of Materials Science and Engineering, The University of Seoul, Seoul 130-743, Korea

\*Materials Research Science and Engineering Center, University of Houston, Houston, Texas 77025, USA

(Received December 18, 2000; Accepted June 14, 2001)

### 초 록

고상반응법으로 이론 밀도의 약 92%의 소결 밀도를 갖는 입방정계의 새로운 이온전도체 La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>Mo<sub>2-y</sub>Cr<sub>y</sub>O<sub>9-δ</sub>(x=0, 0.05, y=0, 0.1)를 제조하였다. 교류 복소임피던스는 350°C~900°C의 온도범위에서 공기중에서 측정하여, EQUIVCRT 모델링 소프트웨어로 해석하였다. 상 전이온도인 580°C 전·후로 임피던스 스펙트럼에 큰 차이가 있었으며, 전기전도도는 La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 시편의 경우 750°C에서 3×10<sup>-2</sup> Scm<sup>-1</sup>로 우수하였으며, 활성화 에너지는 고온 상 영역에서는 0.89 eV, 저온 상 영역에서는 1.12 eV이었다. 순수한 La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>과 비교하여 Cr 치환효과는 크지 않았으나, Sr 치환시에는 상 전이온도의 감소와 전기전도도의 증가 현상을 보였으며, 전이온도 부근에서의 전기전도도 변화 폭은 작았다.

### ABSTRACT

New ionic conductors of cubic La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>Mo<sub>2-y</sub>Cr<sub>y</sub>O<sub>9-δ</sub>(x=0, 0.05, y=0, 0.1) were fabricated by a solid-state reaction method and their sintered densities were approximately 92% of theoretical density. The ac complex impedance for the specimens were measured at 350°C to 900°C in air and fitted with an EQUIVCRT modelling software. Their impedance spectra showed big difference below and over the phase transition temperature (580°C). The electrical conductivity of La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> was 3×10<sup>-2</sup> Scm<sup>-1</sup> at 750°C and their activation energy was 0.89 eV in the high-temperature phase range and 1.12 eV in the low-temperature phase range. Comparing to undoped La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, the Cr-doped effect was not so big, but Sr-doped specimen showed the decrease of phase transition temperature and the increase of electrical conductivity, and the change of electrical conductivity near phase transition temperature was small.

**Key words :** La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, Ionic conductors, Electrical conductivity, Impedance

### 1. 서 론

이온전도체는 화학센서, 가스센서, 고체전해질 및 연료전지와 같은 많은 전자세라믹스의 기본을 이룬다.<sup>1)</sup> 대표적인 예가 형석형 구조의 이트리아 안정화 지르코니아(Yttria Stabilized Zirconia, YSZ) 고체산화물이며, 현재 모든 자동차에서 연소가스 중 산소농도를 측정하여 최적 공기/연료 비율을 조절하는데 필요한 산소센서로 사용되고 있다. 이 고체전해질의 또 다른 용도는 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)의 전해질로서, 1970년대 오일파동으로 인하여 한때 많은 연구를 하게 되는 르네상스시대를 맞이한 이후, 1980년대 말부터 환경문제가 중요한 요소로 작용하게 되면서 본격적으로 상용화를 위한 연구개발이 진행

되고 있으며, 21세기의 에너지정책을 좌우할 만큼 중요한 기술이 되었다.<sup>2,3)</sup>

YSZ를 이용한 SOFC는 현재 기술로는 약 1000°C에서 작동되는데, 용융탄산염 연료전지나 인산염 연료전지에 비하여 많은 장점을 지니고 있지만, 고온에서 작동되기 때문에 각 구성요소들의 미세구조 변화, 자체 또는 상호 계면반응 등으로 인하여 성능이 저하되고 수명이 짧은 단점이 있다.<sup>3,4)</sup> SOFC를 실용화시키기 위해서는 운전온도(operating temperature)를 800°C 이하로 저온화 시켜야 한다. 운전온도를 낮추기 위해서는 고체전해질 YSZ를 박막화하거나, 낮은 온도에서도 이온전도도가 높은 새로운 고체전해질을 개발하는 방안이 있다.<sup>5,6)</sup>

새로운 고체전해질로서 ABO<sub>3</sub> 페로브스카이트(perovskite) 구조의 LaGaO<sub>3</sub>계에 대한 연구가 많이 이루어지고 있는데, La과 Ga 대신에 Sr과 Mg을 각각 소량 치환하였을 때 800

<sup>†</sup>Corresponding author : ksyoo@uos.ac.kr

°C에서도 1000°C에서 YSZ의 전기전도도와 비슷한  $0.1 \text{ Scm}^{-1}$  이상의 전기전도도를 가지는 것으로 나타났다.<sup>6-8)</sup> LaGaO<sub>3</sub>는 3가의 A, B자리에 각각 2가의 원소를 치환시킴으로써 많은 양의 산소 빈격자(oxygen vacancy)를 생성시켜 높은 산소이온 전도도를 갖게 할 수 있다. SOFC에 주로 사용되는 공기극(cathode)과 연료극(anode)도 같은 페로브스카이트 구조이어서, 이 재료는 SOFC 고체 전해질로 유망한 재료로 알려졌는데 낮은 산소분압 범위인 연료극과의 계면에서의 안정성 등에 대한 연구가 필요하다.

대표적인 산소이온 전도체는 형석형 구조의 YSZ와 페로브스카이트 구조의 LaGaO<sub>3</sub>계 이외에 Pyrochlore 구조의 Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>과 Gd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>과<sup>9,10)</sup>가 있으며, 최근에 발표된 새로운 재료인 La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub><sup>11)</sup>가 있다. La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>의 전기전도도는 800°C에서  $6 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ 으로 가장 널리 사용되는 고체 전해질인 YSZ의 1000°C에서 전기전도도보다 높다. 한편, 산소이온 전도도를 증가시키기 위해서는 산소이온 빈격자가 많아 산소이온이 빈격자 자리로 이동하기 위한 에너지 장벽 즉, 활성화에너지( $E_a$ )가 작아 쉽게 확산 이동할 수 있게 하여야 한다. 이 때, 산소이온 전도도는 다음 식(1)로 주어진다.

$$\sigma_0 = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (1)$$

여기서,  $k$ 는 Boltzmann 상수이다. 인자  $A$ 는 음이온 자리에서 빈격자 분율에 비례하여 증가한다. 우수한 이온전도체 개발을 위해서는 새로운 개념의 재료 디자인이 필요하며, J. B. Goodenough<sup>12)</sup>는 식(1)에서  $A$ 를 최대로 하고  $E_a$ 를 최소로 하는 디자인이 필요하다고 하였다.

본 연구에서는 최근에 보고된 새로운 재료인 La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>에 원자가가 다른 Sr과 Cr을 각각 La과 Mo 대신에 도핑(aliovalent doping, La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>Mo<sub>2-y</sub>Cr<sub>y</sub>O<sub>9-δ</sub>)하여 빈격자를 많이 유발시켜, 식(1)에서  $A$ 값이 증가하고  $E_a$ 가 감소하도록 디자인 하였다. 합성된 시편의 상은 X선 회절 분석과 미세구조 관찰이 이루어졌으며, 교류 임피던스 분석기를 이용한 La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>Mo<sub>2-y</sub>Cr<sub>y</sub>O<sub>9-δ</sub> 재료의 고온 복소임피던스 특성과 전기전도도를 고찰하였다. 특히, 상전이 온도인 580°C 전·후에서의 임피던스 스펙트럼의 차이를 관찰하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시편 제조

본 실험에서 제조한 시편의 조성은 La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>Mo<sub>2-y</sub>Cr<sub>y</sub>O<sub>9-δ</sub> ( $x=0, 0.05, y=0, 0.1$ )으로 La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>에서 La<sup>3+</sup> 대신에 Sr<sup>2+</sup>을, Mo<sup>6+</sup> 대신에 Cr<sup>3+</sup>을 치환하였으며, 고상반응법으로 제조하였다. 출발원료는 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.999%, Cerac), SrO(99.9%, Aldrich), MoO<sub>3</sub>(99.999%, Cerac), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.999%, Cerac) 분말을 사용하였으며, Table 1에 나타낸 바와 같이 소정의 조성에 따라 칭량한 후 볼밀을 이용하여 24시간 동안 건식

**Table 1.** Composition of La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-based Ionic Conductors

	Composition
LMO	La <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>9</sub>
LSMO	La <sub>1.95</sub> Sr <sub>0.05</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>9-δ</sub>
LMCO	La <sub>2</sub> Mo <sub>1.9</sub> Cr <sub>0.1</sub> O <sub>9-δ</sub>
LSMCO	La <sub>1.95</sub> Sr <sub>0.05</sub> Mo <sub>1.9</sub> Cr <sub>0.1</sub> O <sub>9-δ</sub>

혼합하였다. 이 때, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 원료는 흡착된 CO<sub>2</sub>와 수분을 제거하기 위하여 1000°C에서 3시간 동안 건조한 다음에 사용하였다. 혼합된 분말은 1000°C에서 4시간 동안 하소한 다음, 10 mm의 지름과 약 3 mm의 두께로 일축 가압성형한 후 전기로를 사용하여 1250°C에서 4시간 동안 소결하였다. Archimedes법으로 측정된 소결 밀도(bulk density)는 이론 밀도( $5.62 \text{ g/cm}^3$ )<sup>13)</sup>의 약 92%이었다.

### 2.2. 특성 측정

소결된 시편의 합성정도와 결정상을 알아보기 위하여 X선 회절 분석을 행하였으며, Powder X-Ray Diffractometer (Siemens D5000)로 CuK<sub>α</sub> 타겟과 Ni 필터를 사용하여  $2\theta = 20 \sim 70^\circ$  범위에서 조사하였다.

고온 전기적 특성측정을 위하여 양면을 평행이 되도록 연마한 후 두께와 지름을 측정하고, 전극의 부착력을 증진시키기 위하여 sputter를 사용하여 약 500 Å 두께의 Au 박막을 증착한 다음에 Pt 페이스트를 칠하여 1100°C에서 30분동안 열처리하여 전극을 부착하였다. 이온전도체의 전기적 특성측정은 Computer-Interfaced Impedance Analyzer (Hewlett Packard, 4192A)를 사용하여  $5 \sim 13 \times 10^6 \text{ Hz}$ 의 주파수 범위와 350~900°C의 온도범위에서 승온시키면서 측정하고 다시 냉각시키면서 측정하였다. 임피던스는 각 측정온도에서 최소한 한시간 이상 유지시켜 평형상태에 도달한 다음에 측정하였으며, 수집된 데이터는 EQUIVCRT 모델링 소프트웨어를 이용하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. X선 회절 분석

실험방법에서와 같이 제조한 이온전도체에 대하여 분말 X선 회절 분석을 수행하였다. Fig. 1에 나타낸 바와 같이, Sr과 Cr 산화물이 도핑되지 않은 순수한 La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>의 결정계는 입방정계로서 X선회절도는 JCPDS 28-0509와 일치하였다. 이 재료의 결정구조는 아직까지 잘 알려지지 않았는데,<sup>14)</sup> P. Lacorre등<sup>11)</sup>의 최근 보고에 따르면, La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>의 구조는 고온 상의 경우에 입방정계로 양이온 배열이 monazite형 결정구조(LnPO<sub>4</sub>)를 닮은 것으로 알려졌다. La과 Mo 자리에 각각 Sr과 Cr을 치환하였을 때 새로운 피크들은 나타나지 않았다.

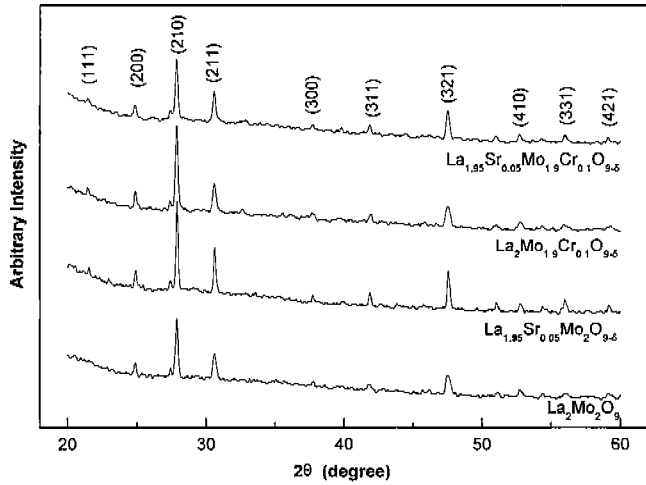


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>Mo<sub>2-y</sub>Cr<sub>y</sub>O<sub>9-δ</sub>.

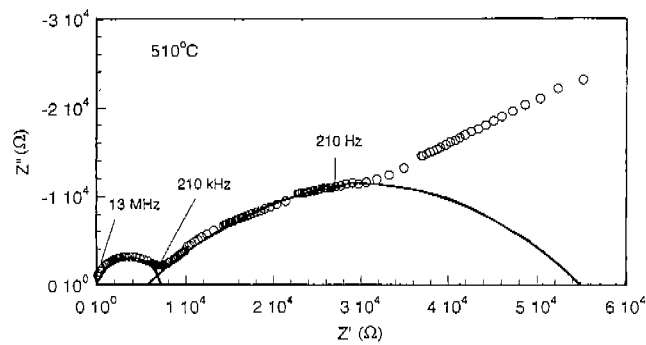


Fig. 2. Complex impedance spectrum of La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> at 510°C in air (o; measured and solid line; fitted).

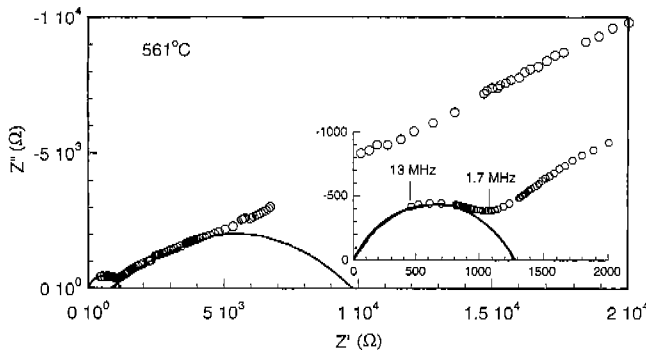


Fig. 3. Complex impedance spectra of La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> at 561°C in air.

3.2. 전기적 특성

이온전도체의 전기적 특성으로 350~900°C의 온도범위에서 승온과 냉각과정에서 교류 임피던스를 측정하였다. 최근, La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>는 580°C에서 상전이가 일어나며, 580°C 이상으로 온도가 올라갈 때, 즉 저온 상에서 고온 상으로 상전이가 일어날 때, 전기전도도가 급격히 증가하는 것으로 알려졌다.<sup>11)</sup> La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 시편에 대한 임피던스 그래프를 Figs.

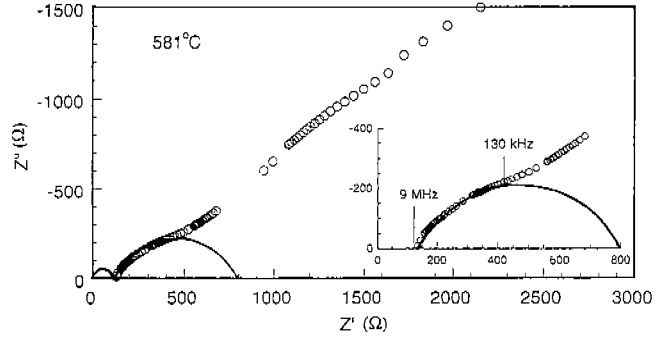


Fig. 4. Complex impedance spectra of La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> at 581°C in air.

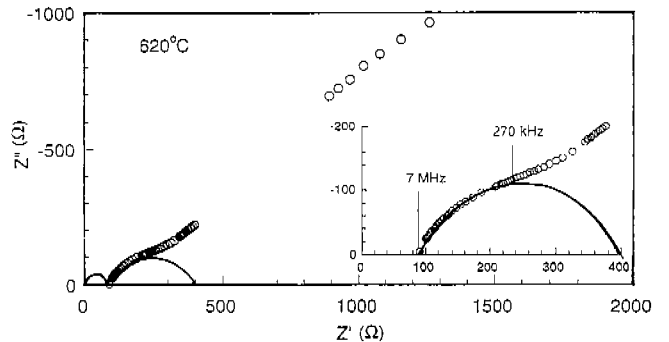


Fig. 5. Complex impedance spectra of La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> at 620°C in air.

2~5에 나타내었다. 그림에서 실선은 EQUIVCRT 모델링 소프트웨어로 fitting한 반원이다. Figs. 2와 3에서 볼 수 있는 바와 같이, 580°C 이하의 저온 상에서는 두 개의 반원이 나타났다. 여기서, 고주파 영역의 반원은 시편의 입자(grain) 저항을 나타내고, 중간 주파수 영역의 찌그러진 반원(depressed semicircle)은 입계(grain boundary) 및/또는 불순물 상의 저항에 해당한다. 그리고, 저주파 영역에서의 임피던스 특성은 Z'축과 45° 기울기를 갖는 선형을 이룬다. 그 이유는 시편과 전극사이의 계면에서 발생하는 Warburg 확산 임피던스 때문으로 알려졌다. 510°C와 561°C에서, 입자의 저항은 각각 약 7 kΩ과 1.3 kΩ이고 입계의 저항은 각각 약 50 kΩ과 10 kΩ으로, 입계저항이 입자저항에 비하여 훨씬 큰 값을 갖고 있다. 이 큰 입계저항은 시편 내에 존재하는 불순물 상이나 기공에 의한 것으로 사료된다(소결 밀도가 이론 밀도의 약 92%). Brailsford와 Hohnke의 보고<sup>15)</sup>에 따르면, 복소임피던스 스펙트럼에서 입계를 나타내는 반원은 그 형태는 유지하면서 기공율이 증가함에 따라 확장된다고 하였다.

반면에, 580°C 이상의 고온 상에서는 입계에 해당하는 한 개의 반원만이 나타났다(Figs. 4, 5 참조). 이 때, 입계 정전용량(capacitance)은 전이온도와 상관없이 전 측정온도 영역에서 같은 값(약 2.5 nF)을 나타내었으며, 이 값은 다른 산소 이온전도체의 정전용량과 비슷한 값이다.<sup>16)</sup> 그림에서 고

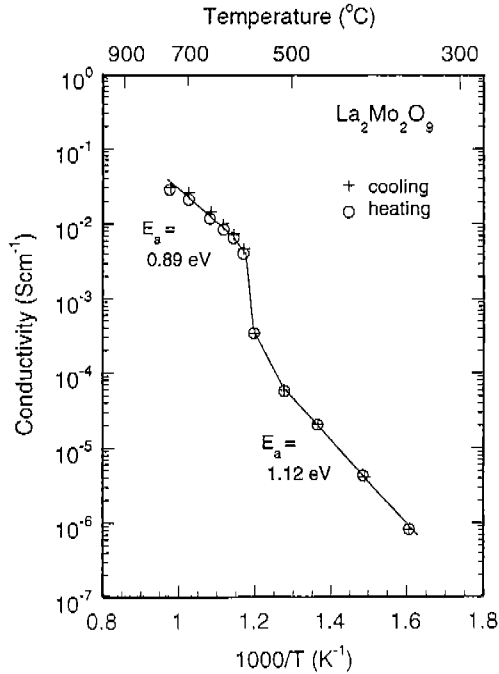


Fig. 6. Arrhenius plots of electrical conductivity of  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  measured with cooling and heating the temperature.

주파 영역에서의 입자 반원은 보이지 않는데, 이는 고온에서 연결선의 인덕턴스 영향으로 9 MHz 이상의 고주파 영역에서는 허수축이 양의 값을 갖고, 입자의 유전이완시간 (dielectric relaxation time)이 너무 작아 ( $<10^{-8}$  s) 본 실험에서 사용한 임피던스 측정기로는 측정하기가 어렵기 때문이다. 이 경우 실수축에서 고주파 영역의 절편이 입자 저항에 해당한다.

Fig. 6은 임피던스 측정 데이터로부터 얻은  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 의 전기전도도에 대한 Arrhenius plot이다. 상전이 온도( $580^\circ\text{C}$ ) 이상인  $750^\circ\text{C}$ 에서 전기전도도는 고체 전해질로 사용이 가능한 수준인 약  $3 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ 으로 높은 값을 나타내었다. 전이온도에서 전기전도도는  $10^2$  정도의 크기로 급격한 변화를 보였으며, 승온시 측정값과 냉각시 측정값들은 비슷하였다. 활성화 에너지는 고온 상과 저온 상에서 각각 0.89 eV와 1.12 eV이었으며, 이 값은 다른 연구자들의 결과와도 일치한다.<sup>11)</sup> La와 Mo의 일부를 각각 Sr과 Cr으로 aliovalent doping하였을 때의 임피던스 스펙트럼은 순수한  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 와 같은 경향을 보였으며, 전기전도도는 저온영역에서는 증가현상을 보였으나 고온영역에서는 비슷한 경향을 보였다. 온도변화에 따른 전기전도도의 패턴의 변화는 도핑재료에 따라 상 전이온도와 전이온도 부근에서의 전기전도도 변화 폭에 있어서 큰 차이가 났다. 즉, Fig. 7에서 알 수 있듯이, Cr을 치환하였을 때에는 전이온도가 약  $20^\circ\text{C}$  정도 낮아졌으며 전이온도 부근에서의 전도도 변화는 순수한  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 와 비슷한 경향을 보여 치환효과는 그리 크지 않았으나, Sr을 치환하였을 때에는 전이온도가  $100^\circ\text{C}$  정도 떨어졌으며

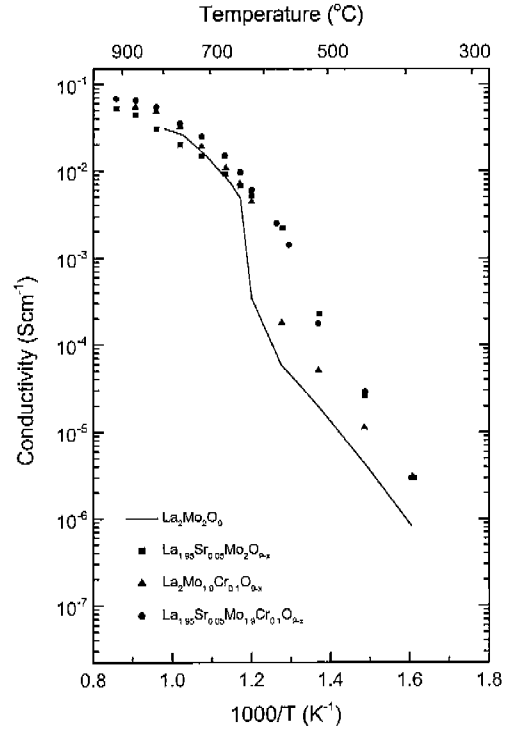


Fig. 7. Arrhenius plots of electrical conductivity of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Mo}_{2-y}\text{Cr}_y\text{O}_{9-\delta}$ .

전이온도 부근에서 전도도 변화 폭도 작아졌다. Sr과 Mo을 동시에 치환하였을 때에는 Sr 치환효과와 비슷한 특성을 나타내었다.

#### 4. 결 론

최근, 새로운 구조의 이온전도체로 발표된  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 에 La와 Mo 자리에 각각 0.05 at% Sr과 0.1 at% Cr을 치환한  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Mo}_{2-y}\text{Cr}_y\text{O}_{9-\delta}$  ( $x=0, 0.05, y=0, 0.1$ ) 이온전도체를  $1250^\circ\text{C}$ 에서 고상반응법으로 제조하였으며, 소결 밀도는 이론 밀도의 약 92%이었다. 합성된 이온전도체의 X선 회절 분석 결과,  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Mo}_{2-y}\text{Cr}_y\text{O}_{9-\delta}$ 의 결정계는 입방정계이며, 치환제는 잘 고용된 것으로 나타났다.

교류 복소임피던스 스펙트럼은 상전이 온도인  $580^\circ\text{C}$  전·후에서 큰 차이를 보였는데, 저온 상 영역에서는 입자 저항을 나타내는 스펙트럼과 입체 저항을 나타내는 스펙트럼이 뚜렷하게 구별되었으나 고온 상 영역에서는 입자 저항에 해당하는 스펙트럼은 얻을 수 없었고 입체 저항에 해당하는 하나의 반원만 나타났다. 복소임피던스로부터 계산된 전기전도도는  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  시편의 경우  $750^\circ\text{C}$ 에서  $3 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ 로 우수하였으며, 활성화 에너지는 고온 상 영역에서는 0.89 eV, 저온 상 영역에서는 1.12 eV이었다. Sr과 Cr 치환효과는 서로 상이한 특성을 나타내었으며, Sr을 치환하였을 때 전기전도도는 증가하였고, 특히 저온 상 영역에서 큰 증가

를 보였다. La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>과 비교하여 Sr이 치환된 재료는 상전이 온도는 약 100°C 감소하였으며 전이온도 부근에서 전도도의 변화 폭은 작았다.

### 감사의 글

이 논문은 서암학술진흥재단의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

### REFERENCES

1. Y-M. Chiang, D. P. Birnie and W. D. Kingery, *Physical Ceramics*, p. 185, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1997.
2. "Fuel Cell Descriptions," U.S. Department of Defense, Fuel Cell Demonstration Program (web address: <http://www.dod-fuelcell.com>), April 2000.
3. "Japanese R&D Trend Analysis, Report No. 11: Fuel Cell Materials," KRI International, Tokyo, 1994.
4. S. C. Singhal, "Status of Solid Oxide Fuel Cell Technology," in *High Temperature Electrochemistry: Ceramics and Metals*, 17th Riso International Symposium on Materials Science, Roskilde, Denmark, September 1996.
5. P. K. Srivastava, T. Quach, Y. Y. Duan, R. Donelson, S. P. Jiang, F. T. Ciachi and S. P. S. Badwal, "Electrode Supported Solid Oxide Fuel Cells: Electrolyte Films Prepared by DC Magnetron Sputtering," *Solid State Ionics*, **99**, 311-319 (1997).
6. T. Ishihara, M. Honda, T. Shibayaki, H. Minami, H. Nishiguchi and Y. Takita, "Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells Using a New LaGaO<sub>3</sub> Based Oxide Ion Conductor." *J. Electrochem. Soc.*, **145**(9), 3177-3183 (1998).
7. P-N. Huang and A. Petric, "Superior Oxygen Ion Conductivity of Lanthanum Gallate Doped with Strontium and Magnesium," *J. Electrochem. Soc.*, **143**(5), 1644-1648 (1996).
8. K. Huang, M. Feng and J. B. Goodenough, "Sol-gel Synthesis of a New Oxide-ion Conductor Sr- and Mg-doped LaGaO<sub>3</sub> Perovskite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(4), 1100-1104 (1996).
9. H. L. Tuller, "Semiconduction and Mixed Ionic-electronic Conduction in Nonstoichiometric Oxides: Impact and Control." *Solid State Ionics*, **94**, 63-74 (1997).
10. S. A. Kramer and H. L. Tuller, "A Novel Titanate-based Oxygen Ion Conductor: Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>," *Solid State Ionics*, **82**, 15-23 (1995).
11. P. Lacorre, F. Goutenoire, O. Bohnke, R. Retoux and Y. Laligant, "Designing Fast Oxide-ion Conductors Based on La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>," *Nature*, **404**, 856-858 (2000).
12. J. B. Goodenough, "Oxide-ion Conductors by Design," *Nature*, **404**, 821-822 (2000).
13. F. P. Alekseev, E. I. Get'man, G. G. Koshcheev and M. V. Mokhosoev, "Preparation and Structure of Some Rare-earth Element Molybdates," *Russian J. of Inorganic Chem.*, **14** (11), 1558-1560 (1969).
14. P. Lacorre and R. Retoux, "First Direct Synthesis by High Purity Ball Milling of a New Lanthanum Molybdate," *J. Solid State Chem.*, **132**, 443-446 (1997).
15. A. D. Brailsford and D. K. Hohnke, "The Electrical Characterization of Ceramic Oxides," *Solid State Ionics*, **11**, 133-142 (1983).
16. J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, p.218, John Wiley & Sons, New York, 1987.