

Parâmetros de rede em condutores de íons oxigênio com estrutura fluorita: estudo da solução sólida céria-íttria

(Lattice parameters in solid ionic conductors with the fluorite structure: ceria-yttria - a case study)

J. F. Q. Rey, E. N. S. Muccillo

Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos

CCTM - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

C.P. 11049, Pinheiros, 05422-970, S. Paulo, SP, Brasil

Jfqrey@net.ipen.br, enavarro@usp.br

Resumo

Soluções sólidas de céria com terras raras são conhecidas pelo seu potencial em aplicações como sensores de oxigênio e células à combustível com eletrólito óxido sólido (SOFC). A substituição do Ce^{4+} por íons trivalentes das terras raras, promove a introdução de vacâncias aniônicas para manter o equilíbrio de cargas. Neste trabalho, soluções sólidas de céria – u% mol de ítria foram preparadas, com u variando entre 0 e 12, por reações em estado sólido. As soluções sólidas obtidas apresentam uma estrutura cubica tipo fluorita nas quais o parâmetro de rede está diretamente relacionado com a composição química de acordo com a lei de Vegard. As alterações do parâmetro de rede foram estudadas por difratometria de raios X e relacionadas com modelos existentes.

Palavras-chave: céria, ítria, eletrólito sólido, parâmetros de rede, difratometria de raios X.

Abstract

Ceria-rare earth solid solutions are known as solid electrolytes with potential applications in oxygen sensors and solid oxide fuel cells. Trivalent rare earth ions enter into solid solution introducing anion vacancies for charge compensation. These oxygen vacancies are quite mobile giving rise to a comparatively high ionic conduction. In this study ceria-u mol% yttria solid solutions with u ranging from 0 to 12 were prepared by solid state reactions. These solid solutions exhibit a fluorite-type structure with composition-dependent lattice parameters. The variation of the lattice parameter was studied and correlated with existing empirical equations and with an equation based on the ion packing model. The effect of an effective ionic radius of Y^{3+} in eightfold coordination is also discussed.

Keywords: ceria, yttria, solid electrolytes, lattice parameters, X-ray diffraction.

INTRODUÇÃO

Sólidos iônicos condutores de íons oxigênio têm sido extensivamente estudados devido seu potencial de aplicação como sensores de oxigênio, membranas permeáveis ao oxigênio, bombas de oxigênio e como eletrólitos para células combustíveis à eletrólito sólido óxido (SOFC) [1-3].

Os principais condutores de íons oxigênio conhecidos pertencem a quatro grupos estruturais distintos: 1) tipo fluorita, como as zircônias estabilizadas, cerâmicas à base de céria e de δ - Bi_2O_3 ; 2) perovskitas, tais como o galato de lantânio dopado; 3) perovskitas com camadas intercaladas de Bi_2O_3 , conhecidas genericamente como BIMEVOX, e 4) pirocloros, que têm como exemplos típicos $Gd_2Zr_2O_7$ e $Gd_2Ti_2O_7$ [4].

Eletrólitos sólidos à base de céria têm chamado a atenção devido à possibilidade de ser usado como eletrólito sólido em

células combustíveis para operação a temperaturas intermediárias (500 °C - 700 °C) [5-7].

A condutividade iônica, a estabilidade de fases e outras propriedades dos condutores de íons oxigênio são dependentes de características físicas e químicas tanto dos materiais de partida quanto do produto sinterizado. Dentre as características físicas de interesse, destacam-se a densidade e os parâmetros de rede.

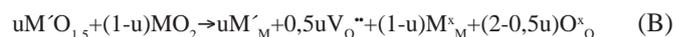
Numa estrutura típica fluorita os números de coordenação do íon oxigênio e do cátion da matriz (Zr, Ce, Hf ou Th) são 4 e 8, respectivamente. O parâmetro de rede, a , para uma estrutura fluorita ideal é dado por:

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}} (r_{\text{cátion}} + r_{\text{ânion}}) \quad (A)$$

onde a constante $4\sqrt{3}$ é derivada da geometria da célula unitária;

$r_{\text{cátion}}$ e $r_{\text{ânion}}$ representam os raios catiônico e aniônico, respectivamente.

Em cerâmicas condutoras de íons oxigênio, a dopagem da matriz com cátions de menor valência induz à criação de vacâncias de oxigênio, para efeito de compensação de carga. Ao introduzir cátions aliovalentes numa estrutura tipo fluorita, a formação da solução sólida é representada pela seguinte equação:



Esta reação implica que ao adicionar u mols de $M'O_{1,5}$ as posições, anteriormente ocupadas somente pelo cátion da matriz (M), serão agora ocupadas por u mols do cátion dopante (M') e $1-u$ mols de cátions normais da rede (M). Da mesma forma, as posições originais dos íons oxigênio serão ocupadas por $0,5u$ mols de vacâncias de oxigênio (V_o^{**}) e $2-0,5u$ mols de íons oxigênio.

No caso de soluções sólidas, ocorre com frequência que a célula unitária sofre uma contração ou uma expansão com a mudança de composição. A variação do tamanho da célula unitária com o teor do dopante, muitas vezes obedece a uma relação linear, conhecida como lei de Vegard. A lei de Vegard é uma generalização que se aplica a soluções sólidas formadas pela distribuição aleatória de íons, assumindo que a variação nos parâmetros de rede da célula unitária com a composição é governada somente pelos tamanhos dos átomos ou íons ativos.

Em condutores de íons oxigênio com estrutura fluorita as alterações no parâmetro de rede com a dopagem têm sido estudadas tanto do ponto de vista experimental quanto teórico. Existem basicamente duas linhas de trabalhos teóricos para o cálculo do parâmetro de rede de uma solução sólida com estrutura da fluorita do tipo $MO_2 - M'O_{1,5}$, onde MO_2 corresponde à matriz, por exemplo CeO_2 , e $M'O_{1,5}$ ao dopante, como $YO_{1,5}$. A primeira se fundamenta no empacotamento de íons considerados como esferas rígidas [8-11], também chamado "ion-packing model". A segunda linha de trabalhos consiste de equações semi-empíricas resultantes do ajuste de um certo número de dados experimentais [12, 13].

O primeiro modelo proposto para o cálculo do parâmetro de rede assumindo o empacotamento de íons esféricos, expressou as alterações no parâmetro de rede da solução sólida cúbica com a composição em termos da concentração e do raio iônico do cátion dopante (eq. 1 da ref. 8). O modelo foi testado para soluções sólidas de zircônia contendo óxido de ítrio numa ampla faixa de composições [8, 14] e os resultados apresentaram boa concordância com dados compilados da literatura para esta solução sólida. Entretanto, a equação proposta não leva em consideração a presença de vacâncias de oxigênio decorrentes da dopagem. Além disso, em ambos casos [8, 14] foi utilizada uma série arbitrária de raios iônicos, isto é, valores dos raios do cátion e do ânion para um número de coordenação igual a 6.

O efeito da introdução de vacâncias aniônicas na estrutura fluorita foi expresso posteriormente [9], definindo para isto um raio efetivo para o íon oxigênio. A equação proposta para o cálculo do parâmetro de rede (eq. 3 da ref. 9) foi testada para soluções sólidas, com estrutura fluorita e pirocloro, de zircônia

e háfnia contendo Sc^{3+} , Y^{3+} e lantanídeos como dopantes. Essa equação contém um coeficiente que depende da interação entre as vacâncias aniônicas. Este coeficiente, entretanto, foi obtido empiricamente pelo ajuste de dados experimentais. Além disso, esse modelo não apresentou boa concordância para o caso de soluções sólidas à base de céria e tória.

Posteriormente foi proposto um outro modelo [10], também fundamentado no empacotamento iônico, mas que pretendeu incluir o efeito da estrutura local na solução sólida. A estrutura local depende das posições relativas da vacância aniônica e do cátion dopante. Assim, diferentes "clusters" ou associados de defeitos foram considerados: associação de um número expressivo de vacâncias, não associação de vacâncias e com vizinhança imediata somente por íons normais da rede, não associação de vacâncias e vizinhança imediata incluindo cátions dopantes, associação de apenas duas vacâncias, e outros. A principal consequência do efeito da estrutura local é a mudança no número de coordenação catiônico. O modelo foi aplicado a soluções sólidas de zircônia contendo diferentes tipos de cátions aliovalentes e também isovalentes [15]. Os resultados mostraram que ao considerar a estrutura local de defeitos, o número de coordenação do cátion dopante deve assumir um valor entre 6 e 7. Entretanto, se a distribuição de cátions dopantes na célula unitária for uniforme e para teores não muito elevados de dopante, é mais razoável assumir que o número de coordenação seja 8 ou próximo deste valor. Experimentalmente, estudos de EXAFS em zircônia estabilizada com ítria mostraram que o número de coordenação tanto do Zr^{4+} quanto do Y^{3+} está entre 7 e 8 [16, 17].

O modelo mais recentemente desenvolvido [11], com base no empacotamento iônico, para explicar a variação do parâmetro de rede de uma solução sólida de $M'O_{1,5}$ numa matriz MO_2 , propõe a seguinte equação para a matriz de CeO_2 :

$$a = \left\{ \frac{4}{\sqrt{3}} [r_M - r_{Ce} - 0,25r_o + 0,25r_{v_o}]u + \frac{4}{\sqrt{3}} [r_{Ce} + r_o] \right\} \cdot 0,9971 \quad (C)$$

onde r_M , r_{Ce} , r_o e r_{v_o} representam os raios iônicos do cátion dopante (M'), do cério, do oxigênio e da vacância de oxigênio, respectivamente; u é a fração molar do dopante. Neste modelo, foi introduzido um fator de correção (0,9971) que considera a

Tabela I – Valores do raio iônico em função da valência e do número de coordenação.

[Table I – Ionic radius and coordination number for selected ions].

Íon	Número de Coordenação	Raio Iônico (nm)	Referência
O^{2-}	4	0,1380	18
Ce^{3+}	8	0,1140	18
Ce^{4+}	8	0,0970	18
Y^{3+}	8	0,1019	18
Y^{3+}	8	0,1011	23

diferença entre os valores obtidos experimentalmente e do arquivo ICDD 34-394, para o parâmetro de rede da céria pura.

Os valores dos raios iônicos do cério, do oxigênio, e do cátion dopante, em geral, são extraídos da compilação de Shannon [18]. O raio iônico para as vacâncias de oxigênio é obtido a partir do chamado “raio crítico”. O raio crítico representa o raio do íon que, quando inserido na estrutura cristalina tipo fluorita, não causa nenhuma alteração no parâmetro de rede. Na Tabela I são listados alguns valores dos raios iônicos de cátions e ânions extraídos de [18].

O modelo que resulta na equação C, assume que r_{v_o} pode ser definido como o raio de uma vacância de oxigênio, e é constante para uma dada solução sólida. Outra hipótese é que o raio efetivo catiônico pode ser dado por uma combinação linear entre o raio do cátion da matriz e o raio do cátion dopante, e o raio aniônico efetivo é também uma combinação linear do raio do oxigênio e da vacância de oxigênio assumindo, desta forma, a validade da lei de Vegard.

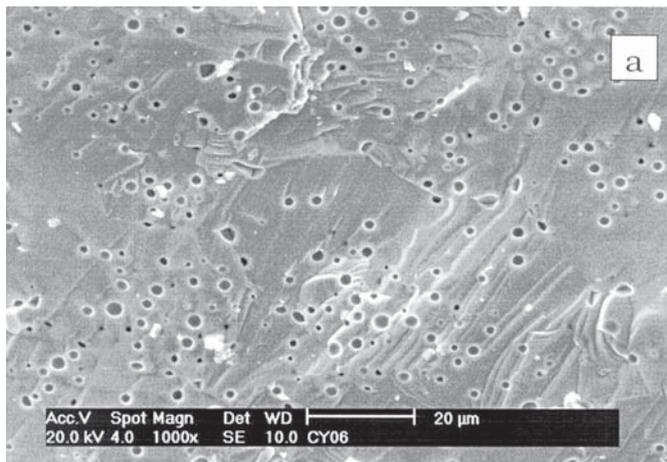
O valor obtido para o raio da vacância aniônica é de 0,1164 nm para a matriz de CeO_2 . A equação C foi testada para soluções sólidas de óxido de cério dopado com terras raras, exceto ítrio, obtendo valores experimentais e teóricos muito próximos [11].

Na linha de modelos empíricos, o desenvolvimento mais significativo resultou numa combinação linear entre a diferença dos raios iônicos e a diferença de valência do cátion dopante e da matriz. Para a matriz de óxido de cério, a equação proposta é [12]:

$$a = 0,5413 + \sum_k (0,0220\Delta r_k + 0,00015\Delta Z_k)m_k \quad (D)$$

onde Δr_k e ΔZ_k representam as diferenças nos raios iônicos e nas valências entre o cátion da matriz e dopante; m_k corresponde à fração percentual do cátion dopante na estrutura cristalina, sendo dado por:

$$m_k = \frac{h_k u_k}{100 + \sum_k (h_k - 1)u_k} 100 \quad (E)$$



onde h_k corresponde ao número de cátions do soluto e μ_k à porcentagem em mol do soluto. Este modelo foi testado para diversos cátions dopantes, exceto ítrio. Complementando este modelo, foi proposto estendê-lo para toda a faixa de composições $MO_2-M'O_{1,5}$ [13]. Neste caso, na região rica em $M'O_{1,5}$ a estrutura cristalina é tal que a coordenação dos cátions é alterada.

Estes modelos foram testados para diversas soluções sólidas e, de forma geral, os resultados mostram que os valores obtidos experimentalmente são próximos àqueles calculados pelos diferentes modelos [14, 19, 20].

Neste trabalho, foram preparadas soluções sólidas de céria - u% mol ítria (u = 0, 4, 6, 8, 10 e 12) por meio da técnica convencional de mistura de óxidos. O principal objetivo foi avaliar as alterações no parâmetro de rede com o teor do cátion dopante por meio da técnica de difração de raios X. Os resultados obtidos foram comparados com aqueles calculados pelos modelos (equações C e D).

EXPERIMENTAL

Os materiais precursores utilizados na preparação de soluções sólidas de céria-u% mol ítria foram CeO_2 (99,9%) e Y_2O_3 (99,9%). As composições estudadas foram u = 0, 4, 6, 8, 10 e 12% em mol de ítria.

Os materiais precursores, nas proporções desejadas, foram inicialmente misturados (Túrbula, T2C) por 6 h com álcool etílico e meios de moagem de zircônia. Após a secagem, foram preparados cilindros de 12 mm de diâmetro e 1 a 2 mm de espessura, por prensagem uniaxial e isostática. A sinterização dos compactos foi feita ao ar a 1600 °C por 6 h, com taxa de resfriamento igual a 5 °C.min⁻¹ até 700 °C.

Medidas dos parâmetros de rede das soluções sólidas foram feitas em um difratômetro de raios X (D8 Advance, Bruker-AXS) operando a 40 kV e 40 mA com filtro de Ni, e utilizando a radiação K_{α} do Cu. As amostras sinterizadas foram trituradas e misturadas a Si numa proporção tal que os picos do Si e da amostra tivessem intensidades similares, para calibração em

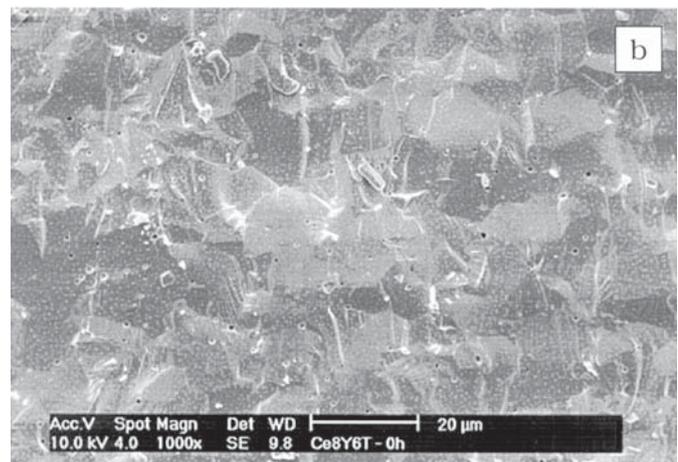


Figura 1: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da superfície de fratura de cerâmicas sinterizadas de céria nominalmente pura (a) e com 8% mol de Y_2O_3 (b).

[Figure 1: Scanning electron microscopy micrographs of fracture surfaces in sintered ceramics of nominally pure ceria (a) and with 8 mol% Y_2O_3 addition (b).]

2θ . O intervalo angular utilizado foi de 50° a 132° com passo de $0,05^\circ$ e tempo de exposição 10 s. Para cada composição foram feitas três determinações do parâmetro de rede para minimizar erros decorrentes da preparação e montagem das amostras. Os dados inicialmente obtidos foram tratados, selecionando uma razão intensidade/background adequada gerando, desta forma, uma listagem com a posição, a largura e a intensidade dos picos de difração escolhidos para os cálculos. Os dados tratados foram ajustados por um programa que calcula uma expressão analítica a partir dos dados fornecidos. O melhor ajuste dos resultados experimentais foi obtido para uma função Lorentziana. Os parâmetros de rede foram, finalmente, refinados pelo método dos mínimos quadrados. Utilizando este procedimento os desvios padrões obtidos foram de $\sim 1\%$.

A observação da superfície de fratura das amostras sinterizadas foi feita em microscópio eletrônico de varredura (XL30, Philips). A densidade aparente das amostras sinterizadas foi determinada utilizando o princípio de Arquimedes.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A densidade relativa dos compactos sinterizados é superior a 93% para todas as composições contendo Y_2O_3 . Compactos de céria nominalmente pura apresentaram valores de densidade aparente da ordem de 80% em relação à densidade teórica.

Na Fig. 1 são mostradas duas micrografias de superfícies de fratura obtidas em microscópio eletrônico de varredura para amostras de céria nominalmente pura (a) e com 8% mol Y_2O_3 (b).

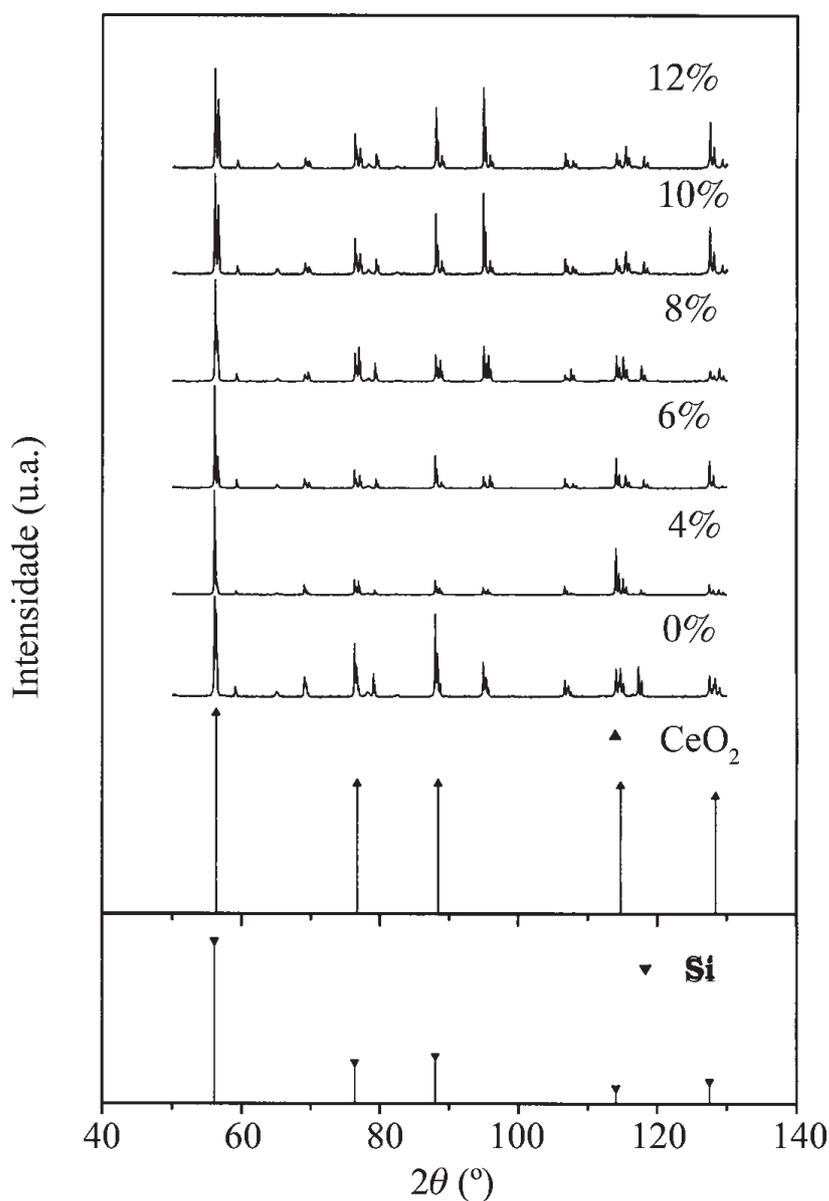


Figura. 2: Difratomogramas de raios X para todas as composições estudadas na região angular de 50° a 132° .
[Figure 2: X-ray diffraction patterns of the studied specimens in the 50° to 132° 2θ region.]

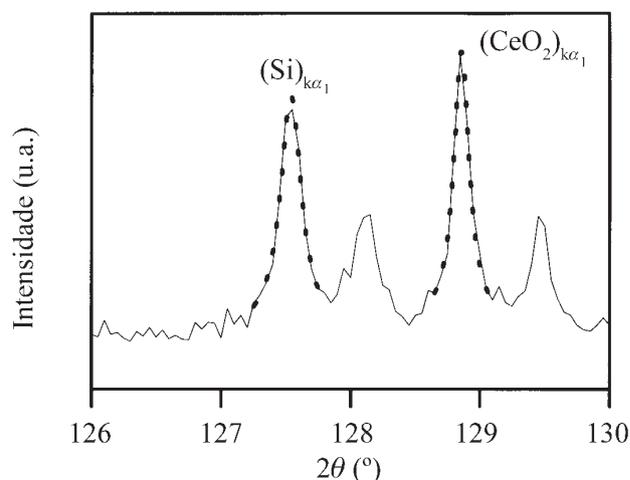


Figura 3: Difratoograma de raios X na região de altos ângulos para a composição contendo 6% mol Y_2O_3 . A linha tracejada mostra o ajuste dos picos por uma Lorentziana.

[Figure 3: X-ray diffraction pattern of ceria-6 mol% yttria powder on the high angle region. The points show fitting of peaks by a Lorentzian function.]

Como pode ser visto, em ambos casos o tipo predominante de fratura é transgranular. Outro aspecto microestrutural comum é a presença de porosidade fechada, sendo esta extensiva na amostra de céria nominalmente pura. Para as demais composições contendo Y_2O_3 , a microestrutura é similar àquela mostrada na Fig. 1b.

Estes resultados estão em concordância com aqueles da densidade aparente, e demonstram que, analogamente ao que foi observado em soluções sólidas de céria-gadolínia [21], o Y_2O_3 atua não somente como dopante para melhorar as propriedades elétricas da céria, mas também como agente

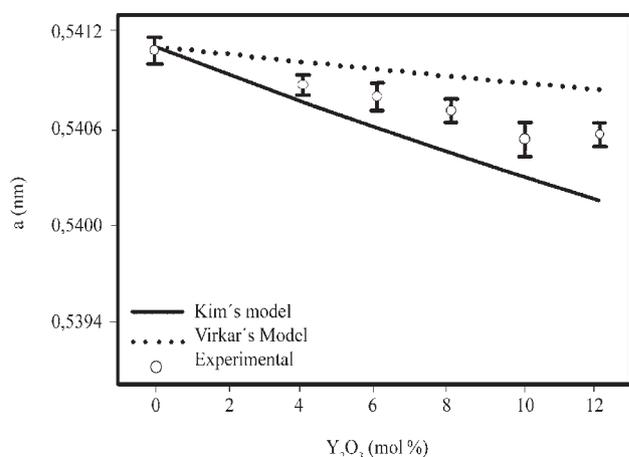


Figura 4: Variação do parâmetro de rede com a composição: O - experimental; — e ••• calculado pelos modelos, utilizando o raio do Y^{3+} proposto por Shannon [18].

[Figure 4: Experimental (O) and calculated (— and •••) lattice parameters in the studied composition range using the Y^{3+} radius proposed by Shannon [18].]

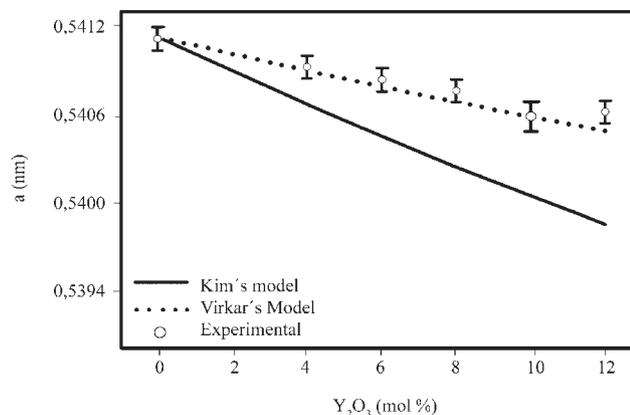


Figura 5: Variação do parâmetro de rede com a composição: O - experimental; — e ••• calculado pelos modelos, utilizando o raio do Y^{3+} proposto em [23].

[Figure 5: Experimental (O) and calculated (— and •••) lattice parameters in the studied composition range using the Y^{3+} radius proposed in [23].]

densificador.

Na Fig. 2 são mostrados os perfis de difração para as diversas composições estudadas na região de 2θ entre 50° e 132° .

O difratograma de raios X da céria nominalmente pura apresenta os picos característicos do arquivo ICDD 34-394. Resultados similares são obtidos para as demais composições, exceto por pequenos desvios angulares causados pela formação da solução sólida com a ítria. Não são observados picos de difração relacionados com a ítria isolada e nem de outras fases. Na parte inferior da Fig. 2 são mostrados os 5 picos do CeO_2 e do Si selecionados para o cálculo do parâmetro de rede.

Na Fig. 3 é mostrado, como exemplo, o difratograma de raios X para a composição 6% mol Y_2O_3 obtido na região de altos ângulos. Este difratograma mostra o grau de definição obtido nesta região angular, para as condições experimentais utilizadas.

A linha contínua mostra o perfil de difração obtido experimentalmente, enquanto que a linha tracejada mostra o resultado do ajuste dos picos por uma função Lorentziana.

De posse dos valores experimentais, obtidos para o parâmetro de rede da solução sólida cúbica, e daqueles calculados de acordo com os dois modelos citados (equações. C e D), foi construído o gráfico da Fig. 4.

Observa-se, nesta figura, que os valores determinados experimentalmente estão entre aqueles calculados pelos dois modelos. As barras de erro correspondem ao desvio médio resultante de três determinações independentes. Este resultado, numa primeira análise, indica que ambos modelos podem representar o comportamento experimentalmente verificado, isto é, aumentando o teor de ítria há uma diminuição gradativa no valor do parâmetro de rede da solução sólida. Além disso, os desvios obtidos entre os valores experimentais e calculados são relativamente pequenos (<5%) e, portanto, permitem afirmar que estes modelos são satisfatórios.

No estudo da condutividade iônica de soluções sólidas de $HfO_2-R_2O_3$ ($R = Sc^{3+}, Y^{3+}$ e lantanídeos) foi mostrado [22] que

a entalpia de ativação para o processo de condução aumenta com o raio do cátion dopante, exceto para soluções sólidas contendo Ho_2O_3 e Y_2O_3 . A entalpia de ativação da solução sólida contendo 10% em mol de Ho_2O_3 é maior do que aquela para a solução sólida contendo 10% em mol de Y_2O_3 , apesar do raio iônico reportado por Shannon para o Ho^{3+} ser superior ao do Y^{3+} para a coordenação igual a 8. Os parâmetros de rede das duas soluções sólidas também mostraram um valor mais elevado para o caso do dopante Ho^{3+} do que para o Y^{3+} . Estes resultados levaram os autores a sugerir que o raio iônico do Ho^{3+} deve ser um pouco maior do que o proposto por Shannon, sendo superior ao do Y^{3+} .

Num trabalho posterior [23] foi realizada uma série de experimentos em ZrO_2 e HfO_2 contendo Ho_2O_3 e Y_2O_3 com o objetivo de determinar os parâmetros de rede destas soluções sólidas numa faixa maior de composições. A partir dos resultados obtidos, os autores concluíram que o raio iônico proposto por Shannon para o Y^{3+} com coordenação 8 está superestimado, devendo ser inferior ao do Ho^{3+} . O valor proposto por estes autores é de 0,1011 nm.

Assumindo esse novo valor para o raio efetivo do Y^{3+} e refazendo os cálculos para os modelos acima, resulta nas curvas da Fig. 5.

Os cálculos efetuados mostram que o modelo para a variação do parâmetro de rede com a composição que considera os íons como esferas rígidas descreve muito bem os resultados obtidos experimentalmente, enquanto que o modelo empírico baseado nas diferenças de valências dos cátions se torna menos preciso.

CONCLUSÕES

Foram preparadas soluções sólidas de céria com diferentes teores de ítria pelo método cerâmico convencional de mistura de pós. Os resultados de densidade aparente e de observações da microestrutura mostram que o Y_2O_3 não atua apenas como dopante para melhorar a condutividade elétrica da céria, mas também como agente densificador. O estudo da variação do parâmetro de rede com o teor do dopante mostrou que os valores obtidos experimentalmente se ajustam aos calculados pelos modelos existentes caso o raio do Y^{3+} proposto por Shannon seja adotado. Ao assumir o conceito de raio efetivo, recentemente proposto para o Y^{3+} , o modelo baseado no empacotamento de íons esféricos, é o que melhor descreve o comportamento experimental.

AGRADECIMENTOS

A FAPESP (99/04929-5 e 96/09604-9), CNEN e CNPq. J. F. Q. Rey agradece ao CNPq pela bolsa de mestrado.

REFERÊNCIAS

- [1] R. M. Dell, A. Hooper, in: Solid electrolytes, general principles, characterization, materials and applications, ed. P. Hagenmuller, Academic Press, New York, 1978.
- [2] B. C. H. Steele, Mater. Sci. Eng. **B13** (1992) 79.
- [3] N. Q. Minh, J. Am. Ceram. Soc. **76** (1993) 563.
- [4] J. B. Goodenough, Nature **404** (2000) 821.
- [5] B. C. H. Steele, Solid State Ionics **129** (2000) 95.
- [6] V. V. Kharton, F. M. Figueiredo, L. Navarro, E. N. Naumovich, A. V. Kovalevsky, A. A. Yaremchenko, A. P. Viskup, A. Carneiro, F. M. B. Barques, J. R. Frade, J. Mat. Sci. **36** (2001) 1105.
- [7] J. M. Ralph, A. C. Schoeler, M. Krumpelt, J. Mat. Sci. **36** (2001) 1161.
- [8] V. I. Aleksandrov, G. E. Val'yano, B. V. Lukin, V. V. Osiko, A. E. Rautbort, V. M. Tatarintsev, V. N. Filatova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. **12** (1976) 273.
- [9] V. B. Glushkova, F. Hanic, L. V. Sazonova, Ceramurgia Int. **4** (1978) 176.
- [10] M. Yashima, N. Ishizawa, M. Yoshimura, J. Am. Ceram. Soc. **75** (1992) 1541.
- [11] S. J. Hong, A. V. Virkar, J. Am. Ceram. Soc. **78** (1995) 433.
- [12] D. -J. Kim, J. Am. Ceram. Soc. **72** (1989) 1415.
- [13] H. Otake, A. Nakamura in Proc. 6th Int. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-VI), ed. S. C. Singhal, M. Dokiya, The Electrochemical Society, USA **99**, 19 (1999) 463.
- [14] R. P. Ingel, D. Lewis III, J. Am. Ceram. Soc. **69** (1986) 325.
- [15] M. Yashima, N. Ishizawa, M. Yoshimura, J. Am. Ceram. Soc. **75** (1992) 1550.
- [16] B. W. Veal, A. G. McKale, A. P. Paulikas, S. J. Rothman, L. J. Nowicki, Physica B **150** (1988) 234.
- [17] C. R. A. Catlow, A. V. Chadwick, G. N. Greaves, L. M. Moroney, J. Am. Ceram. Soc. **69** (1986) 272.
- [18] R. D. Shannon, Acta Cryst. **A32** (1976) 751.
- [19] M. Mogensen, N. M. Sammes, G. A. Tompsett, Solid State Ionics **129** (2000) 63.
- [20] I. C. Cosentino, R. Muccillo, Mater. Lett. **48** (2001) 253.
- [21] H. Inaba, T. Nakajima, H. Tagawa, Solid State Ionics **106** (1998) 263.
- [22] M. F. Trubelja, V. S. Stubican, J. Am. Ceram. Soc. **74** (1991) 2489.
- [23] D.-J. Kim, S.-H. Hyun, S.-G. Kim, M. Yashima, J. Am. Ceram. Soc. **77** (1994) 597.
(Rec. 28/06/02, Ac. 06/09/02)