

## La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>계 고체 전해질의 고온 전기적 특성

### Electrical Characterization of La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-based Electrolytes at High Temperature

박상현<sup>1</sup>, 유광수<sup>1,a</sup>

(Sang Hyoun Park<sup>1</sup> and Kwang Soo Yoo<sup>1,a</sup>)

#### Abstract

New electrolytes of cubic La<sub>2</sub>Mo<sub>2-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>9</sub> (x=0, 0.05, 0.1, 0.2) were fabricated by a solid-state reaction method and their sintered densities were approximately 93% of theoretical density. X-ray diffraction analysis and microstructure observation for the sintered specimens were performed. The ac complex impedance were measured at 340°C to 930°C in air and fitted with a Solatron ZView program. 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 1.36×10<sup>-2</sup> Scm<sup>-1</sup> at 817°C. Comparing to undoped La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, Nb-doped specimen showed the increase of electrical conductivity due to the aliovalent doping effect.

**Key Words** : La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, Electrolytes, Electrical conductivity, Impedance spectrum

#### 1. 서론

이온전도성을 갖는 고체전해질은 가스센서와 연료전지의 전해질로 사용된다. 대표적인 예가 형석형 구조의 이트리아 안정화 지르코니아(yttria stabilized zirconia, YSZ) 고체산화물 이며, 현재 모든 자동차에서 연소가스 중 산소농도를 측정하여 최적 공기/연료 비율을 조절하는데 필요한 산소 센서로 사용되고 있다. 이 고체전해질의 또 다른 용도는 고체산화물 연료전지(solid oxide fuel cell, SOFC)의 전해질로서, 연료전지는 1960년대 우주선에 사용된 이래, 1980년대 말부터 환경문제가 중요한 요소로 작용하게 되면서 본격적으로 상용화를 위한 연구개발이 진행되고 있으며, 21세기의 에너지정책을 좌우할 만큼 중요한 기술이 되었다[1-4].

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[5,6]. SOFC를 실용화하기 위해서는 운전온도(operating temperature)를 800°C이하로 저온화 시켜야 한다. 운전온도를 낮추기 위해서는 고체전해질 YSZ의 두께를 줄여 박막화 하거나, 낮은 온도에서도 YSZ에 비하여 이온전도도가 높은 새로운 고체전해질을 개발하는 방안이 있다[7,8].

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°C에서도 1000°C에서 YSZ의 전기전도도와 비슷한 0.1 Scm<sup>-1</sup> 이상의 전기전도도를 가지는 것으로 나타났다[7,8]. LaGaO<sub>3</sub>는 3개의 A, B자리에 각각 2개의 원소를 치환시킴으로써 많은 양의 산소 빈격자(oxygen vacancy)를 생성시켜 높은 산소이온 전도도를 갖게 할 수 있다. SOFC에 주로 사용되는 공기극(cathode)과 연

1. 서울시립대학교 신소재공학과

(서울시 동대문구 전농동 90)

a. Corresponding Author : ksyoo@uos.ac.kr

접수일자 : 2003. 11. 25

1차 심사 : 2003. 12. 24

심사완료 : 2003. 12. 31

료극(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>[9]가 있으며, 최근에 발표된 새로운 재료인 La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>[10-12]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 높은 것으로 알려졌다.

본 연구에서는 새로운 고체 전해질 재료인 La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>에서 6가의 Mo 일부를 이온반경이 비슷한 5가의 Nb으로 치환하여 aliovalent doping시 고온에서의 전기적 특성을 고찰하였다. 합성된 시편의 상은 X선 회절 분석과 미세구조 관찰이 이루어졌으며, 고온 전기전도도는 교류 임피던스 분석기를 이용하여 측정하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 시편 제조

본 실험에서 제조한 시편의 조성은 La<sub>2</sub>Mo<sub>2-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>9</sub> (x=0, 0.05, 0.1, 0.2)으로 La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>에서 Mo<sup>6+</sup> 대신에 Nb<sup>5+</sup>를 치환하였으며, 전형적인 세라믹 고상반응법으로 제조하였다. 출발원료는 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.999%, Cerac), MoO<sub>3</sub>(99.999%, Cerac), Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(99.99%, Cerac) 분말을 사용하였으며, 소정의 조성에 따라 칭량한 후 불밀을 이용하여 24시간 동안 건조 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 10 mm의 지름과 약 3 mm의 두께로 일축 가압성형한 후 전기로를 사용하여 5°C/min의 승온속도로 500°C에서 1시간 유지한 후, 1250°C에서 4시간 동안 소결하였다. Archimedes법으로 측정된 소결 밀도(bulk density)는 이론 밀도(5.62 g/cm<sup>3</sup>)[13]의 약 93%이었다.

### 2.2 특성 측정

결된 시편의 합성정도와 결정상을 알아보기 위하여 X선 회절 분석을 행하였으며, Powder X-Ray Diffractometer(Seifert, Model 3000)로 CuK<sub>α</sub> 타겟과 Ni 필터를 사용하여 2θ=20~80° 범위에서 조사하였다.

소결된 시편의 미세구조는 FESEM(Hitachi,

Model S-4300)을 이용하여 관찰하였으며, 이 때 시편은 연마후 1050°C에서 20분 동안 thermal etching하여 준비하였다.

고온 전기적 특성 측정을 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 30분 동안 열처리하여 전극을 부착하였다. 이온전도체의 전기적 특성 측정은 Computer-Interfaced Impedance Gain-Phase Analyzer(Solatron, Model 1260)를 사용하여  $5 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^6$  Hz의 주파수 범위와 340~930°C의 온도범위에서 승온시키면서 수행하였다. 임피던스는 각 측정온도에서 충분히 유지시켜 평형상태에 도달한 다음에 측정하였으며, 수집된 데이터는 ZView 프로그램을 이용하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 기본 물성 분석

실험방법에서와 같이 제조한 고체 전해질에 대하여 분말 X선 회절 분석을 수행하였다. 그림 1에 나타낸 바와 같이, Nb 산화물이 도핑되지 않은 순수한 La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>의 결정계는 입방정계로서 X선 회절도는 JCPDS 28-0509와 일치하였다. 이 재료의 결정구조는 아직까지 잘 알려지지 않았는데[14], P. Lacorre등[10]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. Mo 자리에 각각 Nb을 치환하였을 때 새로운 피크들은 나타나지 않았다.

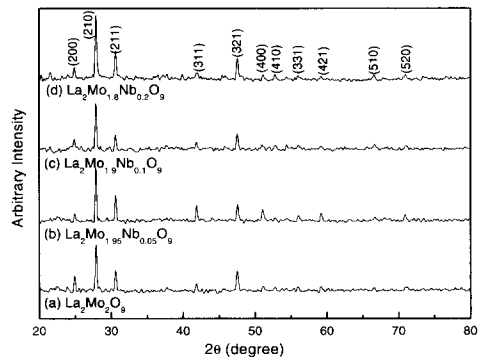


그림 1. La<sub>2</sub>Mo<sub>2-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>9</sub>의 X선 회절도.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of La<sub>2</sub>Mo<sub>2-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>9</sub>.

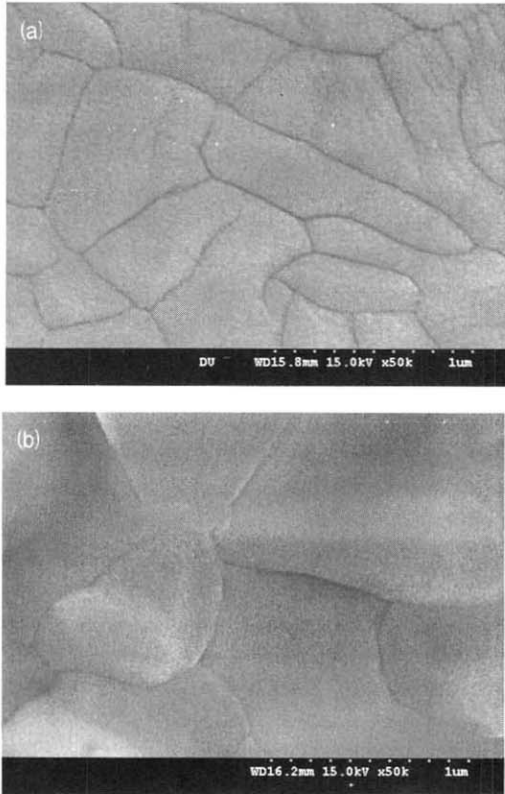


그림 2.  $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_9$ 의 주사전자현미경 사진; (a)  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  and (b)  $\text{La}_2\text{Mo}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{9.6}$ .  
 Fig. 2. Scanning electron micrographs of  $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_9$ ; (a)  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  and (b)  $\text{La}_2\text{Mo}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{9.6}$ .

$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 계 고체전해질의 미세구조는 순수한  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 의 경우는 그림 2에서와 같이 구형과 길쭉한 형태가 혼합되어 존재하는 것을 알 수 있다. Nb를 도핑한 경우에 순수한  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 계와 동일한 온도에서 소결하여 입성장이 일어났으며, 구형에 가깝고 균일한 모양으로 순수한  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 와 다른 형태를 보여주고 있는데, 이는 첨가물에 의한 영향으로 사료된다.

### 3.2 전기적 특성

고체전해질의 전기적 특성으로 340~930°C의 온도범위에서 교류 임피던스를 측정하였다. 최근,  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 는 580°C에서 상전이가 일어나며, 580°C 이상으로 온도가 올라갈 때, 즉 저온 상에서 고온 상으로 상전이가 일어날 때, 전기전도도가 급격히

증가하는 것으로 알려졌다[10].

고온 임피던스 스펙트럼은 모든 조성의 시편이 비슷한 패턴을 보였으며, 대표적으로  $\text{La}_2\text{Mo}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{9.6}$  시편에 대한 복소 임피던스 스펙트럼 그래프를 그림 3~5에 나타내었으며, 입자와 입계의 저항과 정전용량(capacitance)을 표1에 나타내었다. 그림에서 실선으로 나타난 반원과 표의 값들은 Solatron ZView 프로그램으로 fitting한 것이다. 그림 3에서 볼 수 있는 바와 같이, 580°C 이하의 저온 상에서는 두 개의 반원이 나타났다. 여기서, 고주파 영역의 반원은 시편의 입자(grain) 저

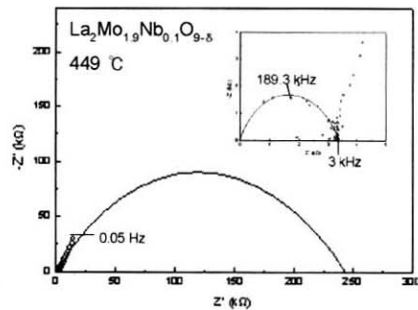


그림 3. 공기중 449°C에서  $\text{La}_2\text{Mo}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{9.6}$ 의 복소 임피던스 스펙트럼(o; 측정값, 실선; 계산값).

Fig. 3. Complex impedance spectrum of  $\text{La}_2\text{Mo}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{9.6}$  at 449°C in air (o; measured and solid line; fitted).

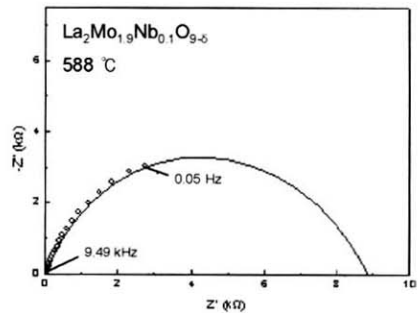


그림 4. 공기중 588°C에서  $\text{La}_2\text{Mo}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{9.6}$ 의 복소 임피던스 스펙트럼(o; 측정값, 실선; 계산값).

Fig. 4. Complex impedance spectrum of  $\text{La}_2\text{Mo}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{9.6}$  at 588°C in air (o; measured and solid line; fitted).

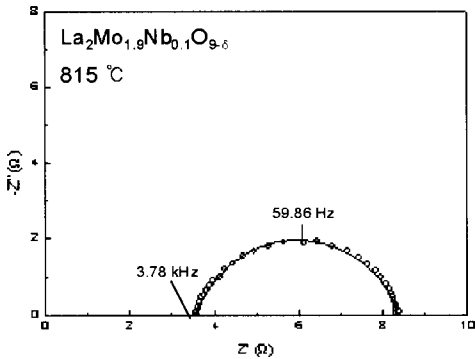


그림 5. 공기중 815°C에서  $\text{La}_2\text{Mo}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{9.6}$ 의 복소임피던스 스펙트럼( $\circ$ ; 측정값, 실선; 계산값).

Fig. 5. Complex impedance spectrum of  $\text{La}_2\text{Mo}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{9.6}$  at 815°C in air ( $\circ$ ; measured and solid line; fitted).

항을 나타내고, 중간 주파수 영역의 반원은 입계 (grain boundary)의 저항에 해당한다. 449°C에서, 입자의 저항은 약 3.37 kΩ이고 입계의 저항은 약 248 kΩ으로, 입계저항이 입자저항에 비하여 훨씬 큰 값을 갖고 있다. 이 큰 입계저항은 시편 내에 존재하는 기공에 의한 것으로 사료된다(소결 밀도가 이론 밀도의 약 93%). Brailsford와 Hohnke의 보고[15]에 따르면, 복소 임피던스 스펙트럼에서 입계를 나타내는 반원은 그 형태는 유지하면서 기공율이 증가함에 따라 확장된다고 하였다. 이 온도에서 입자의 정전용량은  $2.55 \times 10^{10}$  F이었으며, 이 값은 다른 산소 이온전도체의 정전용량과 비슷한 값이다[15].

반면에, 전이온도 부근인 588°C와 고온 상인 815°C에서는 입계에 해당하는 한 개의 반원만이 나타났다(그림 4, 5 참조). 이 때, 입계의 정전용량은 표1에서 볼 수 있듯이 전이온도와 상관없이 측정온도 영역에서 비슷한 값(약  $5 \sim 7 \times 10^4$  F)을 나타내었으며, 이온전도체의 경우에 일반적으로 입자의 정전용량보다 입계의 정전용량이 더 큰 경향과 일치하고 있다[16]. 그림 5에서 고주파 영역에서의 입자 반원은 보이지 않는데, 이는 고온에서 연결선의 인덕턴스 영향으로 3.8 kHz 이상의 고주파 영역에서는 허수축이 양의 값을 갖고, 입자의 유전이 완시간(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.

그림 6은 임피던스 측정결과를 ZView 프로그램을 이용하여 분석한 데이터로부터 얻은  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 의 전기전도도에 대한 Arrhenius plot이다. 상전이 온도(580°C) 이상인 817°C에서 전기전도도는 고체 전해질로 사용이 가능한 수준인 약  $1.36 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ 으로 높은 값을 나타내었으며, 본 연구에서 얻은 순수한  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 의 고온 전기적 특성은 이미 보고된 결과와 비슷하다[10,17]. Mo의 일부를 Nb으로 aliovalent doping하였을 때의 임피던스 스펙트럼 역시 순수한  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 와 같은 경향을 보였으며, 그림 7에서와 같이 전기전도도는 Nb 치환량이 증가함에 따라 증가하였다( $\text{La}_2\text{Mo}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{9.6}$ ;  $2.67 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$  at 815°C,  $\text{La}_2\text{Mo}_{1.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{9.6}$ ;  $2.94 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$  at 818°C). 그 이유는 aliovalent doping에 의한 산소빈격자의 증가로 인하여 전기전도도가 증가한 것으로 사료된다.

표 1. ZView 프로그램을 이용하여  $\text{La}_2\text{Mo}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{9.6}$ 의 임피던스 스펙트럼 분석 결과.

Table 1. Results of the  $\text{La}_2\text{Mo}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{9.6}$  Impedance Spectra Fitted by a ZView Program.

Temperature (°C)	$R_g$ (Ω)	$R_{g,b}$ (Ω)	$C_g$ (F)	$C_{g,b}$ (F)	$\sigma$ (Ωcm)
343	$8.86 \times 10^4$	$5.06 \times 10^0$	$2.53 \times 10^{-10}$	-	$4.34 \times 10^{-8}$
396	$1.55 \times 10^4$	$5.32 \times 10^0$	$2.52 \times 10^{-10}$	-	$4.08 \times 10^{-7}$
449	$3.37 \times 10^3$	$2.48 \times 10^0$	$2.55 \times 10^{-10}$	-	$8.90 \times 10^{-7}$
502	$5.93 \times 10^2$	$2.17 \times 10^0$	$3.47 \times 10^{-10}$	-	$1.03 \times 10^{-6}$
588	13.85	$8.78 \times 10^3$	-	$7.07 \times 10^{-4}$	$2.54 \times 10^{-3}$
629	10.33	$9.99 \times 10^2$	-	$6.10 \times 10^{-4}$	$2.21 \times 10^{-4}$
713	4.60	$2.30 \times 10^1$	-	$5.37 \times 10^{-4}$	$8.09 \times 10^{-3}$
815	3.59	4.78	-	$5.25 \times 10^{-4}$	$2.67 \times 10^{-2}$
924	3.29	1.85	-	$5.26 \times 10^{-4}$	$4.35 \times 10^{-2}$

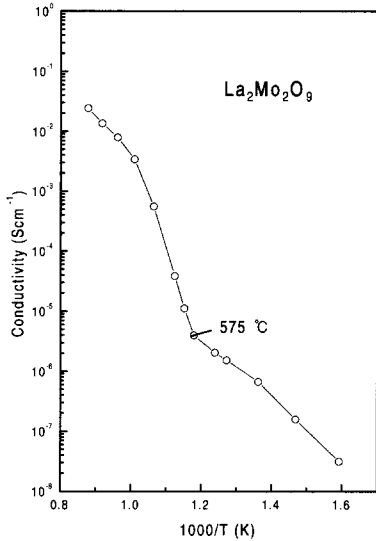


그림 6.  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 의 전기전도도의 아레니우스 플롯.

Fig. 6. Arrhenius plots of electrical conductivity of  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ .

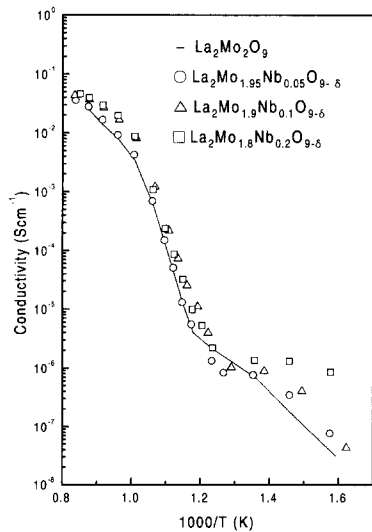


그림 7.  $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{9-\delta}$ 의 전기전도도의 아레니우스 플롯.

Fig. 7. Arrhenius plots of electrical conductivity of  $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{9-\delta}$ .

#### 4. 결론

최근, 새로운 구조의 고체 전해질 재료로 이용 가능한 이온전도체로 발표된  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 에서 Mo 자리에 Nb를 치환한  $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{9-\delta}$  ( $x=0, 0.05, 0.1, 0.2$ ) 이온전도체를 1250°C에서 고상반응법으로 제조하였으며, 소결 밀도는 이론 밀도의 약 93%이었다.

합성된 이온전도체의 X선 회절 분석 결과,  $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{9-\delta}$ 의 결정계는 입방정계이며, 치환체는 잘 고용된 것으로 나타났다. 미세구조는 순수한  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 의 경우는 구형과 길쭉한 모양이 혼재돼 있고, Nb 도핑시에는 균일한 모양의 구형으로 이루어졌음을 확인하였다.

교류 복소임피던스 스펙트럼은 상전이 온도인 580°C 전·후에서 큰 차이를 보였는데, 저온 상 영역에서는 입자 저항을 나타내는 스펙트럼과 입계 저항을 나타내는 스펙트럼이 뚜렷하게 구별되었으나 고온 상 영역에서는 입자 저항에 해당하는 스펙트럼은 얻을 수 없었고 입계 저항에 해당하는 하나의 반원만 나타났다. 복소임피던스로부터 계산된 전기전도도는  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  시편의 경우 817°C에서  $1.36 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ 로 우수하였으며, Nb를 치환하였을 때 전기전도도는 증가하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 2002년도 서울시립대학교 학술연구조성비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

#### 참고 문헌

- [1] Y.-M. Chiang, D. P. Birnie, and W. D. Kingery, "Physical Ceramics", John Wiley & Sons, Inc., p. 185, 1997.
- [2] M. Aizawa, "Chemical sensor technology", Vol. 5, Kodansha Ltd., Tokyo, p. 27, 1994.
- [3] G. Hoogers, "Fuel Cell Technology Handbook", CRC Press, p. 8, 2003.
- [4] Japanese R&D Trend Analysis, Report No. 11: Fuel Cell Materials, KRI International, Tokyo, p. 149, 1994.
- [5] 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.
- [6] 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*, Vol. 99, p. 311, 1997.
- [7] T. Ishihara, M. Honda, T. Shibayaki, H. Minami, H. Nishguchi, and Y. Takita, "Intermediate temperature solid oxide fuel cells using a new LaGaO<sub>3</sub> based oxide ion conductor", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 145, No. 9, p. 3177, 1998.
- [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.*, Vol. 79, No. 4, p. 1100, 1996.
- [9] 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*, Vol. 82, p. 15, 1995.
- [10] 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*, Vol. 404, p. 856, 2000.
- [11] X. P. Wang and Q. F. Fang, "Effects of Ca doping on the oxygen ion diffusion and phase transition in oxide ion conductor La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>", *Solid State Ionics*, Vol. 146, p. 185, 2002.
- [12] Q. F. Fang, X. P. Wang, G. G. Zhang, and Z. G. Yi, "Damping mechanism in the novel La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-based oxide-ion conductors", *J. Alloys and Compounds*, Vol. 355, p. 177, 2003.
- [13] F. P. Alekscev, 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.*, Vol. 14, No. 11, p. 1558, 1969.
- [14] P. Lacorre and R. Retoux, "First direct synthesis by high purity ball milling of a new lanthanum molybdate", *J. Solid State Chem.*, Vol. 132, p. 443, 1997.
- [15] A. D. Brailsford and D. K. Hohnke, "The electrical characterization of ceramic oxides", *Solid State Ionics*, Vol. 11, p. 133, 1983.
- [16] J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, p. 218, John Wiley & Sons, New York, 1987.
- [17] K. S. Yoo, D. Y. Byun, and A. J. Jacobson, "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", *J. Kor. Ceram. Soc.*, Vol. 38, No. 8, p. 693, 2001.