文章编号：1004-0609(2008)06-1117-06

$Sm_{0.9}Ca_{0.1}Al_{1-x}Ga_xO_{3-\delta}$钙钛矿氧化物的合成和电学化性能

向 军[1,2]，卫 婷[1]，刘道明[1]，张 淼[1]，王冠洋[1]，伍兴权[1]

(1. 江苏科技大学 数理学院，镇江 212003；
2. 江苏大学 材料科学与工程学院，镇江 212013)

摘 要：采用固相反应法制备含少量杂质的四方钙钛矿氧化物陶瓷 $Sm_{0.9}Ca_{0.1}Al_{1-x}Ga_xO_{3-\delta}$($x$=0.1~0.5)。通过 X 射线衍射、扫描电镜和交流复阻抗谱以及氧浓差电池等技术研究样品的物相结构、微观形貌、电化学性能和电输运行为。结果表明：Ca、Ga 双掺杂能显著提高样品的电化学性能，其电导率随 Ga 掺杂量 x 的增加先增大后减小，在 x=0.3 时达到最大值；在 1 550 ℃ 保温 6 h 制得的 $Sm_{0.9}Ca_{0.1}Al_{0.7}Ga_{0.3}O_{3-\delta}$ 样品的相对密度为 95.5%，900 ℃时的总电导率为 1.83 S/m；$Sm_{0.9}Ca_{0.1}Al_{0.7}Ga_{0.3}O_{3-\delta}$ 的 $\ln(\sigma T)$与 T^{-1} 之间近似呈线性，说明电导率与温度的关系符合 Arrhenius 定律，总电导活化能为 111.09 kJ/mol；在空气气氛中，该样品是一个氧离子和电子空穴的混合导体，以氧离子导电为主；在测量温度范围内，氧离子迁移数在 0.8 左右，且随温度升高略微增大；氧离子电导活化能和空穴电导活化能分别为 101.08 和 92.92 kJ/mol。

关键词：$Sm_{0.9}Ca_{0.1}Al_{1-x}Ga_xO_{3-\delta}$；氧离子−电子；混合导体；电化学性能；活化能
中图分类号：O 614.33; TB 303 **文献标识码**：A

Synthesis and electrochemical performance of $Sm_{0.9}Ca_{0.1}Al_{1-x}Ga_xO_{3-\delta}$ perovskite oxides

XIANG Jun[1,2], WEI Ting[1], LIU Dao-ming[1], ZHANG Miao[1], WANG Guan-yang[1], WU Xing-quan[1]

(1.School of Mathematics and Physics, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China;
2. School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: The tetragonal perovskite oxide ceramics $Sm_{0.9}Ca_{0.1}Al_{1-x}Ga_xO_{3-\delta}$(SCAG, x=0.1−0.5) with low content of impurity phase were synthesized by conventional solid-state reaction method. Their microstructure, morphology, electrochemical performance and transport mechanism were studied by X-ray diffractometry, scanning electron microscopy, alternating current impedance technology and oxygen concentration cell method, respectively. The results show that doubly doping of Ca and Ga can notably improve the electrochemical performance of $SmAlO_3$. The total conductivities of doped samples become large initially while then decreases with increasing Ga content, and reach a maximum value at x= 0.3. $Sm_{0.9}Ca_{0.1}Al_{0.7}Ga_{0.3}O_{3-\delta}$ sintered at 1 550 ℃ for 6 h has the highest electrical conductivity of 1.83 S/m at 900 ℃ and relative density of 95.5%. The relationship between $\ln(\sigma T)$ and T^{-1} is basically linear for the $Sm_{0.9}Ca_{0.1}Al_{0.7}Ga_{0.3}O_{3-\delta}$ sample, which shows that the temperature dependence of conductivity conforms to the Arrhenius equation in 400−900 ℃, and the activation energy is 111.09 kJ/mol. $Sm_{0.9}Ca_{0.1}Al_{0.7}Ga_{0.3}O_{3-\delta}$ is a mixed conductor of oxygen ion and electron hole in air. Its oxygen ion transference number is around 0.8 in the measuring temperature range of 600−900 ℃, and slightly increases with increasing temperature. By means of oxygen ion transference numbers measured in air, the relative contribution of oxygen ion conductivity and electron hole conductivity are separated. Activation energy for oxygen ion conduction of 101.08 kJ/mol is appreciably larger than that for electron hole conduction of 92.92 kJ/mol.

收稿日期：2007-10-10；修订日期：2008-01-24
通讯作者：向 军，讲师，博士研究生；电话：15952808679；E-mail: junx93@sina.com

Key words: $Sm_{0.9}Ca_{0.1}Al_{1-x}Ga_xO_{3-\delta}$; mixed oxide ionic; electronic conductor; electrochemical performance; activation energy

钙钛矿型导电材料作为电解质或电极在固体氧化物固体燃料电池(SOFC)、氧传感器和氧分离器件等高温电化学装置中有着广泛的应用，一直是国际上材料科学领域的一个研究热点[1−4]。目前在钙钛矿体系中，电性能最好的是掺杂的 $LaGaO_3$ 基氧化物，其离子电导率是萤石结构的 YSZ 的 3~4 倍[4−6]。然而，由于镓的价格高，机械性能差等缺点也限制了它们在 SOFC 中的深入应用。相对而言，铝酸盐具有价廉、热膨胀适中、稳定性较高等优点，但不足之处就是电导率偏低。于是近年来人们在对 $LaGaO_3$ 基固体电解质进行深入研究和开发的同时，也对铝酸盐基钙钛矿氧化物进行了广泛的掺杂改性研究[7−15]，以提高其电化学性能。

ISHIHARA 等[7]通过 Ga 对 $NdAlO_3$ 中 Al 位的部分取代有效地压制了 P 型电导，提高了材料的氧离子电导率。YAMAMURA 等[11] 和 TSUJI 等[12]分别用碱土或过渡族金属对 $SmAlO_3$ 的 A、B 位进行了掺杂，研究发现，由该体系能够获得性能良好的氧离子导电材料。文献[12−13]引入容忍因子比较评价了部分钙钛矿型铝酸盐基导电材料的电导性能，认为容忍因子是设计钙钛矿结构氧离子导体时应当考虑的一个关键参数，当然，此外还包括晶格自由体积、关口尺寸等其它重要参量。基于上述思想和前期研究工作基础[14−15]，本文作者选用 $SmAlO_3$ 作为掺杂基质，用 Ca^{2+} 和 Ga^{3+}同时对其 A、B 位进行部分取代，以期改善基质的电导性能，提高氧离子电导率。使用 XRD、SEM、交流阻抗谱和氧浓差电池等测试技术对合成样品的结构、微观形貌以及电化学性能进行了表征，初步研究了样品的电输运行为和氧离子导电特性。

1 实验

$Sm_{0.9}Ca_{0.1}Al_{1-x}Ga_xO_{3-\delta}$(SCAG, x=0.1~0.5)钙钛矿氧化物陶瓷采用固相反应法制备。以高纯试剂 $CaCO_3$(纯度 99.99%)、Al_2O_3(纯度 99.99%)、Sm_2O_3(纯度 99.9%)和 Ga_2O_3(纯度 99.999%)为原料，按化学计量比称量的粉末原料加入无水乙醇在玛瑙研钵中充分研磨 1.5 h，然后放入程控高温箱式电炉中，在 1 200 ℃预烧 6 h，预烧后的粉末原料再加入无水乙醇湿磨 1.5 h，烘干后在 FW−4A 型压片上 80~100 kN 压力下压制成直径为 13 mm、厚度为 1~2 mm 的圆片，最后放入程控高温箱式电炉中，在 1 500~1 600 ℃范围内进行烧结，保温时间 4~6 h，升降温速率为 300 ℃/h。

烧结体的物相组成由粉末 X 射线衍射法确定，X 射线源为 Cu 靶(λ=0.154 06 nm)，管电压 40 kV，管电流 30 mA，扫描速度 2 (°)/min，扫描范围 20°~70°。微观形貌用 JSM−6480 扫描电镜进行观测，体密度用 Archimedes 方法测定。电导率用交流阻抗谱方法测定，在 IM6ex 电化学工作站上进行，Ag 作电极，交流电压 5 mV，频率范围 1~3×10^6 Hz，测量温度范围 400~900 ℃，温度间隔 50 ℃。氧离子迁移数采用氧浓差电池方法测得，测定 600~900 ℃范围内氧浓差电池的电动势 E_{exp}，然后根据公式 $t_i=\frac{E_{exp}}{E_{cal}}$ 进行计算，式中 E_{cal} 为氧浓差电池电动势的理论值，是假设样品为纯氧离子导体时根据 Nernst 方程求得：

$$E_{cal}=\frac{RT}{4F}\ln\frac{p(O_2)(\text{Ⅱ})}{p(O_2)(\text{Ⅰ})} \quad (1)$$

式中 R 为摩尔气体常数，T 为绝对温度，F 为法拉第常数，$p(O_2)$(Ⅱ)，$p(O_2)$(Ⅰ)为正、负极气室中的氧气分压，测量时 $p(O_2)$(Ⅱ)≈1.01×10^5 Pa，$p(O_2)$(Ⅰ)≈2.12×10^5 Pa。

2 结果与讨论

2.1 XRD 谱分析及物相结构

图 1 所示为 1 550 ℃烧结 6 h 的 SCAG 系列样品的 XRD 射谱。与 PDF 46-0394 标准卡片记录的 $SmAlO_3$ 四方晶 XRD 谱相比，每个组分都已充分形成了钙钛矿主晶相，但在所有样品的谱线中均不同程度地发现有一些杂相出现。在低掺杂样品(x≤0.3)中观察到少量第二相 $CaSmGa_3O_7$，但在高掺杂样品 SCAG9155，除第二相 $CaSmGa_3O_7$ 外，还含有 CaO 和 Sm_2O_3 等原始氧化物的衍射峰。原料峰的出现可能与高温下 Ga 的挥发有关，这在高掺杂时更为显著，Ga 的挥发容易造成金属离子比例的失配，从而出现原料和其他化合物的衍射峰。这是采用高温固相反应法本身所造成的缺陷，一般难以完全避免。

另外从图 1 可见，随 Ga 掺杂量的增加，衍射峰略向低角度方向移动，这说明随掺杂量的增加，晶格常数在增大。利用最小二乘法计算得到的 SCAG 系列样品的晶胞常数列于表 1。未掺杂的 $SmAlO_3$ 的晶胞常

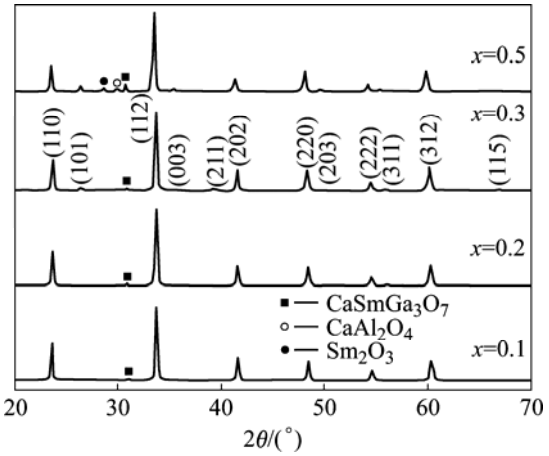

图 1　在 1 550 ℃烧结 6 h 的 SCAG 样品的 XRD 谱

Fig.1　XRD patterns of SCAG samples sintered at 1 550 ℃ for 6 h

表 1　$Sm_{0.9}Ca_{0.1}Al_{1-x}Ga_xO_{3-\delta}$ 样品的晶格常数

Table 1　Lattice parameters of $Sm_{0.9}Ca_{0.1}Al_{1-x}Ga_xO_{3-\delta}$ samples

Sample	Lattice parameter		
	a/nm	*c*/nm	*V*/nm^3
x=0.1	0.531 1	0.749 8	0.211 5
x=0.2	0.531 4	0.750 3	0.211 9
x=0.3	0.532 0	0.753 2	0.213 2
x=0.5	0.534 5	0.757 7	0.216 5

数为：*a*=*b*=0.528 8 nm, *c*= 0.748 6 nm, *V* = 0.209 3 nm^3。可以看出，Ca^{2+}和 Ga^{3+}的掺杂引起晶胞体积的增大，这是由于 Ca^{2+}(0.148 nm)和 Ga^{3+}(0.076 nm)的离子半径都大于所取代的 Sm^{3+}(0.138 nm)和 Al^{3+}(0.068 nm)的离子半径[16]所致。

2.2　微观形貌

图2所示为不同条件下烧结的 $Sm_{0.9}Ca_{0.1}Al_{0.7}Ga_{0.3}O_{3-\delta}$ 试样断面的 SEM 像。由图可见，1 500 ℃烧结 6 h 时(图 2(a))，烧结体还存在一些较大的孔洞, 颗粒之间接触不够紧密，相对密度为 91.1%；随着烧结温度的升高, 离子扩散系数增大, 加快了扩散和固相传质的进行, 颗粒界面进一步发育扩大, 孔洞变小，孔隙率明显下降，烧结密度逐渐增加,在 1 550 ℃烧结 4 h 时(图 2(b))，相对密度已达到 94.1%；随着保温时间的延长, 气孔继续收缩并趋于消失, 晶粒进一步长大，接触更为紧密, 烧结密度继续升高，当烧结时间为 6 h 时(图 2(c))，相对密度达到 95.5%；当烧结温度升高到 1 600 ℃时(图 2(d))，由于 Ga 在高温下的挥发程度加剧以及晶粒的过度长大，造成试样内部的气孔数反而增多、增大，这将损害材料的致密度和电化学性能。

2.3　电化学性能

2.3.1　交流阻抗谱分析

图 3 所示为 1 550 ℃烧结 6 h 的 $Sm_{0.9}Ca_{0.1}Al_{0.7}Ga_{0.3}O_{3-\delta}$ 样品的典型阻抗谱。从图中可以看出，在温度较低时(400 ℃)交流阻抗谱由 2 个半圆弧组成，高频端半圆对应于晶粒电阻，中频半圆对应于晶界电阻，中频半圆在低频侧与横轴的交点为样品的总电阻。随着温度的升高，离子迁移能力增强，极化过程加快，极化驰豫时间变短，样品的晶粒电阻和晶界电阻都在减小。 在 650 ℃左右，晶粒半圆弧消失。随后晶界半圆弧也逐渐变小并消失，大约在 800 ℃时只有电解质与电极之间的极化响应半圆弧存在。另外对 $Sm_{0.9}Ca_{0.1}Al_{0.7}Ga_{0.3}O_{3-\delta}$ 的阻抗谱分析还反映出，在低温范围，样品的晶界电阻比晶粒电阻要大，晶界效应比较显著。但随温度的升高，由于偏聚于晶界处的缔合缺陷逐渐解缔，自由氧空位浓度增加，离子迁移能力也逐渐增强，极化过程加快，使得晶界电阻减小的幅度大于晶粒电阻，晶界效应逐渐减弱，大概在 600 ℃以后，晶界电阻小于晶粒电阻，电导率主要取决于晶粒电导。

2.3.2　掺杂对样品电导性能的影响

图 4 所示为 SCAG 系列样品 900 ℃时的电导率随 Ga 掺杂量的变化。由图可见，随 Ga 掺杂量的增加，电导率先增大后减小，在 $x = 0.3$ 时，电导率达到最大值(1.83 S/m)。SCAG 系列样品的电导率随掺杂量 *x* 的这种变化趋势，一方面可能要归因于 Ga 掺杂所引起的容忍因子的变化。钙钛矿氧化物(ABO_3)的 A、B 位对掺杂离子具有较强的容忍性，其结构稳定性可用容忍因子来描述：

$$f = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \tag{2}$$

式中　r_A、r_B、r_O 分别为晶格中 A、B 位离子和氧离子的半径。大量研究[12−13, 17]表明，钙钛矿结构晶体的容忍因子为 0.96 时，电导率达最大值。也就是说，在相同体系的钙钛矿型材料中，一般情况下，容忍因子越接近于 0.96，其电导率相应就越高。表 2 列出采用式(2)计算得到的 SCAG 系列样品的容忍因子，其中 $Sm_{0.9}Ca_{0.1}Al_{0.7}Ga_{0.3}O_{3-\delta}$ 的容忍因子为 0.960 7，最接近于 0.96，电导率最高。因此，从容忍因子这个角度可以部分解释电导率的这种变化行为。另一方面可能还与材料的物相结构有关。根据 X 射线衍射分析结果，随 Ga 含量的增加，电导率较低的杂相逐渐增多，这将严重损害材料的电导性能，从而导致电导率在 *x*=0.3 时

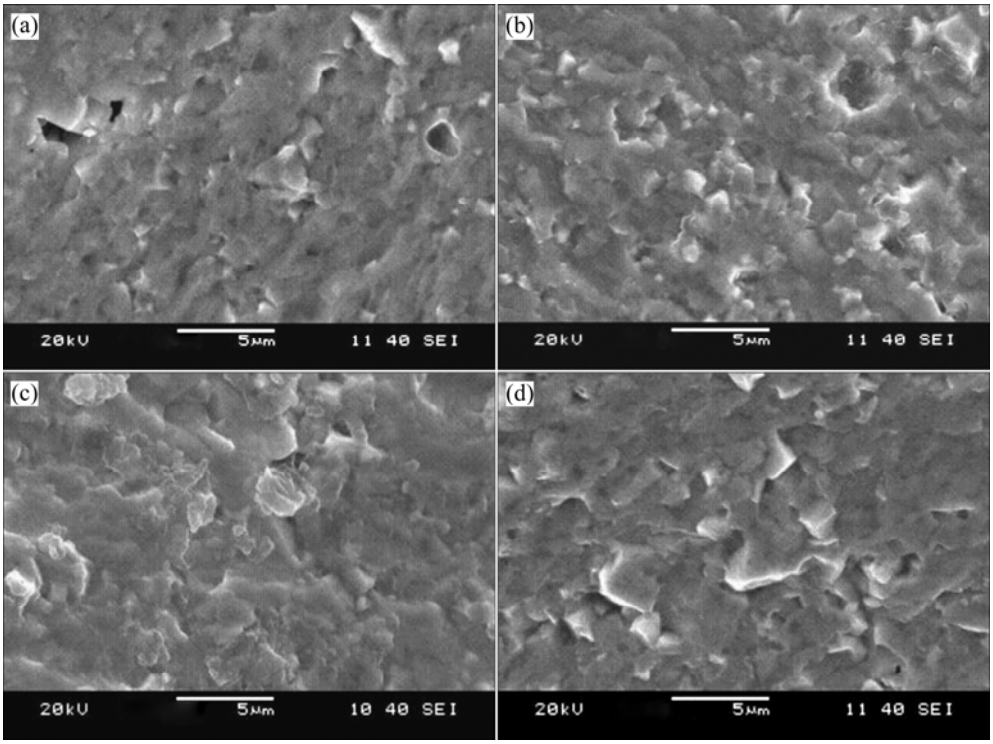

图 2 不同条件下烧结的 $Sm_{0.9}Ca_{0.1}Al_{0.7}Ga_{0.3}O_{3-\delta}$ 试样的断面 SEM 像

Fig.2 SEM images of cross-section of $Sm_{0.9}Ca_{0.1}Al_{0.7}Ga_{0.3}O_{3-\delta}$ sintered under different conditions: (a) 1 500 ℃, 6 h; (b) 1 550 ℃, 4 h; (c) 1 550 ℃, 6 h; (d) 1 600 ℃, 6 h

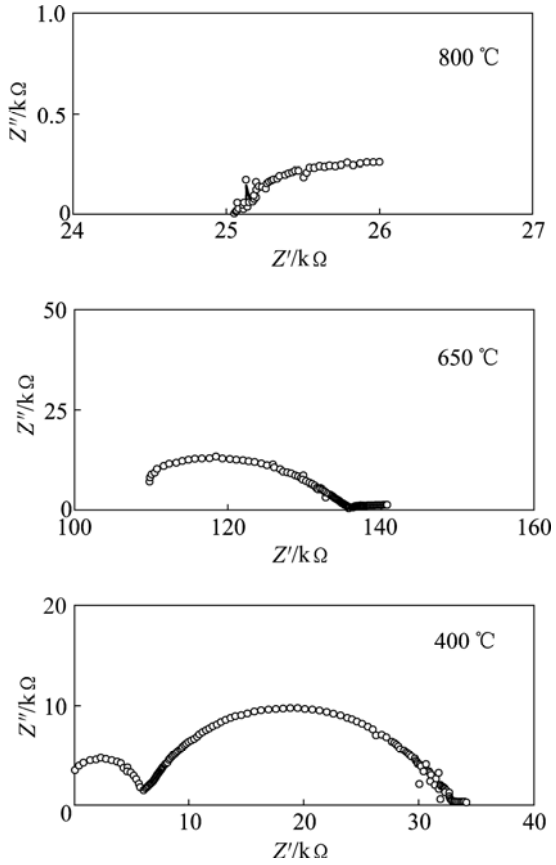

图 3 $Sm_{0.9}Ca_{0.1}Al_{0.7}Ga_{0.3}O_{3-\delta}$ 在不同温度下的典型阻抗谱图

Fig.3 Typical impedance spectra of $Sm_{0.9}Ca_{0.1}Al_{0.7}Ga_{0.3}O_{3-\delta}$ at different temperatures

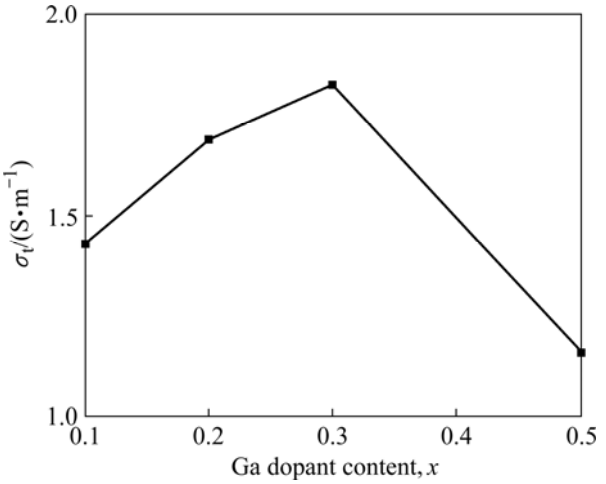

图 4 SCAG 样品在 900 ℃的总电导率与 Ga 掺杂量的关系

Fig.4 Relationship between total conductivities(σ_t) at 900 ℃ and Ga dopant content of SCAG samples

表 2 $Sm_{0.9}Ca_{0.1}Al_{1-x}Ga_xO_{3-\delta}$ 样品的容忍因子

Table 2 Tolerance factors of $Sm_{0.9}Ca_{0.1}Al_{1-x}Ga_xO_{3-\delta}$ samples

Sample	Tolerance factor
x=0.1	0.968 8
x=0.2	0.964 7
x=0.3	0.960 7
x=0.5	0.952 7

达到最大值之后又大幅下降。

与未掺杂的 $SmAlO_3$ 的电导率[11]相比，SCAG 样品的电导率增大约 4~5 个数量级。电导率的提高主要是源于氧空位的产生，当低价阳离子 Ca^{2+}对 A 位的 Sm^{3+}离子进行部分取代时，为了保持电中性，将发生如下的缺陷反应产生氧空位：

$$2CaO \xrightarrow{Sm_2O_3} 2Ca'_{Sm} + V_O^{\cdot\cdot} + 2O_O^x \quad (3)$$

式中 采用 Kröger-Vink 符号，$V_O^{\cdot\cdot}$ 和 O_O^x 分别表示氧空位和正常晶格格位上的氧离子。大量氧空位的出现为氧离子的迁移提供了通道，氧离子空位的定向迁移使材料具有离子导电性，并使掺杂样品的电导性能显著提高。

2.3.3　总电导率的温度特性

图 5 所示为 $Sm_{0.9}Ca_{0.1}Al_{0.7}Ga_{0.3}O_{3-\delta}$ 样品总电导率的 Arrhenius 曲线。由图可见，$\ln(\sigma_t T)$与 1 000/T 之间近似呈一直线，这表明总电导率与温度的关系可用经典的 Arrhenius 理论来进行解释，即：

$$\sigma T = A\exp(-E_a/kT) \quad (4)$$

式中　E_a 为电导活化能；A 为指数前因子，是一个与结构有关，与温度无关的量；k 为玻尔兹曼常数。由图 5 中直线的斜率可求得该样品的总电导活化能为 111.09 kJ/mol。

2.3.4 氧离子迁移数及氧离子导电特性

以 $Sm_{0.9}Ca_{0.1}Al_{0.7}Ga_{0.3}O_{3-\delta}$ 作电解质隔膜，采用氧浓差电池方法研究了它的氧离子导电特性。氧浓差电池的电动势测量结果如图 6 所示，图中虚线是假设样品为纯氧离子导体时根据 Nernst 方程求得的电动势的理论值 E_{cal}，实线为电动势的实测值 E_{exp}。

由氧浓差电池电动势的实测值与理论值之比求得 $Sm_{0.9}Ca_{0.1}Al_{0.7}Ga_{0.3}O_{3-\delta}$ 的氧离子迁移数随温度的变化如图 7 所示。由图可见，在测量温度范围内 $Sm_{0.9}Ca_{0.1}Al_{0.7}Ga_{0.3}O_{3-\delta}$ 的离子迁移数(t_i)在 0.8 附近，并随温度升高轻微增大。这表明该样品在空气气氛中是一个氧离子和电子空穴的混合导体，但以氧离子导电为主。在高氧分压下出现的这种 P 型电导主要是来自如下的缺陷反应所产生的电子空穴所致：

$$V_O^{\cdot\cdot} + 1/2O_2 \longrightarrow O_O^x + 2h^{\cdot} \quad (5)$$

在空气气氛下的总电导率(σ_t)包括氧离子电导率($\sigma_{O^{2-}}$)和电子空穴电导率(σ_h)两部分的贡献：$\sigma_t = \sigma_{O^{2-}} + \sigma_h$，结合 $\sigma_{O^{2-}} = \sigma_t t_i$ 可求得 $\sigma_{O^{2-}}$ 和 σ_h，结果见图 8。

氧离子和电子空穴电导与温度之间的关系都可用 Arrhenius 定律即式(4)来描述。由图 8 中相应直线的斜率可求得氧离子和空穴电导活化能分别为 101.08 kJ/mol 和 92.92 kJ/mol。氧离子和空穴电导活化能的差

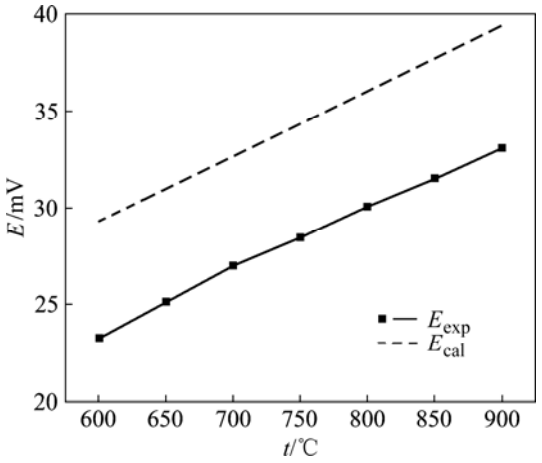

图 6　$Sm_{0.9}Ca_{0.1}Al_{0.7}Ga_{0.3}O_{3-\delta}$ 氧浓差电池的电动势

Fig.6　EMFs of oxygen concentration cell

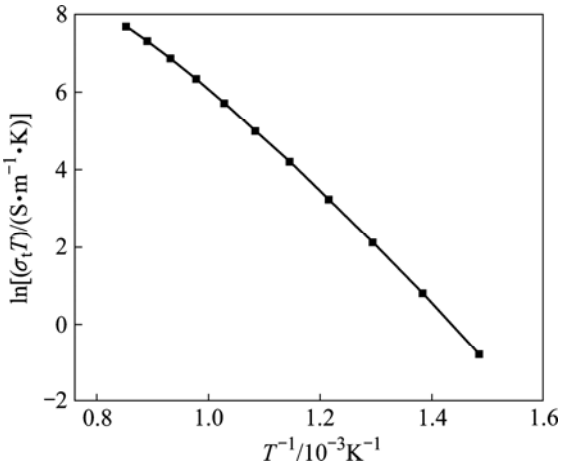

图 5　$Sm_{0.9}Ca_{0.1}Al_{0.7}Ga_{0.3}O_{3-\delta}$ 总电导率的 Arrhenius 曲线

Fig.5　Arrhenius plot of total conductivity for $Sm_{0.9}Ca_{0.1}Al_{0.7}Ga_{0.3}O_{3-\delta}$

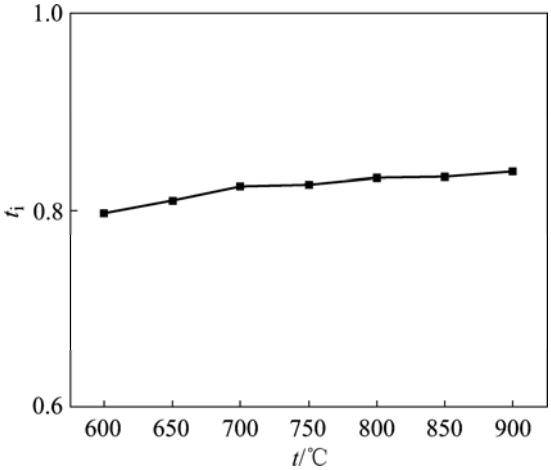

图 7　$Sm_{0.9}Ca_{0.1}Al_{0.7}Ga_{0.3}O_{3-\delta}$ 的氧离子迁移数

Fig.7　Oxygen ion transference numbers of $Sm_{0.9}Ca_{0.1}Al_{0.7}Ga_{0.3}O_{3-\delta}$

别比较小，这正好可以解释氧离子迁移数随温度升高轻微增大的这种变化行为。由于氧离子电导活化能稍大于空穴电导活化能，因此随温度升高，氧离子电导增大的程度将略微超过空穴电导。另外高温也有利于氧离子获得更高的能量，从而有利于氧离子克服势垒而传导。在 900 ℃时，$Sm_{0.9}Ca_{0.1}Al_{0.7}Ga_{0.3}O_{3-\delta}$ 的氧离子电导率为 1.53 S/m。

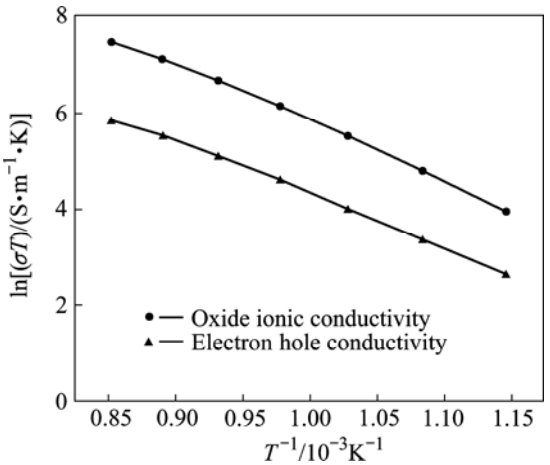

图 8 $Sm_{0.9}Ca_{0.1}Al_{0.7}Ga_{0.3}O_{3-\delta}$ 的氧离子和电子空穴电导率的 Arrhenius 曲线

Fig.8 Arrhenius plot of oxide ion conductivity and electron hole conductivity for $Sm_{0.9}Ca_{0.1}Al_{0.7}Ga_{0.3}O_{3-\delta}$

REFERENCES

[1] SHAO Z, HAILE S M. A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells[J]. Nature, 2004, 431: 170−173.

[2] FRAY D J. The use of solid electrolytes as sensors for applications in molten metals[J]. Solid State Ionics, 1996, 86/88: 1045−1054.

[3] WANG H, TABLET C, FELDHOFF A, CARO J. A cobalt-free oxygen-permeable membrane based on the perovskite-type oxide $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Zn_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\alpha}$[J]. Adv Mater, 2005, 17: 1785−1793.

[4] ENOKI M, YAN J, MATSUMOTO H, ISHIHARA T. High oxide ion conductivity in Fe and Mg doped $LaGaO_3$ as the electrolyte of solid oxide fuel cells[J]. Solid State Ionics, 2006, 177(19/25): 2053−2057.

[5] SHI M, LIU N, XU Y D, YUAN Y P, MAJEWSKI P, ALDINGER F. Synthesis and characterization of Sr-and Mg-doped $LaGaO_3$ by using glycine-nitrate combustion method[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 425(1/2): 348−352.

[6] PELESATO R, NATALI SORA I, FERRARI V, DOTELLI G, MARI C M. Preparation and characterization of supported $La_{0.83}Sr_{0.17}Ga_{0.83}Mg_{0.17}O_{2.83}$ thick films for application in IT-SOFCs[J]. Solid State Ionics, 2004, 175(1/4): 87−92.

[7] ISHIHARA T, MATSUDA H, MIZUHARA Y, TAKITA Y. Improved oxygen ion conductivity of $NdAlO_3$ perovskite-type oxide by doping with Ga[J]. Solid State Ionics, 1994, 70/71: 234−238.

[8] TSIPIS E V, WAERENBORGH J C, KHARTON V V, NAUMOVICH E N, FRADE J R. Defect formation and transport in mixed-conducting $La_{0.90}Sr_{0.10}Al_{0.85-x}Fe_xMg_{0.15}O_{3-\delta}$[J]. J Phys Chem Solids, 2006, 67: 1882−1887.

[9] BASU S, CHAKRABORTY A, DEVI P S, MAITI H S. Electrical conduction in nano-structured $La_{0.9}Sr_{0.1}Al_{0.85}Co_{0.05}Mg_{0.1}O_3$ perovskite oxide[J]. J Am Ceram Soc, 2005, 88: 2110−2113.

[10] FU Q, TIETZ F, STÖVER D. Synthesis and electrical of Sr-and Mn-substituted $LaAlO_3$ as a possible SOFC anode material[J]. Solid State Ionics, 2006,177: 1819−1822.

[11] YAMAMURE Y, IHARA C, KAWASAKI S, SAKAI H, SUZUKI K, TAKAMI S. Materials design of perovskite-based oxygen ion conductor by molecular dynamics method[J]. Solid State Ionics, 2003, 160: 93−101.

[12] TSUJI T, OHASHI Y, YAMAMURA Y. Effect of ionic radius on electrical conductivity of doped $SmAlO_3$ perovskite oxide[J]. Solid State Ionics, 2002, 154: 541−546.

[13] TSUJI T, MAEDA Y, YAMAMURA Y. Electrical conductivity of $MAl_{0.97}Zn_{0.03}O_{3-\gamma}$(M=rare earth)[J]. J Phys Chem Solids, 2005, 66(2/4): 339−342.

[14] 向 军. Sr 和 Mg 掺杂的 $LaAlO_3$ 的合成及其离子导电性能[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(1): 153−157.
XIANG Jun. Synthesis and ionic conductivity of Sr and Mg doped $LaAlO_3$[J]. The Chinese Journal Nonferrous Metals, 2006, 16(1): 153−157.

[15] 向 军, 胥青华, 王晓晖. Ca、Zn 双掺杂的 $SmAlO_3$ 基氧离子导体的合成及电性能[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(6): 958−962.
XIANG Jun, XU Qing-Hua, WANG Xiao-hui. Synthesis and electrical properties of Ca and Zn doped $SmAlO_3$-based oxygen ionic conductor[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(6): 958−962.

[16] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. Acta Cryst A, 1976, A32: 751−767.

[17] HAYASHI H, INABA H, MATSUYAMA M, LAN N G, DOKIYA M, TAGAWA H. Structural consideration on the ionic conductivity of perovskite-type oxides[J]. Solid State Inonics, 1999, 122: 1−15.

(编辑 陈爱华)