

Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-δ}混合导体材料的电子-离子阻抗行为

单 科^{1,2}, 翟凤瑞^{1,2}, 谢志鹏³, 易中周^{1,2}

(1. 红河学院理学院, 云南 蒙自 661199;
2. 云南省高校“地方特色资源利用与新材料”重点实验室, 云南 蒙自 661199;
3. 清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

摘 要: 采用溶胶-凝胶法制备 Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-δ} (x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) 混合导体材料, 用 X 射线衍射(XRD)分析该材料的物相组成, 采用交流阻抗法和电子阻塞电极法分别测定材料的总电导率与离子电导率, 研究铁含量对 Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-δ} 混合导体材料的结构、电性能及阻抗行为的影响。结果表明: 样品均为单一立方相钙钛矿结构; 在测试温度范围内, 随 Fe 掺杂量增加, Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-δ} 的总电导率和离子电导率都随着温度的升高而增大。800 °C 以下, Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-δ} (x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) 的总电导率为 0.017~0.11 S·cm⁻¹, 离子电导率为 0.01~0.024 S·cm⁻¹。

关键词: 钛酸锶; 电导率; 离子电导率; 阻抗

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2016)03-0438-06

网络出版时间: 网络出版地址:

Electronic-ionic Impedance Behavior of Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-δ} As a Mixed Conductor

SHAN Ke^{1,2}, ZHAI Fengrui^{1,2}, XIE Zhipeng³, YI Zhongzhou^{1,2}

(1. College of Science, Honghe University, Mengzi 661199, Yunnan, China; 2. Local Characteristic Resource Utilization and New Materials Key Laboratory of Universities in Yunnan, Honghe University, Mengzi 661199, Yunnan, China; 3. State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: A single phase perovskite ceramic of Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-δ} (x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) was synthesized by a sol-gel method. The mixed ionic-electronic conductivity as a function of Fe content was investigated. The phase composition was analyzed by X-ray diffraction. The total electrical and oxygen ionic conductivities of Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-δ} ceramic were investigated by AC impedance spectroscopy and electron-blocking electrode, respectively. The total total electrical and ionic conductivities of Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-δ} increase significantly with increasing Fe-doping amount and temperature. The total electrical and ionic conductivities of Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-δ} are 0.017–0.110 and 0.010–0.024 S·cm⁻¹, respectively.

Keywords: strontium titanate; electrical conductivity; ionic conductivity; impedance

在高温下, ABO₃ 钙钛矿结构的钛酸锶有很好的结构稳定性, 并且在 A 位和 B 位掺杂不同价态的离子, 能够促进材料的电子电导和离子电导, 因而受到国内外研究者的关注^[1-2], 是具有潜在应用前景的固体氧化物燃料电池阳极材料之一^[3-4]。对钛酸锶中的 Sr²⁺ 位进行取代, 能够产生电子电导, 如 Y³⁺^[5-8,19]、Nb⁵⁺^[9]、La³⁺^[9-10] 等离子取代 Sr²⁺ 进行施主掺杂, 进而提高材料的电子电导率, 而对钛酸锶

中的 Ti⁴⁺ 位进行取代, 能够产生阳离子空位, 如 Mg²⁺^[11-12]、Co³⁺^[13]、Sc³⁺^[14]、Fe³⁺^[15-19] 等离子取代 Ti⁴⁺ 进行受主掺杂, 从而提高材料的离子电导率。Fagg 等^[20] 在对 SrTiO₃ 进行镧和铁共掺杂, 发现镧掺杂量的提高, 促进了材料的稳定性, 而镧的掺杂量为 20% 时, 镧和铁共掺杂 SrTiO₃ 的总电导率增大, 镧掺杂量提高到 40% 时, 总电导率减小。Yoon 等^[21] 研究了钇和铁共掺杂钛酸锶的总电导率, 结果发现,

Received date: 2015-12-09. Revised date: 2015-12-28.

First author: SHAN Ke(1978-), female, Ph.D., Lecturer.

E-mail: shankekeshan@163.com

Correspondent author: YI Zhongzhou(1965-), male, Professor.

E-mail: yizhongzhou@126.com

铁的掺杂, 促进了钇和铁共掺杂 SrTiO₃ 的总电导率。

收稿日期: 2015-12-09. 修订日期: 2015-12-28.

基金项目: 国家自然科学基金(51562009 和 51362011)资助。

第一作者: 单 科(1978-), 女, 博士, 讲师。

通信作者: 易中周(1965-), 男, 教授。

目前, 对钛酸锶材料在 Sr^{2+} 和 Ti^{4+} 位共掺杂报导较少, 大部分研究只关注了掺杂钛酸锶材料的总电导率, 对共掺杂中的电子-离子混合传导机制的研究较少。

在钛酸锶中对 A 位和 B 位进行钇和铁共掺杂, 通过改变铁的掺杂量, 研究了 Fe 的掺杂对材料的总电导率和离子电导率的影响, 探讨 Y 和 Fe 共掺杂对 $SrTiO_3$ 材料的电阻抗行为。

1 实验

1.1 $Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ 的制备

以分析纯的 $Sr(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 、 $Ti(CH_3CH_2CH_2CH_2O)_4$ 、 Y_2O_3 和 Fe_2O_3 为原料, 采用溶胶-凝胶法制备钇和铁共掺杂的钛酸锶材料。首先按照 $Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ 计量比称量原料。将醋酸锶溶于去离子水中制成 M 液; 将 $Ti(CH_3CH_2CH_2CH_2O)_4$ 溶于异丙醇与无水乙醇的混合溶液中(体积比: $V_{(isopropanol)}:V_{(ethanol)}=4:1$), 再加入 Y_2O_3 和 Fe_2O_3 , 制成 N 液。在磁力搅拌下, 将 M 液滴入 N 液制成溶胶, 室温下继续搅拌 30 min 后, 静置、陈化, 在烘箱中 $50^\circ C$ 干燥, 形成干凝胶。干凝胶在 $1100^\circ C$ 预烧 10 h 后, 形成黑色粉体, 将粉体在 5 MPa 下压制成圆片, 在 $1350^\circ C$ 保温 6 h, 用于样品测试。

1.2 样品表征

用 D/max-A 型转靶 X 射线衍射仪分析材料的物相组成。用 Quanta FEG 650 型扫描电子显微镜观察样品断面的显微形貌。总电导率测试采用 CHI660B 电化学工作站测试阻抗谱, 频率范围为 $0.01 \sim 105$ Hz。在样品的 2 个表面涂覆铂浆, 再在 2 个表面粘上铂丝, $800^\circ C$ 保温 30 min, 制得测量总电导率的薄膜电极, 测试阻抗谱。离子电导率测试采用电子阻塞电极方法, 由于 YSZ 是纯氧离子导体, 将 YSZ 作为电子阻塞电极, 将试样一面涂铂浆, 粘在 YSZ 片上, $800^\circ C$ 保温 30 min 后, 将铂浆将薄片连在一起, 成为复合片, 用密封材料封盖复合片边缘, 使薄片交界处缝隙完全封闭。最后将复合片两面涂上铂浆, 粘上铂丝, $800^\circ C$ 保温 30 min, 即得到待测试样。具体步骤及数据处理方法见文献 [18-19]。

2 结果与讨论

2.1 $Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ 的结构与形貌

图 1 为 $1350^\circ C$ 空气气氛中合成的 $Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ 试样的 X 射线衍射(XRD)谱。

由图 1 可知, 样品为单一立方相钙钛矿结构, 没有杂质峰出现, 说明铁掺杂量的增大并没有影响钇和铁共掺杂量钛酸锶的立方相钙钛矿结构。理论上, ABO_3 型钙钛矿的结构类型由容差因子(t)确定, 一般按下式进行计算:

$$t=(r_A+r_O)/1.414(r_B+r_O) \quad (1)$$

式中: r_A 、 r_B 和 r_O 分别为 ABO_3 钙钛矿中 A 位、 B 位元素的平均离子半径和 O^{2-} 半径。理想立方相 ABO_3 钙钛矿结构的容差因子 $t=1$, 当 $0.95 < t < 1.04$ 时, 材料能够保持立方钙钛矿结构; 当 $0.75 < t < 0.9$ 时, 钙钛矿保持正交结构。根据离子半径, 用式(1)计算, $Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ 的容差因子在 $0.9768 \sim 0.9826$ 范围内(见图 2), 说明 $Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ 能够保持立方相钙钛矿结构。容差因子随 Fe 掺杂量的增大而减小, 呈现偏离理想立方相钙钛矿结构的趋势, 表明 Y 和 Fe 共掺杂 $SrTiO_3$ 的钙钛矿结构偏离理想立方相钙钛矿结构的程度增大。

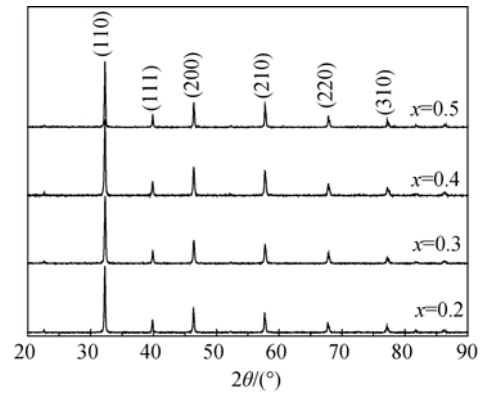


图 1 $1350^\circ C$ 保温 5 h $Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ 的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of $Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ after sintering at $1350^\circ C$ for 5 h

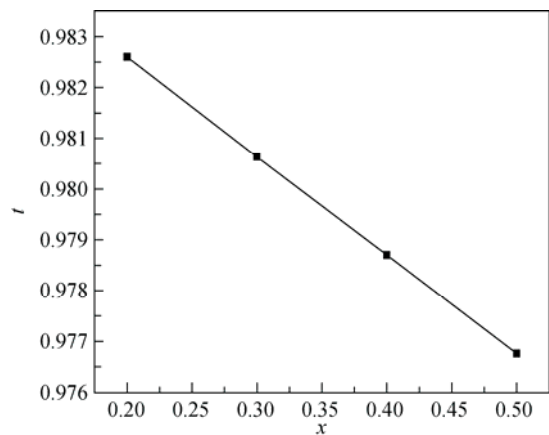
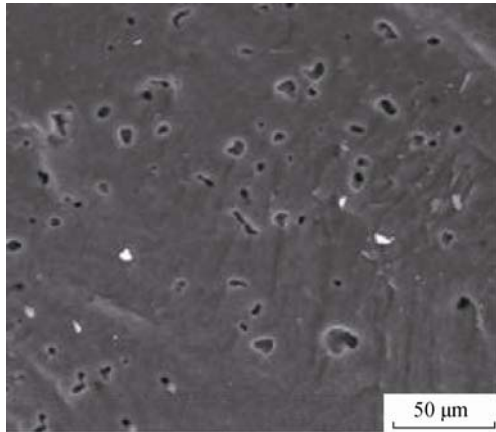


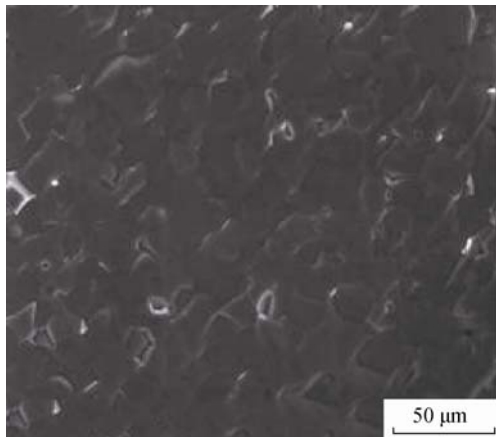
图 2 $Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ 容差因子 t 与 Fe 掺杂量关系曲线
Fig. 2 Relationship between tolerance factor t and Fe doping amount of $Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$

图 3 为样品 $Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ 断面的扫描电

子显微镜(SEM)照片。由图 3 可知,随着 Fe 掺杂量的增加,样品的气孔逐渐减小,致密度逐渐增大,说明 Fe 的掺杂,增大了 $Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ 的烧结活性,促进了 $Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ 的致密化。



(a) $x=0.2$



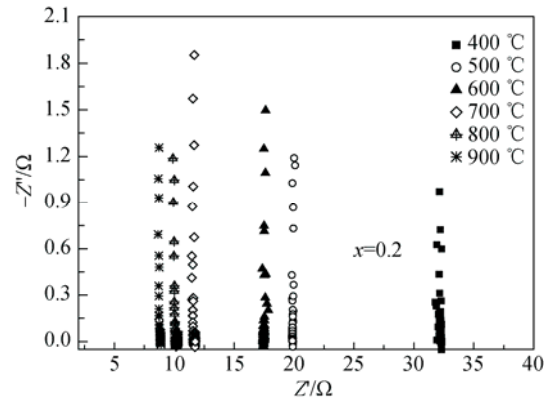
(b) $x=0.5$

图 3 1350 °C 保温 5 h 后 $Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ 的断面 SEM 照片

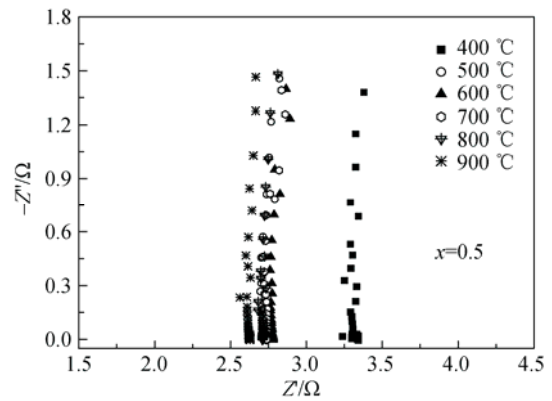
Fig. 3 SEM micrographs of fracture surface of $Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ sintered at 1350 °C for 5 h

2.1 Fe 掺杂量对电性能的影响

2.2.1 电子-离子总传导及其阻抗行为 图 4 是采用交流阻抗法测量钇和铁共掺杂钛酸锶材料在 400~900 °C 条件下电子-离子总传导的复阻抗谱。从图 4 可以看出,复阻抗谱只显示了高频斜线部分,说明 $Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ 材料是以电子电导为主,材料的阻抗都随温度的升高而逐渐变小;另一方面,比较图 4a 和图 4b 后发现,材料的阻抗随 Fe 掺杂量的增大而减小,说明铁的掺杂能够促进钇和铁共掺杂钛酸锶材料总阻抗的降低。



(a) $x=0.2$



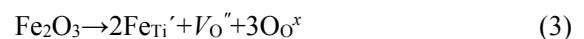
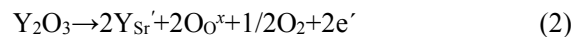
(b) $x=0.5$

图 4 $Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ 总电导率的复阻抗谱

Fig. 4 Complex-plane impedance plots of the total electrical conduction for $Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$

图 5 为 $Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ 样品的总电导率与温度关系曲线。由图 5 可知, $Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ 的电导率随 Fe 掺杂量的增加而增大,并且都比未掺杂 $SrTiO_3$ 样品的电导率高很多。800 °C 条件下, $Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ 和 $Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ 的总电导率分别为 0.110 和 0.017 $S \cdot cm^{-1}$, 两者相差达 6 倍。 $Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ 样品的总电导率随温度升高而增大,表现出 p 型导电行为。

根据电荷补偿机制,钇和铁分别取代钛酸锶中的锶位和钛位,分别产生电子(e^-)和氧离子空位(V_O''),在高氧分压下,产生电子空穴(h^+),见式(2)~式(4):



由式(2)~式(4)可知,铁掺杂量的增大,能够提高电子空穴浓度,因此,材料的总电导率增大。由于氧离子传导的速率远远小于电子传导的速率,因此,材料以电子电导为主。

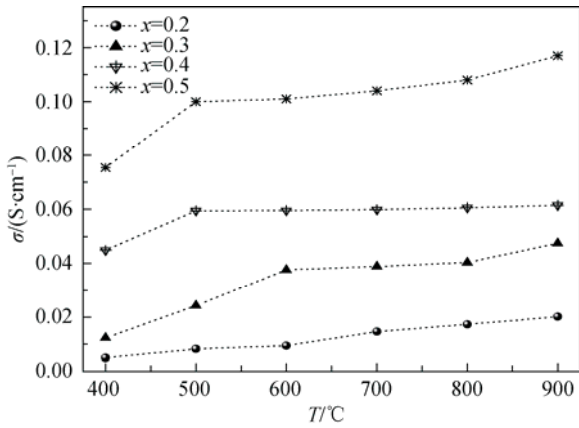
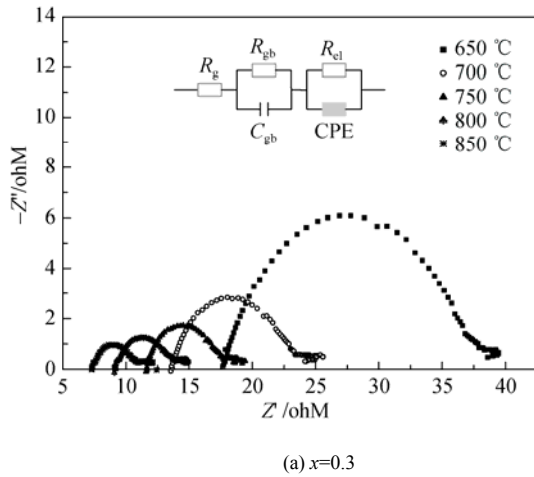
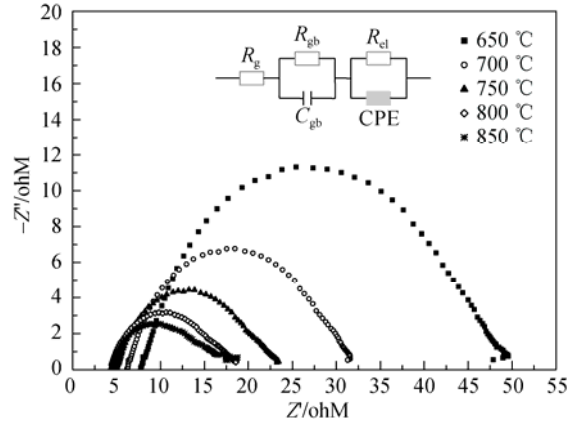


图 5 $Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ 总电导率与温度关系曲线
Fig. 5 Temperature dependence of total electrical conductivity of $Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$



(a) $x=0.3$



(b) $x=0.5$

图 6 $Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ 在不同温度下离子传导的复阻抗谱图(等效电路图见插图)

Fig. 6 Complex-plane impedance plots of ionic conduction at different temperatures for $Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ (Inset shows proposed equivalent circuit)

图 7 为 $Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ 在离子传导测试中虚部与频率关系曲线。由图 7 可以看出, 图 7a 和图 7b 中都只存在一个最高峰, 对应于试样的晶界阻抗, 说明离子传导中只存在一个晶界弛豫过程。随着温度的升高, 峰强度逐渐降低, 同时峰向更高的频率移动。弛豫时间 $\tau=1/(2\pi f_{max})$, 因 f_{max} 是 Z''_{max} 处的频率, $Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{0.7}Fe_{0.3}O_{3-\delta}$ 在 650、700 和 750 °C 处的 f_{max} 分别为 146.5、253.9 和 459 Hz, 当温度继续升高时, 频率保持不变, 说明当温度大于 750 °C 时, 氧离子在晶界上的弛豫时间一定, 即温度较高时, 氧离子传导不受晶界弛豫过程影响。因此从 650~950 °C, 试样的弛豫时间为 0.35~ 1.1 ms, 说明晶界弛豫随着温度的升高而减小。经计算后得出, $Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, $Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$ 和 $Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ 的弛豫时间分别为 6.2~35.1 ms, 347~741 μs 和 1.1~

2.2.2 离子电导率及其阻抗行为 图 6 为 $Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ 在 650~850 °C 温度范围内的离子传导复阻抗谱(Nyquist 图)。从图 6 可以看出: 离子传导的 Nyquist 图只表现出 1 个半圆, 半圆的半径随温度的升高而逐渐减小; 另一方面, 高频段与横轴相交的截距随温度的升高液逐渐减小(由等效电路图可知, 截距为晶粒阻抗)。采用 Zsimpwin 软件进行拟合后得出, 从 650~750 °C, $Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{0.7}Fe_{0.3}O_{3-\delta}$ 的晶界阻抗(R_{gb})与晶粒阻抗(R_g)比值从 0.947 到 0.729, 说明材料的总阻抗以晶粒阻抗为主; 而 $Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ 的晶界阻抗(R_{gb})与晶粒阻抗(R_g)比值从 3.15 降低到 2.38, 说明 $Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ 的总阻抗以晶界阻抗为主。

2772.0 μs , 由此可知, 当 $x < 0.5$ 时, 随 Fe 掺杂量增大, $Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ 的离子传导弛豫时间逐渐减小。

以等效电路图对 $Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ 的离子传导阻抗谱进行拟合(见图 6), 得到样品的离子电导率, 图 8 为 $Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ 的离子电导率与温度关系曲线。由图 8 可知, $Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ 的离子电导率随 Fe 掺杂量增加而增大。 $Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ 在 700 和 800 °C 的离子电导率分别为 0.015 和 0.024 $S \cdot cm^{-1}$, 与大多数钙钛矿型混合导体在 700 °C 的离子电导率为 $10^{-3} \sim 10^{-2} S \cdot cm^{-1}$ 相一致^[18]。 $Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ 在 700 °C 的离子电导率比样品 $Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ 的大 2 倍多。样品的离子电导率与温度之间满足 Arrhenius 关系, 随 Fe 掺杂量的增加, 样品的氧离子迁移能减小。因此, Fe 掺杂降低了 $Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ 样品的氧

离子迁移能,增加了样品的离子导电能力。

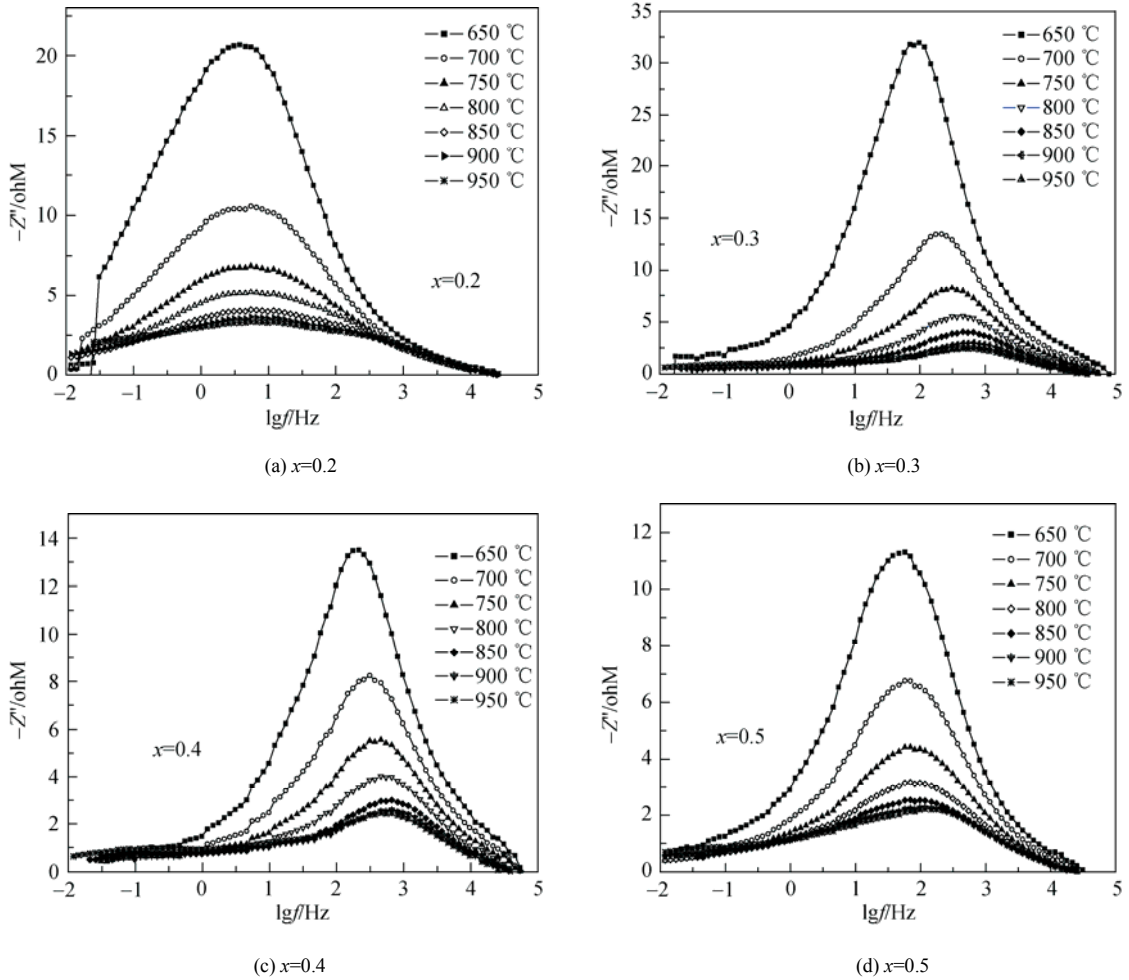


图 7 Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-δ}的-Z''与频率关系曲线
Fig. 7 Variation of impedance Z'' as function of frequency

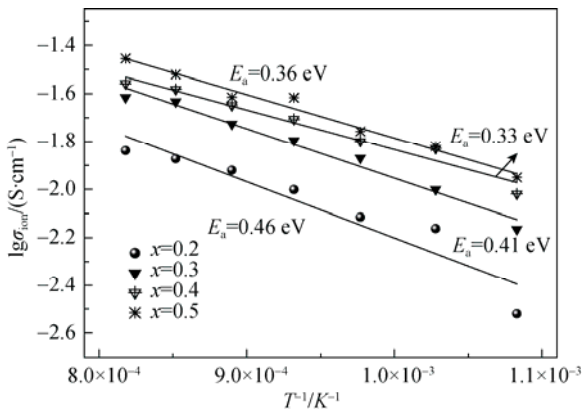


图 8 Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-δ}离子电导率和温度关系曲线
Fig. 8 Temperature dependence of ionic conductivity of Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-δ}

由式(3)可知,随 Fe 掺杂量的增大,Fe 取代 Ti 位产生的氧离子空位浓度将增大,进而促进氧离子的传导,因此,Fe 掺杂量的增大,提高了氧离子电导率。由图 2 还可知,Fe 的掺杂促进了材料的烧结

致密性,对电导率的提高也有一定贡献。

3 结论

1) 采用溶胶-凝胶法制备的钇和铁共掺杂钛酸锶 Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-δ} (x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5)材料能够形成单一的立方相钙钛矿结构。随 Fe 掺杂量增大, Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-δ}的烧结致密度增大,说明 Fe 的掺杂有利于材料的烧结致密化,提高了材料的烧结性能。

2) Y、Fe 共掺杂的 Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-δ}的总电导率随温度的升高而增大,表现出 p 型导电行为,随 Fe 掺杂量增加,样品的总电导增大,离子电导率增大,氧离子迁移能降低。800 °C 条件下, Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-δ}的总电导率和离子电导率分别为 0.110 和 0.024 S·cm⁻¹。

3) 当 x < 0.5 时, Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-δ}的离子传导的弛豫时间随 Fe 掺杂量的增大而逐渐减小,说明

铁的掺杂能够促进材料中离子在晶界中的传导。

参考文献:

- [1] GONG M, LIU X, TREMBLY J, et al. Sulfur-tolerant anode materials for solid oxide fuel cell application[J]. *J Power Sources*, 2007, 168(2): 289–298.
- [2] SUN X, WANG S, WANG Z, et al. Anode performance of $LST-xCeO_2$ for solid oxide fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2008, 183(1): 114–117.
- [3] FERGUS J W. Perovskite oxides for semiconductor-based gas sensors[J]. *Sens Actuators B*, 2007, 123(2): 1169–1179.
- [4] 吴红忠, 范福康. $SrTiO_3$ 基半导体氧敏材料的研究[J]. *硅酸盐学报*, 1995, 23(2): 156–163.
WU Hongzhong, FAN Fukang. An investigation of semiconducting oxygen sensor based on $SrTiO_3$ doped with Al_2O_3 [J]. *J Chin Ceram Soc*, 1995, 23(2): 156–163.
- [5] HUI S, PETRIC A. Evaluation of yttrium-doped $SrTiO_3$ as an anode for solid oxide fuel cells[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2002, 22(9/10): 1673–1681.
- [6] FU Q X, MI S B, WESSEL E, et al. Influence of sintering conditions on microstructure and electrical conductivity of yttrium-substituted $SrTiO_3$ [J]. *J Eur Ceram Soc*, 2008, 28(4): 811–820.
- [7] KUROKAWA H, YANG L, JACOBSON C P, et al. Y-doped $SrTiO_3$ based sulfur tolerant anode for solid oxide fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2007, 164(2): 510–518.
- [8] LI X, ZHAO H, GAO F, et al. Synthesis and properties of Y-doped $SrTiO_3$ as anode material for SOFC[J]. *J Power Sources*, 2007, 166(1): 47–52.
- [9] MENESKLOU W, SCHREINER H J, HARDT KH, et al. High temperature oxygen sensors based on doped $SrTiO_3$ [J]. *Sens Actuators B*, 1999, 59(2-3): 184–189.
- [10] MARINA O A, CANFIELD N L, STEVENSON J W. Thermal, electrical, and electrocatalytic properties of lanthanum-doped strontium titanate[J]. *Solid State Ionics* 2002, 149(1–2): 21–28.
- [11] YU C Y, SHIMIZU Y, ARI-A H. Mg-doped $SrTiO_3$ as a lean-burn oxygen sensor[J]. *Sens Actuators B*, 1988, 14(4): 309–318.
- [12] ZHOU X H, CAO Q X, XU YI, et al. Electrical conduction and oxygen sensing mechanism of Mg-doped $SrTiO_3$ thick film sensors[J]. *Sens Actuators B*, 2000, 65(1–3): 52–54.
- [13] LI X, ZHAO H, XU N, et al. Electrical conduction behavior of La, Co co-doped $SrTiO_3$ perovskite as anode material for solid oxide fuel cells[J]. *Inter J Hydro Ene*, 2009, 34(15): 6407–6414.
- [14] LI X, ZHAO H, GAO F, et al. La and Sc co-doped $SrTiO_3$ as novel anode materials for solid oxide fuel cells[J]. *Electrochem Commu*, 2008, 10(10): 1567–1570.
- [15] LITZELMAN S J, ROTHSCCHILD A, TULLER H L. The electrical properties and stability of $SrTi_{0.65}Fe_{0.35}O_{3-\delta}$ thin films for automotive oxygen sensor applications[J]. *Sens Actuators B*, 2005, 108(1/2): 231–237.
- [16] KHARTON V V, KOVALEVSKY A V, VISKUP A P, et al. Transport properties and thermal expansion of $Sr_{0.97}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ ($x=0.2-0.8$) [J]. *J solid state chem*, 2001, 156(2): 437–444.
- [17] STEINSVIK S, BUGGE R, GJONNES J, et al. The defect structure of $SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-y}$ ($x=0-0.8$) investigated by electrical conductivity measurements and electron energy loss spectroscopy (EELS) [J]. *J Phy Chem Solids*, 1997, 58(6): 969–976.
- [18] SHAN Ke, GUO Xingmin. Synthesis and electrical properties of mixed-conducting $Y_xSr_{1-x}Ti_{0.7}Fe_{0.3}O_{3-\delta}$ [J]. *Mater Lett*, 2014, 121: 251–253.
- [19] 单科, 郭兴敏. 溶胶-凝胶法制备 $Y_{0.06}Sr_{0.94}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ 混合导体材料的电性能[J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2013, 18(6): 857–861.
SHAN Ke, GUO Xingmin. *Mater Sci Eng Powder Metallurgy* (in Chinese), 2013, 18(6): 857–861.
- [20] FAGG D P, KHARTON V V, FRADE J R, et al. Stability and mixed ionic-electronic conductivity of $(Sr, La)(Ti, Fe)O_{3-\delta}$ perovskites[J]. *Solid State Ionics*, 2003, 156(1/2): 45–57.
- [21] YOON J S, YOON M Y, KWAK C, et al. $Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ perovskite for solid oxide fuel cell anodes[J]. *Mater Sci Eng B*, 2011, 177(2): 151–156.