

$\text{CaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\alpha}$ ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15$) 质子导体的电学性能

厉 英, 逯圣路, 王常珍

(东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110819)

摘 要: 采用固相反应法在 1400℃ 合成了 $\text{CaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\alpha}$ ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15$) 陶瓷粉体, 在空气中 1550℃, 10 h 对材料进行二次烧结. XRD 物相分析结果确定合成后的样品中有 CaZrO_3 和微量 CaIn_2O_4 存在. 实验在 600~850℃ 含水氩气中测量了样品的交流阻抗谱, 计算出其电导率随温度变化的规律和电导激活能. 在 800℃ 时, $\text{CaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\alpha}$ 的电导率分别为 $4.64 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ ($x=0$)、 $3.06 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ ($x=0.05$)、 $3.89 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ ($x=0.10$)、 $3.93 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ ($x=0.15$). 研究表明: 对 CaZrO_3 掺 In 能显著提高材料的电导率, 降低电导激活能, 掺杂量 $x>0.1$ 时, 电导率增加变缓, 并且电导率随温度的升高而增大. 研究得到 $\text{CaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\alpha}$ 的电导率与掺杂量的关系式.

关 键 词: 质子导体; 阻抗谱; 电导率; 掺杂

中图分类号: O604

文献标识码: A

Preparation and Properties of $\text{CaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\alpha}$ Proton Conductor

LI Ying, LU Sheng-Lu, WANG Chang-Zhen

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: $\text{CaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\alpha}$ ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15$) ceramics were synthesized by using solid state reaction method at 1400℃, and then sintered at 1550℃ for 10 h in air. The XRD results show that there exist CaZrO_3 and infinitesimal CaIn_2O_4 phases. The AC impedance spectra of the sintered $\text{CaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\alpha}$ were measured in the temperature range from 600℃ to 850℃ in argon atmosphere containing water vapor. The relation between conductivity and temperature was obtained, as well as the activation energy. At 800℃, the conductivity of $\text{CaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\alpha}$ is $4.64 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ ($x=0$), $3.06 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ ($x=0.05$), $3.89 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ ($x=0.1$), $3.93 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ ($x=0.15$), respectively. The results show that the conductivities of the samples improves remarkably, the activation energy decreases rapidly with In doping contents increasing. The conductivities slightly increase with the increase of In doping contents ($x>0.1$), they increases greatly with the increase of temperature. The relationship between In doping contents and conductivity are deduced.

Key words: proton conductor; impedance spectroscopy; conductivity; doping

无机质子导体是以质子为电荷载流子的固体电解质, 是一类具有重要应用前景的功能材料. 它们可在多个领域得到应用, 包括氢传感器, 燃料电池, 氢的电解制备、分离和提纯, 氢泵, 水蒸气泵, 有机物的催化氢化和脱氢, 核聚变反应堆废气中的重

氢、超重氢等氢的同位素气体的回收利用, 常压合成氨等^[1-6], 具有广泛的应用和前景. 近年来, 国内外学者对钙钛矿型 SrCeO_3 基^[7]、 BaCeO_3 基^[8-10]、 CaZrO_3 基^[11-13]、 SrZrO_3 基^[13-14]质子导体进行了应用研究, 发现以 SrCeO_3 、 BaCeO_3 为基的材料在高温含

收稿日期: 2011-04-22; 收到修改稿日期: 2011-06-03

基金项目: 国家自然科学基金(50774018, 51074038) National Natural Science Foundation of China (50774018, 51074038)

作者简介: 厉 英(1963-), 女, 博士, 教授. E-mail: liying@mail.neu.edu.cn

水或氢的气氛中,表现出较高的质子导电性,但其不稳定容易同 CO_2 反应^[10,15]. 而 CaZrO_3 基质导体的导电性能虽低于同温度下的 BaCeO_3 基等陶瓷,但其化学性质稳定,强度较高^[5,11],引起了很多学者的关注^[15-17]. 由于 CaZrO_3 基质导体广泛应用的关键是提高其导电性,而其导电性能与掺杂量和制备方法密切相关,为此本工作开展了对 CaZrO_3 掺杂 In 的研究,进行不同掺杂量的制备研究,并采用交流阻抗谱法测定不同温度下的电导率,分析研究电导激活能与掺杂量的关系,由实验及模拟计算推导出电导率与掺杂量及温度的数学模型,得到该材料的最佳掺杂量,为该材料的进一步扩大应用奠定基础.

1 实验过程

1.1 质子导体的合成和烧结

按 $\text{CaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\alpha}$ ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15$) 的化学计量比称量 CaCO_3 (分析纯)、 ZrO_2 (分析纯) 和 In_2O_3 (分析纯). 在玛瑙球磨罐中,无水乙醇为介质,置于行星式球磨机中以 300 r/min 的转速混磨 20 h. 用小型液压机在 12 MPa 压力下对混磨后烘干的料进行压片,于空气中 1400°C 恒温 10 h 煅烧合成,将煅烧后的样品,球磨 6 h. 采用 Philips PW 3040/60 型 XRD 衍射仪($\text{CuK}\alpha$, 单晶硅做内标)对煅烧后的粉料进行 XRD 物相分析,确认合成了 $\text{CaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\alpha}$ 粉体. 为了增加样品的强度及致密度,实验进行了二次烧结,在等静压机中,用 200 MPa 的压力将合成后的粉料压制成型后,在空气中 1550°C 下烧结 10 h.

1.2 交流阻抗谱测试

对等静压成型的片状烧结样品 $\text{CaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\alpha}$ ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15$) 表面分别涂铂浆, 900°C 煅烧 2 h, 与焊有铂丝的铂片组成电池后,置于电阻丝炉内(恒温带长度大于 50 mm, 精度为 $\pm 1^\circ\text{C}$), 使用自制 $\text{Ar-H}_2\text{O}$ 混气装置控制炉内气氛中的水分压($P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 4 \text{ kPa}$), 采用 Solartron 1255 频率响应分析仪配同 1286 电化学接口, 分别在 $600\sim 850^\circ\text{C}$ 测量质子导体样品的交流阻抗谱, 测量的频率范围为 $10^5\sim 10^{-1} \text{ Hz}$.

2 实验结果与讨论

2.1 质子导体的 XRD 分析

图 1 是 CaCO_3 、 ZrO_2 和 In_2O_3 混合粉料, 经 1400°C 恒温 10 h 煅烧后的 $\text{CaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\alpha}$ ($x=0, 0.05, 0.10,$

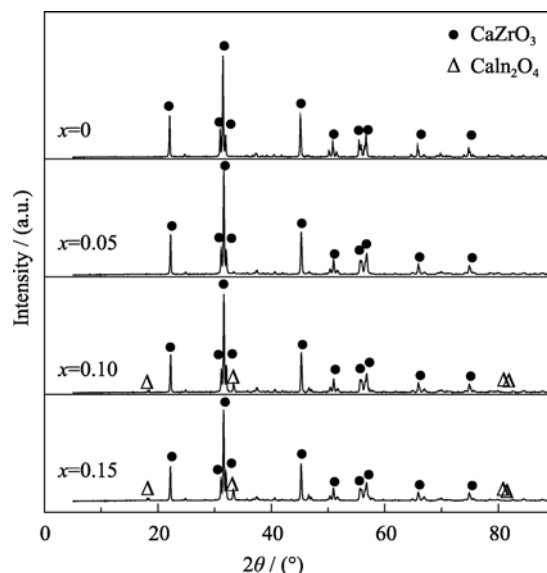


图 1 $\text{CaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\alpha}$ 粉体的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{CaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\alpha}$ powders

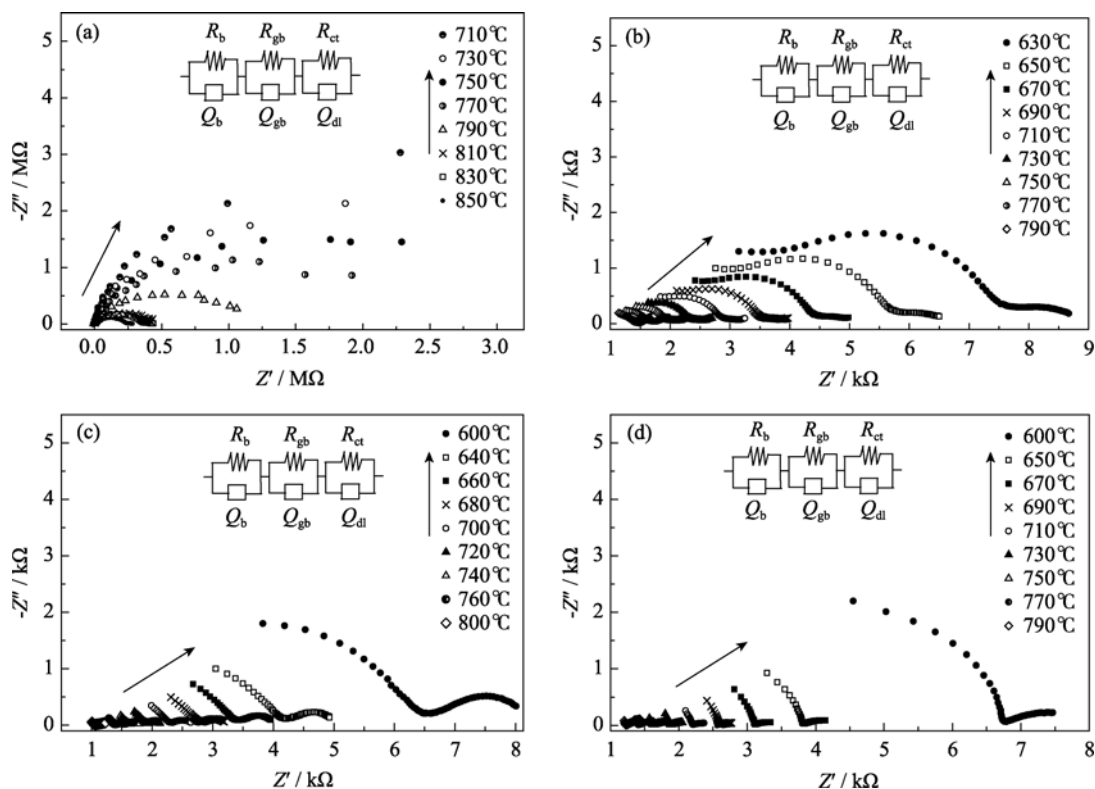
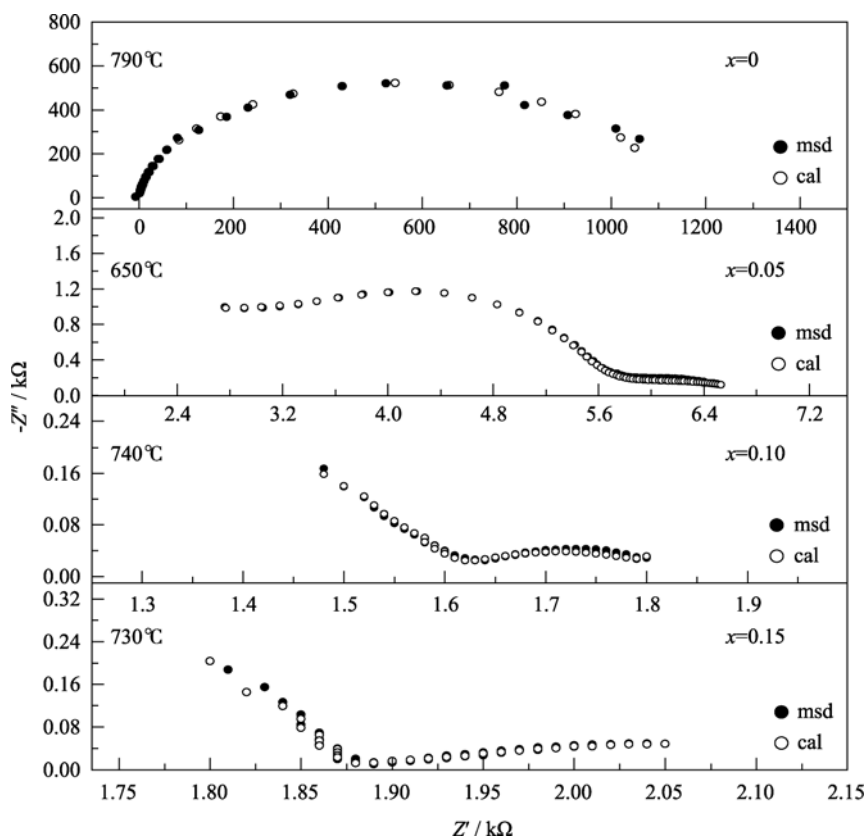
0.15) 粉体的 XRD 图谱. 由于煅烧粉体的衍射峰的位置和相对强度与 CaZrO_3 标准峰基本一致, 且未检测到原始氧化物, 说明混合粉料经 1400°C 恒温 10 h 煅烧已经形成预期的钙钛矿型 CaZrO_3 基固溶体.

掺杂后的主峰相对于标准峰发生微弱偏移, 这是由于 In^{3+} 的半径为 $0.08 \text{ nm}^{[18]}$, Zr^{4+} 的半径为 $0.072 \text{ nm}^{[18]}$, 较大离子半径的 In^{3+} 掺杂替代 Zr^{4+} 产生晶格畸变, 致使衍射峰位置发生微小偏移, 而当掺杂量 $x=0.10, 0.15$ 时, 样品的 XRD 图谱中, 出现了微量第二相 CaIn_2O_4 .

2.2 质子导体的电学性能

在含水氩气气氛中, 不同温度下分别测定了 $\text{CaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\alpha}$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15$) 的交流阻抗谱, 结果示于图 2, 由图 2 可见, 随着温度的升高, $\text{CaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\alpha}$ 的阻抗逐渐减小. $\text{CaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\alpha}$ 属于质子导体, 根据质子导体的导电机理, 样品的阻抗可分为晶粒阻抗、晶界阻抗、电极过程阻抗, 可采用图 2 所示的等效电路($R_b Q_b$)($R_{gb} Q_{gb}$)($R_{ct} Q_{dl}$)表示, 等效电路中, R_b 代表晶粒电阻; Q_b 代表晶粒容抗; R_{gb} 代表晶界电阻; Q_{gb} 代表晶界容抗; R_{ct} 代表与电极过程电阻; Q_{dl} 代表双电层电容和扩散容抗的恒相角元件. 对 $\text{CaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\alpha}$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15$) 的交流阻抗谱进行拟合, 实测值与拟合值几乎重合, 如图 3 所示, 表明拟合结果真实、精确、可信, 并说明拟合采用的等效电路能够反映 $\text{Pt} | \text{CaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\alpha} | \text{Pt}$ 电池的电化学过程, 得出质子导体的电阻($R_b + R_{gb}$).

根据图 2 的交流阻抗谱拟合得出的样品电阻 R , 利用公式(1)可计算样品在不同温度下的电导率.

图2 $\text{CaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\alpha}$ 在不同温度下的阻抗谱图Fig. 2 Impedance spectra of the sintered $\text{CaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\alpha}$ samples at different temperatures(a) $x=0$; (b) $x=0.05$; (c) $x=0.1$; (d) $x=0.15$ 图3 $\text{CaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\alpha}$ 在不同温度下的阻抗谱实测值与拟合值Fig. 3 Measurement and fitted values of impedance spectra for the $\text{CaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\alpha}$ samples at different temperatures

$$\sigma = L/RS \tag{1}$$

式中: R 为样品电阻, Ω ; L 为样品厚度, cm ; S 为样品截面积, cm^2 ; σ 为样品电导率, S/cm .

所测 $\text{CaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\alpha}$ 样品为圆片, 其尺寸示于表 1.

由不同温度下的实验数据及(1)式的计算结果, 将 $\ln(\sigma T)$ 对 $1000/T$ 作图, 得到不同掺杂量 $\text{CaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\alpha}$ 的电导率与温度的关系图, 如图 4 所示, $\ln(\sigma T)$ - $1000/T$ 呈近似线性关系, 符合 Arrhenius 公式:

$$\ln(\sigma T) = \ln A - E_a/kT \tag{2}$$

式中: A 为常数, 与电解质本性、结构等有关; k 为 Boltzman 常数; T 为温度, K ; E_a 为电导激活能, eV .

根据实验数据拟合的 Arrhenius 曲线, 绘制出试样在不同温度及不同掺杂量时 $\text{CaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\alpha}$ 的电导率曲线, 如图 5 所示.

由图 4、图 5 可见, 未掺杂的 CaZrO_3 电导率非常低, 根据式(3)、式(4)钙钛矿型质子导体形成机理, 未掺杂的 CaZrO_3 样品有极少的氧空穴, 与水发生反应形成质子很少, 阻抗很大, 导致电导率很低. 掺杂 In 后, 阻抗显著降低, 电导率在 $x \leq 0.1$ 时, 随着掺杂量的增加而显著增加; 当 $x > 0.1$ 时, 随着掺杂量的增加电导率缓慢增加. 在 $\text{CaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\alpha}$ 样品中, 由于 In 的掺杂, 发生如下反应:

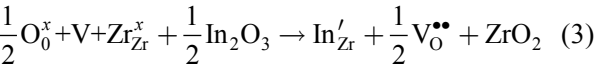


表 1 $\text{CaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\alpha}$ 样品的尺寸
Table 1 Sizes of $\text{CaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\alpha}$ samples

	$x=0$	$x=0.05$	$x=0.10$	$x=0.15$
Thickness/mm	2.17	2.21	2.38	2.50
Diameter/mm	8.67	8.54	8.64	8.52

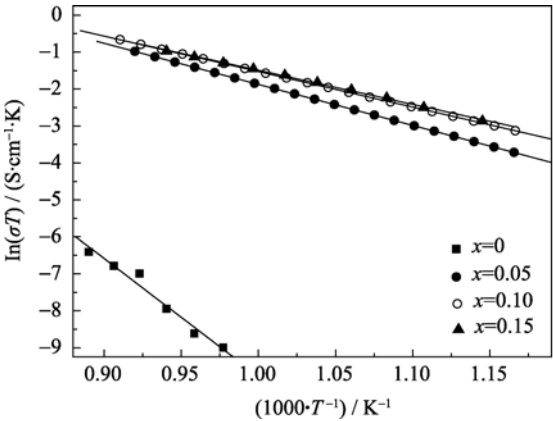


图 4 $\text{CaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\alpha}$ 的 Arrhenius 曲线
Fig. 4 Arrhenius plots for the $\text{CaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\alpha}$ samples

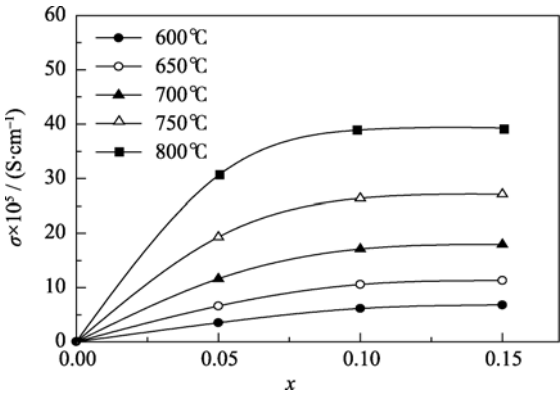
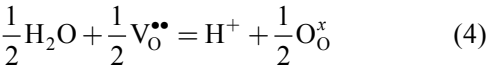


图 5 $\text{CaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\alpha}$ 电导率随掺杂量及温度的变化曲线
Fig. 5 Change of conductivity of $\text{CaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\alpha}$ samples with dopant concentration and temperature

在有水蒸气存在的情况下, 发生反应,



式中 Zr_{Zr}^x 、 O_0^x 分别为正常晶格位置的 Zr 离子、 O 离子, In_{Zr}' 为掺杂到 Zr 位置的 In 离子, $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ 为氧离子空位. 由(3)、(4)式可见, 随 In 掺杂量的增加, 样品中的质子增加. 对于任何载流子导电材料, 其电导率 σ 均可表示为:

$$\sigma = \sum n_i e_i \mu_i \tag{5}$$

式中: n_i 是 i 载流子的数目; e_i 是 i 载流子电荷; μ_i 是 i 载流子迁移率. 对于质子导体,

$$\sigma = n_{\text{H}^+} \cdot e_{\text{H}^+} \cdot \mu_{\text{H}^+} \tag{6}$$

由(3)、(4)、(6)式可见, 随着掺杂量的增加, 样品的质子浓度 n_{H^+} 增加, 导致电导率 σ 增大. 但当掺杂量 $x \geq 0.10$ 时, 由图 4、图 5 可见, 随 x 的继续增加, 电导率 σ 的增大趋势明显减缓, 这是因为随着掺杂量的增加, 产生了更多的氧空穴, 当质子运动接近氧空穴时, 由于库伦力的作用而散射, 降低了质子的迁移率. 另外由图 1 可见, 掺杂量增加后, 产生 CaIn_2O_4 相, 造成质子的散射, 也导致质子迁移率下降, 因此掺杂量的增加既导致质子浓度 n_{H^+} 增大, 又使质子迁移率 μ_{H^+} 下降, 当掺杂量较少时, 质子浓度 n_{H^+} 增加占主导作用, 当掺杂量较多时, 质子迁移率 μ_{H^+} 下降的作用逐渐显现; 所以当掺杂量较少时电导率随掺杂增加明显, 当掺杂较多时, 电导率增加趋缓.

根据图 4、图 5, 样品的电导率不仅随 In 掺杂量的变化而变化, 而且随着温度的升高, 样品的电导率逐渐增大. 这是由于随着温度逐渐升高, 更多

的质子获得了能量, 达到电导激活能参与导电, 使电导率升高.

由图 4 的线性拟合结果, 得出电导率与温度的关系, 并计算出样品的电导激活能 E_a , 见表 2.

通过实验数据的拟合结果, 分别计算得到在 $600\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 时, CaZrO_3 的电导率为 $6.36\times 10^{-10}\sim 4.64\times 10^{-7}\text{ S/cm}$, 电导激活能为 2.743 eV ; $\text{CaZr}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ 的电导率为 $3.50\times 10^{-5}\sim 3.06\times 10^{-4}\text{ S/cm}$, 电导激活能为 0.959 eV ; $\text{CaZr}_{0.90}\text{In}_{0.10}\text{O}_{3-\alpha}$ 的电导率为 $6.15\times 10^{-5}\sim 3.89\times 10^{-4}\text{ S/cm}$, 电导激活能为 0.829 eV ; $\text{CaZr}_{0.85}\text{In}_{0.15}\text{O}_{3-\alpha}$ 的电导率为 $6.76\times 10^{-5}\sim 3.93\times 10^{-4}\text{ S/cm}$, 电导激活能为 0.795 eV . 说明试样掺杂后, 电导激活能明显降低, $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时电导率比掺杂前增加 3 个数量级, 当 $0.1\leq x\leq 0.15$ 时, 电导率变化非常小, 而铟是昂贵稀缺资源, 所以 $x=0.1$ 为最佳.

根据表 2 中 $\ln A$ 及 E_a 的数据, 采用最小二乘法求直线函数方程式为:

$$\ln A=7.31E_a+2.05 \tag{7}$$

线性相关系数 r 为 0.9998 , 说明 $\ln A$ 与 E_a 具有较好的线性关系.

由表 2 数据作电导激活能随掺杂量的变化的拟合曲线, 如图 6 所示, 说明电导激活能随掺杂量的变化呈指数关系:

$$E_a(x)=0.80+1.93\text{e}^{-\frac{x}{0.019}} \tag{8}$$

由式(2)、(7)和(8)得

$$\ln(\sigma T)=7.31+(2.05-\frac{1}{kT})\times(0.80+1.93\text{e}^{-\frac{x}{0.019}}) \tag{9}$$

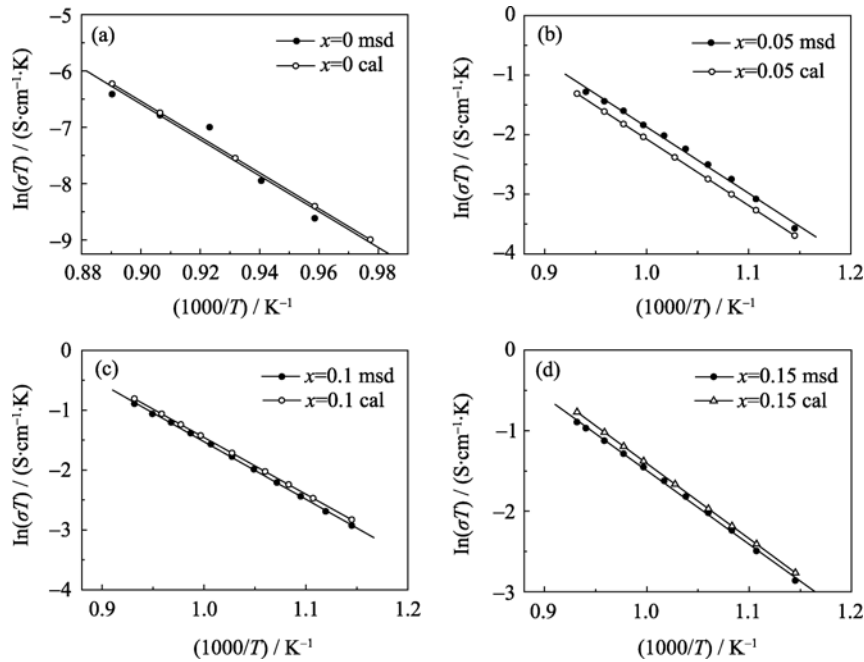


图 7 $\text{CaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\alpha}$ 的 Arrhenius 曲线及电导率计算值
Fig. 7 Arrhenius plots and conductivity calculated value for the $\text{CaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\alpha}$ samples
(a) $x=0$; (b) $x=0.05$; (c) $x=0.1$; (d) $x=0.15$

根据(9)式, 令 $x=0, 0.05, 0.10, 0.15$ 做出 $\ln(\sigma T)-1000/T$ 曲线, 以及样品实测值的 Arrhenius 曲线, 如图 7 所示, 除了 $x=0.05$ 时两直线略有偏差外, 其它都非常接近, 说明利用该式的拟合值与实际值近似, 因此式(9)在本实验的条件下, 可作为描

表 2 $600\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 时 $\text{CaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\alpha}$ 的电学性质
Table 2 The electrical properties of $\text{CaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\alpha}$
between $600\text{ }^\circ\text{C}$ and $800\text{ }^\circ\text{C}$

x	$\ln A$	E_a/eV	$\ln(\sigma T)=f(T)$
0	22.07	2.743	$\ln(\sigma T)=22.07-\frac{31841.51}{T}$
0.05	9.249	0.959	$\ln(\sigma T)=9.249-\frac{11120.01}{T}$
0.10	8.088	0.829	$\ln(\sigma T)=8.088-\frac{9614.58}{T}$
0.15	7.722	0.795	$\ln(\sigma T)=7.722-\frac{9212.07}{T}$

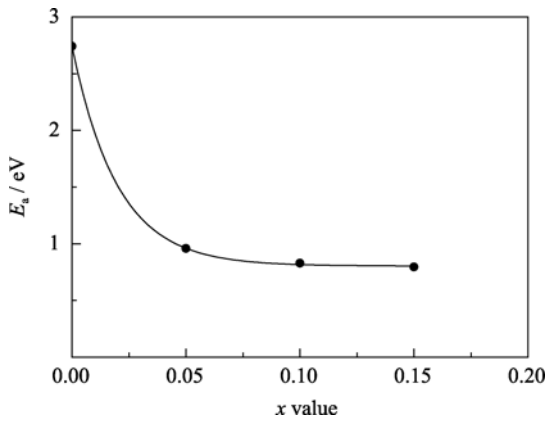


图 6 电导激活能与掺杂量的关系
Fig. 6 The relation between E_a and dopant concentration

述 $\text{CaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\alpha}$ 的电导率与温度和掺杂量的变化关系式.

3 结论

1) 采用固相合成法在 1400°C 恒温 10 h 煅烧合成了 $\text{CaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\alpha}$ ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15$), 并在 1550°C 进行二次烧结 10 h, 由 XRD 确认, 在掺杂量 $x>0.1$ 时有微量铟酸钙生成. 实验测定了 $\text{CaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\alpha}$ ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15$) 的交流阻抗谱, 对所测得交流阻抗谱的拟合值与实测值几乎重合, 表明拟合结果真实、精确、可信.

2) 通过实验发现 CaZrO_3 掺 In 能显著降低其电导激活能. 在 800°C , $\text{Ar-H}_2\text{O}$ ($P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 4 \text{ kPa}$) 气氛中, $\text{CaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\alpha}$ 的电导率分别为 $4.64 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ ($x=0$)、 $3.06 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ ($x=0.05$)、 $3.89 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ ($x=0.1$)、 $3.93 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ ($x=0.15$). 研究结果表明掺杂能有效提高材料的电导率, 最佳掺杂量为 0.1.

3) 采用实验数据及数值模拟推导出 $\text{CaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\alpha}$ 电导率 σ 与温度 T 和掺杂量 x 的变化关系式:

$$\ln(\sigma T) = 7.31 + (2.05 - \frac{1}{kT}) \times (0.80 + 1.93 e^{-\frac{x}{0.019}}), \text{ 该}$$

式的计算值与实测值极为接近, 可以为该材料的进一步研究提供预测.

参考文献:

- [1] Iwahara H, Asakura Y, Katahira K, *et al.* Prospect of hydrogen technology using proton-conducting ceramics. *Solid State Ionics*, 2004, **168**(3/4): 299–310.
- [2] Marnellos G, Stoukides M. Ammonia synthesis at atmospheric pressure. *Science*, 1998, **282**(5386): 98–100.
- [3] Bonanos N, Knight K S, Ellis B. Perovskite solid electrolytes: structure, transport properties and fuel cell applications. *Solid State Ionics*, 1995, **79**: 161–170.
- [4] Kurita N, Fukatsu N, Ohashi T, *et al.* The measurement of hydrogen activities in molten copper using an oxide protonic conductor. *Metall. Mater. Trans. B*, 1996, **27**(6): 929–935.
- [5] Yajima T, Iwahara H, Koide K, *et al.* CaZrO_3 -type hydrogen and steam sensors: trial fabrication and their characteristics. *Sensors and Actuator B*, 1991, **5**(1-4): 145–147.
- [6] Kobayashi K, Yamaguchi S, Iguchi Y. Electrical transport properties of calcium zirconate at high temperature. *Solid State Ionics*, 1998, **108**(1-4): 355–362.
- [7] Matsuka M, Braddock R D, Matsumoto H, *et al.* Experimental and theoretical studies of hydrogen permeation for doped strontium cerates. *Solid State Ionics*, 2010, **181**(29/30): 1328–1335.
- [8] Iwahara H, Uchida H, Ogaki K. Nernstian hydrogen sensor using BaCeO_3 -based proton-conducting ceramics operative at $200\text{--}900^\circ\text{C}$. *J. Electrochem Soc.*, 1991, **138**(1): 295–299.
- [9] Ahrens M, Maier J. Thermodynamic properties of BaCeO_3 and BaZrO_3 at low temperatures. *Thermochimica. Acta*, 2006, **443**(2): 189–196.
- [10] Scholten M J, Schoonman J, van Miltenburg J C, *et al.* Synthesis of strontium and barium cerate and their reaction with carbon dioxide. *Solid State Ionics*, 1993, **61**(1/2/3): 83–91.
- [11] Yajima T, Kazeoka H, Yogo T, *et al.* Proton conduction in sintered oxides based on CaZrO_3 . *Solid State Ionics*, 1991, **47**(3/4): 271–275.
- [12] Cano C, Osendi M I, Belmonte M, *et al.* Effect of the type of flame on the microstructure of CaZrO_3 combustion flame sprayed coatings. *Surface & Coatings Technology*, 2006, **201**(6): 3307–3313.
- [13] Shimura T, Esaka K, Matsumoto H, *et al.* Protonic conduction in Rh-doped AZrO_3 ($A=\text{Ba, Sr and Ca}$). *Solid State Ionics*, 2002, **149**(3/4): 237–246.
- [14] Zheng W, Pang W, Meng G. Hydrothermal synthesis of $\text{SrZrO}_{3-\alpha}$ ($M=\text{Al, Ga, In, } x \leq 0.20$) series oxides. *Solid State Ionics*, 1998, **108**(1-4): 37–41.
- [15] Bao J, Ohno H, Kurita N, *et al.* Proton conduction in Al-doped CaZrO_3 . *Electrochimica. Acta*, 2011, **56**(3): 1062–1068.
- [16] Le J, van Rij L N, van Landschoot R C, *et al.* A wet-chemical method for the synthesis of In-doped CaZrO_3 ceramic powders. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, **19**(15): 2589–2591.
- [17] Han J D, Wen Z Y, Zhang J C, *et al.* Synthesis and characterization of proton conductive $\text{CaZr}_{0.90}\text{In}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$ by a citric acid complexation method. *Fusion Eng. Des.*, 2010, **85**(10/11/12): 2100–2104.
- [18] Ahmed I, Eriksson S G, Ahlberg E, *et al.* Synthesis and structural characterization of perovskite type proton conducting $\text{BaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 0.75$). *Solid State Ionics*, 2006, **177**(17/18): 1395–1403.