组成对 $La_2NiO_{4+\delta}$－$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$复合阴极材料导电性能与热膨胀性能的影响

石　海，常贵阳

（武汉理工大学材料科学与工程学院，武汉　430070）

摘要：本文选择 $La_2NiO_{4+\delta}$ 与 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ 为组元，设计并制备出（质量分数）（100－x）% $La_2NiO_{4+\delta}$＋x% $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$（$x$=10，30，50）复合体系阴极材料，研究了组成对复合体系阴极材料导电性能与热膨胀性能的影响。研究结果表明：复合阴极在 1 450℃烧结 4 h 无明显化学反应，说明两组元具有良好的化学相容性。随着 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ 组元相对含量的增加，复合体系陶瓷样品的总电导率提高、热膨胀系数增大。x=30 的组成样品具有较优良的综合性能：在中温（600℃～800℃）范围内，总电导率介于 100.2～101.0 S·cm^{-1}之间，平均热膨胀系数为 1.44×10^{-5} K^{-1}.

关键词：无机非金属材料；$La_2NiO_{4+\delta}$－$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$复合阴极；导电性能；热膨胀系数；化学相容性

中图分类号：TQ174　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1674-2850(2008)11-1596-5

Significant effects of composition on the conducting properties and thermal expansion of $La_2NiO_{4+\delta}$－$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ composite cathodes

SHI Hai, CHANG Guiyang

(*School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan* 430070, *China*)

Abstract: In this paper, (100－x)% $La_2NiO_{4+\delta}$－x% $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ (x=10, 30, 50) composite cathodes were designed and prepared with the $La_2NiO_{4+\delta}$ and $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ as the two components. The effects of composition on the structure, chemical stability, conducting properties and thermal expansion behaviors of the composite cathodes were investigated. The results indicated that the XRD peaks of the composites could be assigned to those of the two end members, respectively. No significant solid state reaction product was detected between the two components during the annealing, demonstrating an acceptable chemical compatibility for the $La_2NiO_{4+\delta}$ and $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$. It was found that increasing the relative content of $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ resulted in a rise of electrical conductivity and an increase of thermal expansion coefficient (TEC). The composition of x=30 exhibited electrical conductivities above 100 S·cm^{-1} in the temperature range of 600℃～800℃ and a TEC of 1.44×10^{-5} K^{-1} averaged between 100℃～730 ℃.

Key words: inorganic non-metallic materials; $La_2NiO_{4+\delta}$－$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ composite cathode; conducting properties; thermal expansion coefficient; chemical compatibility

0　引言

$La_2NiO_{4+\delta}$是一种 A_2BO_4 型层状结构的氧化物，具有较合适的热膨胀系数（thermal expansion coefficient，TEC，～1.3×10^{-5} K^{-1}）、优良的氧表面交换性能和氧离子迁移速率[1~3]，在中温固体氧化物燃料电池（solid oxide fuel cell，SOFC）阴极材料方面具有良好的应用前景。然而，其中温范围

基金项目：国家自然科学基金（50572079）

作者简介：石海（1982－），男，助理工程师，主要研究方向：中温固体氧化物燃料电池复合阴极. E-mail：shihaihuade@163.com

(600℃～800℃) 的总电导率较低，制约了应用的发展。近年来对于 $La_2NiO_{4+\delta}$的研究集中在对其 A，B 位或双位协同取代，以期改善其导电性能，结果不是很理想。国内外学者对降低具有较高热膨胀系数的混合导体的研究表明，通过与一种较低热膨胀系数的氧化物复合来制备复合阴极材料，是获得具有较低热膨胀系数材料的新途径。如何通过选择 $La_2NiO_{4+\delta}$与一种具有优良导电性能的氧化物制备复合材料，从而获得一种兼具较合适热膨胀系数和优良导电性能的材料体系，是一个值得深入研究的课题。近十多年来，$La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$体系材料因其具有优良的电子－离子混合导电性能[4~5]，成为中温固体氧化物燃料电池阴极材料的主要候选材料之一。$La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$体系阴极材料在中温范围的电子电导率为 102～103 $S \cdot cm^{-1}$，离子电导率为 10^{-2}～100 $S \cdot cm^{-1}$，但该体系材料 TEC 较高 (1.50×10^{-5}～2.60×10^{-5} K^{-1})．以 $La_2NiO_{4+\delta}$和 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$为两组元制备复合阴极材料的研究尚未见报导，因此需要开展组成对复合体系材料结构与性能的影响的研究，以获得具有优良综合性能的复合阴极材料。

本文采用氨基多羧酸配合物[6]合成 $La_2NiO_{4+\delta}$，甘氨酸－硝酸盐法[7]合成 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$，通过机械混合均匀，制备复合阴极材料；系统研究了组成对 $La_2NiO_{4+\delta}$－$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$体系材料结构、导电性能和热膨胀性能的影响。

1 实验

1.1 阴极粉体的制备

采用分析纯级的药品 $La(OH)_3$，$NiCO_3 \cdot 3Ni(OH)_2 \cdot 4H_2O$，$C_{14}H_{23}N_3O_{10}$，采用氨基多羧酸配合物法合成 $La_2NiO_{4+\delta}$（LN）粉体；采用分析纯级的药品 $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$，$Sr(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$，$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$，$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$，$(NH_4)NO_3$ 和甘氨酸，采用甘氨酸－硝酸盐法合成 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$(LSCF) 粉体。

本文中复合体系阴极材料的名义组成（质量分数）为（100－x)% $La_2NiO_{4+\delta}$ + x% $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$($x$=10，30，50)，简称 LN-LSCF$x$. 按复合阴极材料的名义组成分别称取 LN 粉体和 LSCF 粉体，放入球磨罐中，采用玛瑙为球磨介质，无水乙醇为球磨助剂，在 400 r/min 的球磨机转速下湿法球磨 12 h. 料浆过滤、烘干后，在 400 MPa 的压力下压制成条状坯体和圆片状坯体。坯体在设定温度下埋烧 4 h，即可得到相应的陶瓷样品。此外，为与复合阴极样品进行比较，本文还制备了 LN 和 LSCF 的陶瓷样品，其烧结温度分别为 1 300℃和 1 200℃.

1.2 分析与表征

采用 X'pert PRO X 射线衍射仪进行复合体系陶瓷样品的 XRD 分析；对陶瓷表面喷金膜后在 JSM-5610LV扫描电镜上观察陶瓷显微形貌。将条形烧结样品表面磨平、抛光，涂覆 Pt 电极，采用直流四探针法在空气气氛中测量样品的总电导率，测试温度为室温～900℃. 采用德国 Netzsch DIL 402C 型热膨胀仪测量线膨胀率及热膨胀系数，测试温度范围为室温～1 000℃，升温速度为 5℃ $\cdot$ min^{-1}，测试在空气气氛中进行，参考材料为 Al_2O_3 棒。

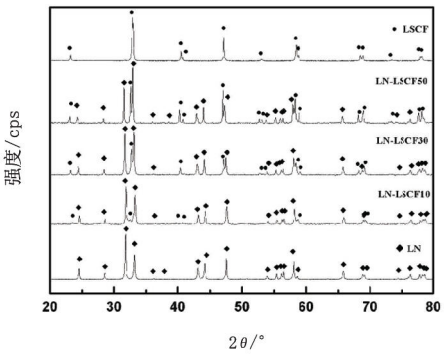

图 1 LN，LN-LSCFx 与 LSCF 的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of LN, LN-LSCFx and LSCF specimens

2 结果与分析

2.1 组成对 LN-LSCF 陶瓷物相的影响

图 1 为不同组成的 LN-LSCF 复合阴极材料在 1 450℃下烧结 4 h 的 XRD 图谱，复合体系陶瓷样品的

衍射峰均可以归属为 LN 组元和 LSCF 组元的衍射峰。这说明在高温烧结过程中，LN 组元和 LSCF 组元未产生明显的固相反应，复合阴极的两组元具有良好的化学相容性。此外，可以发现，复合体系陶瓷样品中各衍射峰的强度变化与复合体系陶瓷样品组成的改变有明显的对应关系。

2.2 组成对 LN-LSCF 陶瓷样品 SEM 的影响

图 2 为 LN-LSCF 复合阴极材料的 SEM 照片。可以观察到，不同组成的复合体系陶瓷样品的晶粒可以分为两类：一种是粒度为 4～5 μm 的大晶粒；另一种是 1～2 μm 的小晶粒，两种晶粒相间均匀分布。仔细观察陶瓷样品的 SEM 照片可以发现，在大晶粒表面可看到明显层状生长痕迹，这与 LN 的层状结构特征相一致，可归于 LN 晶粒。相应地，粒度为 1～2 μm 的较小晶粒可归于 LSCF 晶粒。

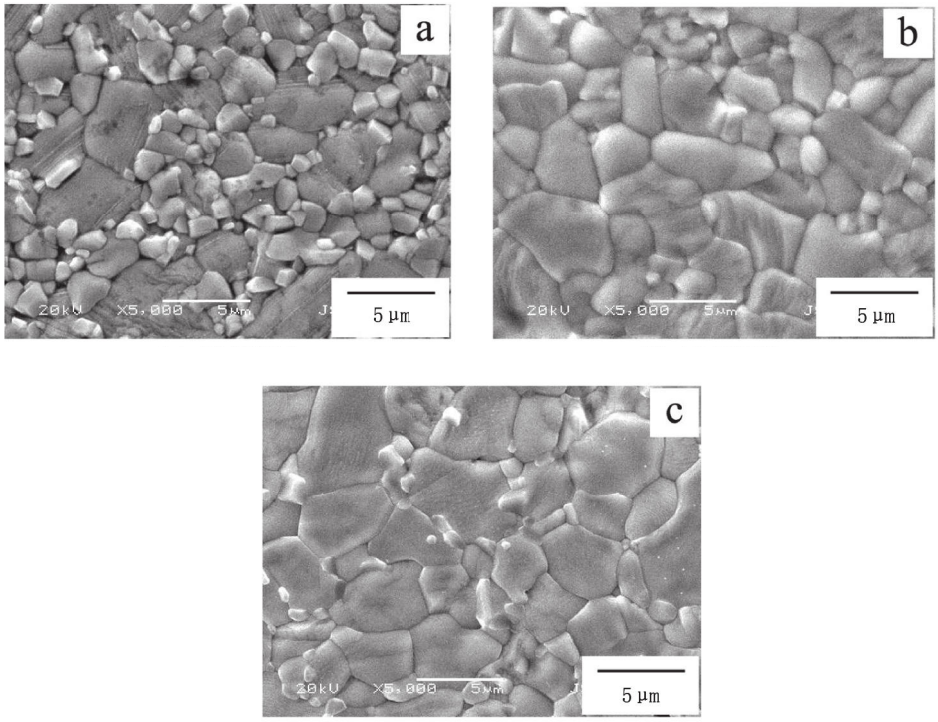

图 2 不同组成的 LN-LSCF 复合体系陶瓷样品的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of LN-LSCF ceramics at different components
a-LN-LSCF10；b-LN-LSCF30；c-LN-LSCF50

2.3 组成对 LN-LSCF 陶瓷导电性能的影响

图 3 为不同组成的 LN-LSCF 复合体系陶瓷样品的总电导率随温度的变化曲线。复合体系陶瓷样品的总电导率变化趋势与 LN 和 LSCF 组元的变化趋势不尽相同。在测试温度范围内，LN 和 LSCF 陶瓷样品分别在 450℃和 600℃附近达到最大值。其后 LN 陶瓷样品和 LSCF 陶瓷样品的总电导率随温度的继续增加而降低，这可分别归因于 LN 陶瓷样品中填隙氧的逸出和 LSCF 陶瓷样品中晶格氧的逸失，相应地降低了陶瓷样品中小极化子载流子的浓度[4,8]。不同烧结温度的 LN-LSCF10 陶瓷样品的总电导率在 500℃左右达到最大值，其后各陶瓷样品的总电导率随着测试温度的进一步提高而趋于降低。但是，在 450℃～900℃的测试温度范围内，不同烧结温度的 LN-LSCF10 陶瓷样品总电导率的降低趋势明显较为平缓。不同烧结温度的 LN-LSCF30 和 LN-LSCF50 陶瓷样品的总电导率在整个测试温度范围内均呈现单调上升的趋势。

由于在相同测试温度下 LSCF 组元的总电导率远大于 LN 组元的总电导率，因此，可以认为：LSCF 相对含量的增加对复合体系材料的总电导率的贡献占主导地位。此外，LN 组元在 450℃附近出现填隙氧的逸失，相应地降低了整个复合体系阴极材料中氧的含量。从复合阴极材料中氧与环境的固－气平衡角

度考虑，这会相应地抑制 LSCF 组元中晶格氧的逸失[9~10]，有利于复合阴极材料在高温段保持高的电导率。这可能是复合阴极陶瓷样品的总电导率在高温段出现与 LN 组元和 LSCF 组元不同的变化规律的主要原因。对于不同烧结温度的 LN-LSCF10，LN-LSCF30 和 LN-LSCF50 陶瓷样品，在烧结温度为 1 450℃时具有较优良的导电性能，其总电导率最大值分别为 82.7，103.6 和 162.3 S·cm^{-1}，在 600℃～800℃范围内总电导率分别为 75.5～82.0 S·cm^{-1}，100.2～101.0 S·cm^{-1}和 133.2～158.2 S·cm^{-1}.

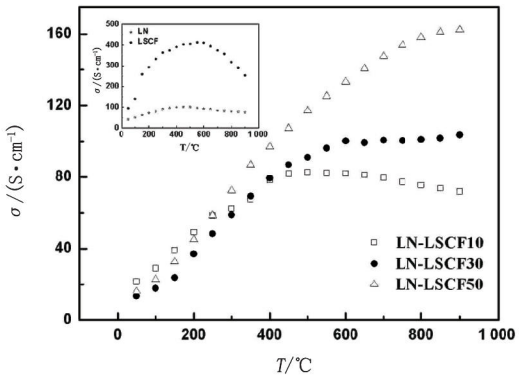

图 3 不同组成的 LN-LSCF 复合体系陶瓷样品的总电导率（σ）与温度的关系曲线

Fig. 3 Percentage composition dependence of conductivity (σ) for LN-LSCF ceramics at different components

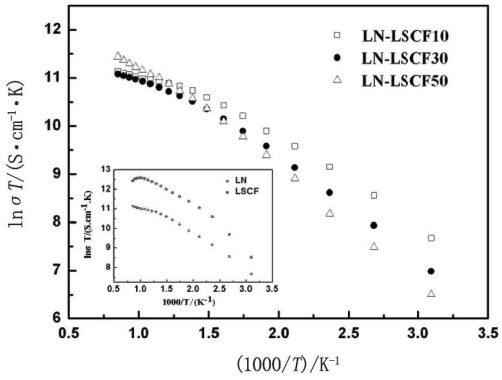

图 4 不同组成 LN-LSCF 复合体系陶瓷样品的 lnσT-1000/T 关系曲线

Fig. 4 Arrhenius plots of electrical conductivity for LN-LSCF10, LN-LSCF30, LN-LSCF50 specimens

图 4 为不同质量相对比例的 LN-LSCF 复合阴极材料的 lnσT-1000/T 曲线。在低温段，lnσT 与 1000/T 的关系近似直线，表明陶瓷在低温段的导电行为符合小极化子导电机制，满足 Arrhenius 关系式[11]

$$\sigma = (C/T)\exp(E_a/KT) \tag{1}$$

式中，C 为与载流子浓度有关的材料常数；T 为绝对温度；E_a 为导电活化能；K 为 Boltzmann 常数。

对各复合体系陶瓷样品低温段的 lnσT-1000/T 关系曲线进行直线拟合，得到各复合体系陶瓷样品的小极化子导电活化能 E_a. LN-LSCF10，LN-LSCF30 和 LN-LSCF50 陶瓷样品的小极化子活化能分别为 18.19，20.19 和 19.15 kJ·mol^{-1}.

2.4 组成对 LN-LSCF 陶瓷热膨胀性能的影响

图 5 为不同 LSCF 含量的 LN-LSCF 复合阴极材料的线膨胀率与温度的关系曲线。如图所示，不同组成的复合体系陶瓷样品的热膨胀曲线近似直线，仅在 730℃以上有轻微的上翘，这可能是由于在 450℃附近复合体系阴极材料的 LN 组元中填隙氧的逸失，相应地抑制了 LSCF 组元中晶格氧的逸失，减少了晶格氧逸失所引起化学诱导热膨胀对热膨胀性能的贡献[9]，降低了高温段的平均热膨胀系数。由样品的线膨胀率与温度的关系曲线可计算出在 100℃～730℃范围内 LN-LSCF10，LN-LSCF30，LN-LSCF50 的平均热膨胀系数分别为 1.41×10^{-5}，1.44×10^{-5}和 1.54×10^{-5} K^{-1}.

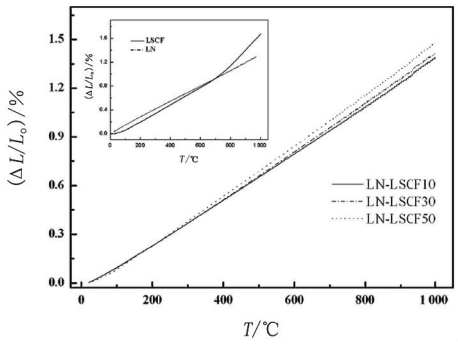

图 5 不同组成的 LN-LSCF 复合体系陶瓷样品的热膨胀曲线

Fig. 5 Linear thermal expansion curves of LN, LN-LSCF10, LN-LSCF30, LN-LSCF50, LSCF specimens

3 结论

本文研究了组成对复合阴极材料的导电性能和热膨胀性能的影响。XRD 图谱显示 1 450℃烧结 4 h 的陶瓷样品无明显化学反应。SEM 显示陶瓷样品两组分分布较为均匀，结构较为致密。LN-LSCF 复合阴极材料的导电性能和热膨胀性能与组成紧密相关，随 LSCF 相对含量的增加，复合体系陶瓷样品的总电导率提高、热膨胀系数增大。在 LN-LSCF 复合体系陶瓷样品中，$x=30$ 的组成样品具有最优良的综合性能，在 600℃～800℃温度范围内，其总电导率保持在 100 $S \cdot cm^{-1}$以上，在 100℃～730℃温度范围内，其平均热膨胀系数为 1.44×10^{-5} K^{-1}，在导电性能和热膨胀性能上，能够达到中温 SOFC 对阴极材料的要求。

[参考文献] (References)

[1] KHARTON V V, YAREMCHENKO A A, TSIPIS E V, et al. Oxygen transport and electrochemical activity of La_2NiO_{4-} based cathode materials[Z]. Pennington NJ, ETATS-UNIS: Electrochemical Society, 2003.

[2] NISHIYAMA S, SAKAGUCHI D, HATTORI T. Electrical conduction and thermoelectricity of $La_2NiO_{4+\delta}$ and $La_2(Ni,Co)O_{4+\delta}$[J]. Solid State Communications, 1995, 94(4): 279～282.

[3] WANG Y S, NIE H W, WANG S R, et al. $A_{2-\alpha}A'_{\alpha}BO_{4-}$ type oxides as cathode materials for IT-SOFCs (A=Pr, Sm; A'=Sr; B=Fe, Co)[J]. Materials Letters, 2006, 60(9～10): 1174～1178.

[4] TAI L W, NASRALLAH M M, ANDERSON H U, et al. Structural and electrical properties of $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$, Part 1[J]. Solid State Ionics, 1995, 76(4): 259～271.

[5] TAI L W, NASRALLAH M M, ANDERSON H U, et al. Structural and electrical properties of $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$, Part 2[J]. Solid State Ionics, 1995, 76(4): 273～283.

[6] HUANG D P, XU Q, JIANG J G, et al. Synthesis and electrical conductivity of $La_2NiO_{4+\delta}$ derived from a polyaminocarboxylate complex precursor[J]. Materials Letters, 2006, 60(15): 1892～1895.

[7] 黄端平，徐庆，江金国，等. $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$ 的甘氨酸—硝酸盐法合成与表征[J]. 硅酸盐学报，2002，30(增)：8～11.
HUANG D P, XU Q, JIANG J G, et al. Characterization of perovskite-type composite oxides of $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$ synthesized by the glycine-nitrate process[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society. 2002, 30(suppl): 8～11. (in Chinese)

[8] KHARTON V V, TSIPIS E V, YAREMCHENKO A A, et al. Surface-limited oxygen transport and electrode properties of $La_2Ni_{0.8}Cu_{0.2}O_{4+\delta}$[J]. Solid State Ionics, 2004, 166(3～4): 327～337.

[9] KHARTON V V, YAREMCHENKO A A, PATRAKEEV M V, et al. Thermal and chemical induced expansion of $La_{0.3}Sr_{0.7}(Fe,Ga)O_{3-\delta}$ ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2003, 23(9): 1417～1426.

[10] ELSHOF J E, BOUWMEESTER H J M, VERWEIJ H. Oxyen transport through $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ membranes II. Permeation in air/CO, CO_2 gradients[J]. Solid State Ionics, 1996, 89: 81～92.

[11] DEMOURGUES A, WATTIAUS A, GRENIER J C, et al. Electrochemical properitor and structural chemistry of $La_2NiO_{4+\delta}$ phase[J]. Solid State Chem, 1993, 105: 458～468.