

# 层状化合物 $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$ 的合成、结构与性能

黄端平, 徐庆, 张枫, 陈文, 刘韩星

(武汉理工大学材料科学与工程学院, 武汉 430070)

**摘要** 采用氨基多羧酸配合物法合成  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $y=0\sim 0.2$ ) 超细粉料, 研究陶瓷样品的结构和混合导电性能. 研究表明,  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$  具有正交结构 ( $Fmmm$  空间群), Co 离子取代增加了钙钛矿层中  $ab$  平面上 Ni/Co—O 键的键长、岩盐层中沿  $c$  轴方向上 La—O 键的键长和非化学计量氧含量, 并有利于改善材料的烧结性能. 随着 Co 离子含量的增加, 总电导率的峰值温度向高温移动, 高温段总电导率随温度的变化趋于平缓, 但总电导率水平出现降低; 增加 Co 离子含量还有利于提高氧离子导电性能. Co 离子取代对陶瓷样品混合导电性能的影响与晶体结构参数的变化紧密相关.

**关键词**  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$ ; 氨基多羧酸配合物法; 结构; 电导率

**中图分类号** O614.33; O656.4      **文献标识码** A      **文章编号** 0251-0790(2007)10-1807-05

固体氧化物燃料电池 (Solid oxide fuel cell, SOFC) 是一种绿色能源系统, 将运行温度降低至中温范围 ( $600\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ ) 是当前 SOFC 的主要发展方向<sup>[1]</sup>. 然而, 随着运行温度的降低, SOFC 的阴极过电势大幅度增加, 工作性能显著劣化. 因此, 探索新型阴极材料是发展中温 SOFC 的关键问题之一. 近年来,  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  结构的  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  混合导体在用作中温 SOFC 阴极材料方面显示出新的特性<sup>[2~4]</sup>.  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  具有由  $\text{LaNiO}_3$  和  $\text{LaO}$  层沿  $c$  轴方向交替堆叠的  $\text{A}_2\text{BO}_4$  型层状结构, 其混合导电性能主要来源于 AO 岩盐层间隙位置上填隙氧的迁移和  $\text{ABO}_3$  钙钛矿层中的  $P$  型电子导电<sup>[2]</sup>.  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  具有较合适的热膨胀系数 ( $\sim 13.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )、优良的氧表面交换性能和氧离子迁移能力, 有希望成为中温 SOFC 的新型阴极材料<sup>[3,4]</sup>. 然而, 在中温 SOFC 运行温度范围内,  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  的总电导率较低, 这是该材料在性能上存在的主要缺陷. 通过  $\text{Sr}^{2+}$  取代  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  中 A 位部分  $\text{La}^{3+}$  可提高材料的总电导率, 但却引起烧结温度大幅提高 ( $\geq 1500\text{ }^\circ\text{C}$ )<sup>[2,5]</sup>. 在  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  的 B 位引入适当的过渡金属离子可改善材料的烧结性能<sup>[3]</sup>. 因此, 有必要研究 B 位过渡金属离子取代对  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  结构和性能的影响, 为探索兼有优良导电性能和烧结性能的  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  体系材料打下基础. 目前, 有关 B 位过渡金属离子取代  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  的研究仅涉及到  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$  ( $x=0.2, 0.5, 0.75$ )<sup>[3,6]</sup> 和  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$  ( $x=0.1, 0.2, 0.5$ )<sup>[7,8]</sup> 等少数组成, 对 B 位离子取代引起的结构和导电性能变化的研究还不系统, 对两者之间的内在联系尚缺乏深入的认识. 本文采用氨基多羧酸配合物法制备  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $y=0\sim 0.2$ ) 体系材料, 研究 Co 离子取代对结构和性能的影响, 并从结构变化的角度探讨 Co 离子取代对混合导电性能影响的机理.

## 1 实验部分

### 1.1 样品的制备

用氨基多羧酸配合物法制备  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $y=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ) 超细粉料, 热处理条件为  $900\sim 950\text{ }^\circ\text{C}$  保温 2 h, 具体步骤见文献[9]. 合成粉料经研磨后加 PVA 造粒, 然后在  $300\text{ MPa}$  下压制成条状和圆片状坯体, 经排胶处理后在  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  下烧结 4 h, 制得黑色的  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$  体系陶瓷.

收稿日期: 2007-04-10.

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 50572079) 和教育部新世纪优秀人才支持计划 (批准号: NECT-04-0724) 资助.

联系人简介: 徐庆, 男, 博士, 教授, 主要从事钙钛矿结构功能陶瓷研究. E-mail: xuqing@whut.edu.cn

## 1.2 样品性能测试

采用 D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪对合成粉料进行物相分析. 采用 X'Pert PRO X 射线衍射仪以步进扫描方式采集陶瓷样品的晶体结构数据, 条件为步长( $2\theta$ ) $0.017^\circ$ , 停留时间 2 s, 采用 Fullprof 软件进行 Rietveld 结构精修. 采用 S-4700 型场发射扫描电子显微镜和 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜分别观察合成粉料的显微形貌和陶瓷样品的显微结构. 采用碘滴定法<sup>[3]</sup>测量陶瓷样品中 Ni 和 Co 离子的平均价态和非化学计量氧含量  $\delta$ .

采用阿基米德法测量陶瓷样品的表观密度, 结合 Rietveld 结构精修得到的理论密度计算出相对密度. 采用直流四探针法在空气中测量样品的总电导率, 测试温度范围为室温  $\sim 900^\circ\text{C}$ . 采用两端电子阻塞电极法<sup>[10]</sup>, 以  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.95}$  (CGO) 陶瓷片作为电子阻塞电极, 在 TH2818 型自动元件分析仪上测量交流阻抗谱(20 Hz  $\sim$  300 kHz), 升温速度为  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ , 测试温度范围为  $400 \sim 800^\circ\text{C}$ . 采用阻抗/增益相位图和分析软件 Zview 2.1 解析实测的交流阻抗谱, 得到样品的氧离子电导率.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$ 粉料的合成与表征

图 1 为  $900$  和  $950^\circ\text{C}$  热处理的  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$  合成粉料的 XRD 图谱. 由图 1 可见,  $900^\circ\text{C}$  时  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $y=0$ ),  $\text{La}_2\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{4+\delta}$  ( $y=0.05$ ) 和  $\text{La}_2\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$  ( $y=0.1$ ) 合成粉料形成了单一的  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  相,  $\text{La}_2\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_{4+\delta}$  ( $y=0.15$ ) 和  $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$  ( $y=0.2$ ) 合成粉料中  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  相已基本形成, 但还有少量未反应的钙钛矿相  $\text{La}(\text{Ni}, \text{Co})\text{O}_3$  和  $\text{La}_2\text{O}_3$ . 经  $950^\circ\text{C}$  热处理后,  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$  合成粉料中均形成单一的  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  相. 因此, 在本研究中,  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  及低 Co 含量  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $y=0.05$  和  $0.1$ ) 合成粉料的热处理温度为  $900^\circ\text{C}$ , 高 Co 含量  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $y=0.15$  和  $0.2$ ) 合成粉料的热处理则在  $950^\circ\text{C}$  下进行. 图 2 为  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$  合成粉料的颗粒形态. 可以看到, 合成粉料的颗粒细小均匀, 颗粒粒度大约为  $100\text{ nm}$ .

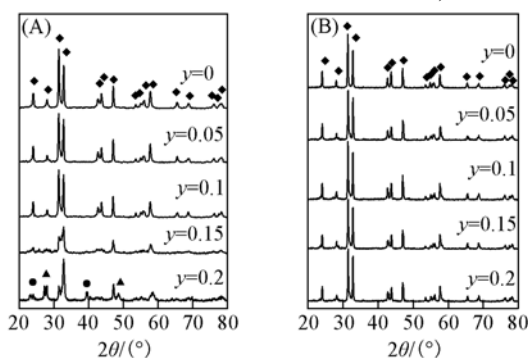


Fig. 1 XRD patterns of  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$  powders calcined at  $900^\circ\text{C}$  (A) and  $950^\circ\text{C}$  (B)

♦  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  phase; ●  $\text{La}(\text{Ni}, \text{Co})\text{O}_3$ ; ▲  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

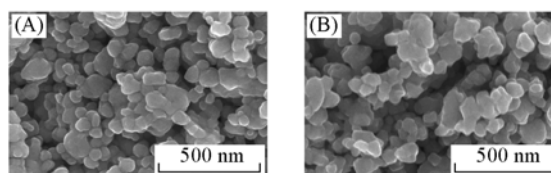


Fig. 2 FESEM micrographs of  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$  powders with  $y=0$  (A) and  $y=0.2$  (B)

### 2.2 $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$ 陶瓷的结构

图 3 为  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$  陶瓷的径向收缩率和相对密度. 在烧结温度相同的条件下, 随 Co 含量的增加, 陶瓷样品的径向收缩率由  $13.8\%$  ( $y=0$ ) 增

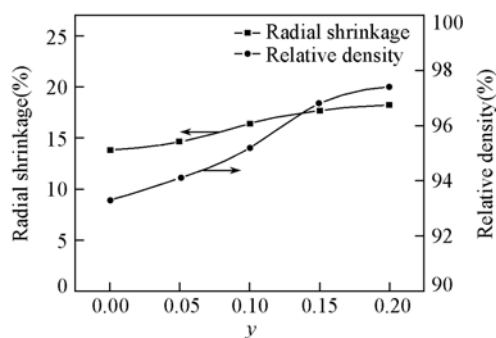


Fig. 3 Radial shrinkages and relative densities of  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$  ceramics

加到  $18.2\%$  ( $y=0.2$ ), 相对密度从  $93.3\%$  ( $y=0$ ) 提高到  $97.4\%$  ( $y=0.2$ ). 这表明, Co 离子取代有利于提高陶瓷样品的烧结性能. 图 4 为典型的  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$  陶瓷的显微结构. 可以看出,  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$  陶瓷中晶粒间结合比较紧密, 晶粒尺寸均为  $1\ \mu\text{m}$  左右.

物相分析结果表明,  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $y=0 \sim 0.2$ ) 陶瓷均为单相. 由 XRD 数据指标化发现,  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $y=0 \sim 0.2$ ) 均属于正交晶系的  $Fmmm$  空间群. 图 5 为  $\text{La}_2\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$  陶瓷的 Rietveld 拟合图谱. 其中, 点线表示实测 X 射线谱,

连续实线表示计算谱图, 底部连续实线表示实测与计算的差值曲线, 竖线表示空间群结构的布拉格位置. 可以看到, 实测 X 射线与计算谱图符合较好. 在其它组成陶瓷的 Rietveld 拟合图谱中也观察到类似的结果.  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$  晶体结构的 Rietveld 精修结果见表 1. 从结构修正因子 ( $R_p$ ,  $R_{wp}$  和  $\lambda^2$ ) 可以判断,  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$  的拟合结果是可信的. 随着 Co 离子含量的增加, 晶胞参数  $a$  和  $b$  增加,  $c$  减小, 晶胞体积略微减小. 在  $[\text{BO}_6]$  八面体中, Co 离子取代引起  $ab$  轴平面  $\text{Ni}/\text{Co}-\text{O}_1 \times (4)$  键键长增大,  $c$  轴方向  $\text{Ni}/\text{Co}-\text{O}_2 \times (2)$  键键长变短, 表明钙钛矿层沿  $c$  轴方向发生收缩. 另外,  $\text{Ni}/\text{Co}-\text{O}_2$  键与  $\text{Ni}/\text{Co}-\text{O}_1$  键的键长比降低, 说明  $[\text{BO}_6]$  八面体的对称性增强. 在岩盐层中, 沿  $c$  轴方向  $\text{La}-\text{O}_2 \times (1)$  键键长增加, 表明岩盐层层间距离增加.

表 2 为常温下  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$  陶瓷的非化学计量氧含量 ( $\delta$ ) 和 B 位金属离子的平均价态. 可以看到, 随着 Co 离子含量的增加, 陶瓷的非化学计量氧含量 ( $\delta$ ) 由 0.15 增加到 0.19, 表明 Co 离子取代使层状结构中岩盐层间的填隙氧含量增加. 此外, 随着 Co 离子含量的增加, 陶瓷中 B 位金属离子的平均价态由 2.31 升高到 2.38.

Table 1 Refined structure parameters of  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$  in  $Fm\bar{3}m$  space group

| Parameters                                                            | $y=0$      | $y=0.05$   | $y=0.1$    | $y=0.15$   | $y=0.2$    |
|-----------------------------------------------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| $a/\text{nm}$                                                         | 0.54612(6) | 0.54626(0) | 0.54644(3) | 0.54693(9) | 0.54703(3) |
| $b/\text{nm}$                                                         | 0.54584(0) | 0.54604(1) | 0.54616(7) | 0.54637(1) | 0.54665(3) |
| $c/\text{nm}$                                                         | 1.26714(9) | 1.26627(3) | 1.26502(9) | 1.26260(4) | 1.26081(7) |
| $V/\text{nm}^3$                                                       | 0.37773    | 0.37770    | 0.37755    | 0.37731    | 0.37703    |
| $c/a$                                                                 | 2.32030    | 2.31920    | 2.31500    | 2.30850    | 2.30480    |
| $d[\text{Ni}/\text{Co}-\text{O}_1(4)]/\text{nm}$                      | 1.9321(0)  | 1.9309(0)  | 1.9315(1)  | 1.9327(0)  | 1.9333(8)  |
| $d[\text{Ni}/\text{Co}-\text{O}_2(2)]/\text{nm}$                      | 2.1912(0)  | 2.1874(1)  | 2.1814(2)  | 2.1745(0)  | 2.1685(0)  |
| $d[\text{La}-\text{O}_1(4)]/\text{nm}$                                | 2.6125(9)  | 2.6063(9)  | 2.6021(1)  | 2.5982(8)  | 2.5937(0)  |
| $d[\text{La}-\text{O}_2(1)]/\text{nm}$                                | 2.3862(3)  | 2.3935(3)  | 2.4001(8)  | 2.4021(1)  | 2.4066(5)  |
| $d[\text{La}-\text{O}_2(2)]/\text{nm}$                                | 2.7682(2)  | 2.7660(2)  | 2.7671(4)  | 2.7695(5)  | 2.7702(5)  |
| $d[\text{La}-\text{O}_2(2)]/\text{nm}$                                | 2.7647(2)  | 2.7649(2)  | 2.7657(0)  | 2.7667(4)  | 2.7683(6)  |
| $d(\text{Ni}/\text{Co}-\text{O}_2):d(\text{Ni}/\text{Co}-\text{O}_1)$ | 1.1341     | 1.1328     | 1.1294     | 1.1251     | 1.1216     |
| $R_p(\%)$                                                             | 8.1        | 9.1        | 9.5        | 9.3        | 10.5       |
| $R_{wp}(\%)$                                                          | 10.1       | 12.2       | 12.1       | 11.4       | 13.8       |
| $\lambda^2$                                                           | 3.02       | 3.15       | 3.22       | 2.88       | 3.44       |

Table 2 Oxygen nonstoichiometry values ( $\delta$ ) and average valences of B site cations of  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$  ceramics at room temperature

| $y$                              | 0    | 0.05 | 0.1  | 0.15 | 0.2  |
|----------------------------------|------|------|------|------|------|
| $\delta$                         | 0.15 | 0.16 | 0.17 | 0.18 | 0.19 |
| Average valence of Ni/Co cations | 2.31 | 2.32 | 2.34 | 2.36 | 2.38 |

### 2.3 $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$ 陶瓷的混合导电性能

$\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$  陶瓷的总电导率 ( $\sigma$ ) 与温度的关系曲线见图 6.  $y=0$  时陶瓷样品的总电导率随测试温度的增加在  $450^\circ\text{C}$  附近出现最大值 ( $103 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), 这与前人的研究结果相一致<sup>[7]</sup>. 随着 Co 离子含量的增加, 总电导率的峰值温度逐渐向高温方向移动, 当  $y=0.2$  时已观察不到总电导率的峰值, 在整个测试温度范围内其总电导率均保持上升的趋势. 总体而言, 在测试温度相同时, 陶瓷样品在  $600^\circ\text{C}$  以下的总电导率随 Co 离子含量的增加而趋于降低. 图 7 为  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$  陶瓷的  $\ln(\sigma T)$ -

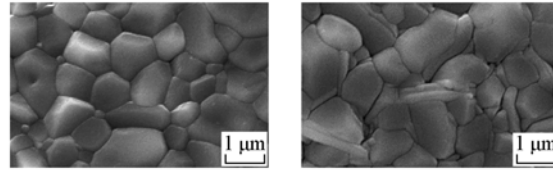


Fig. 4 SEM micrographs of  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$  ceramics with  $y=0$  (A) and  $y=0.2$  (B)

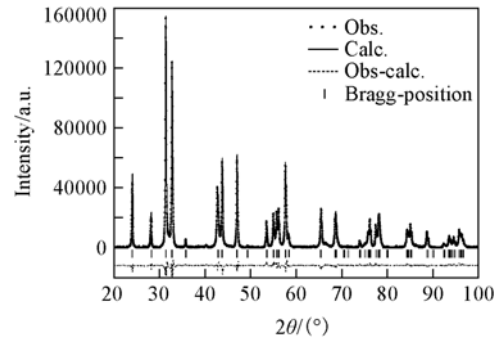


Fig. 5 Rietveld refinement profiles of ceramics  $\text{La}_2\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$  ceramic

Space group  $Fm\bar{3}m$ .

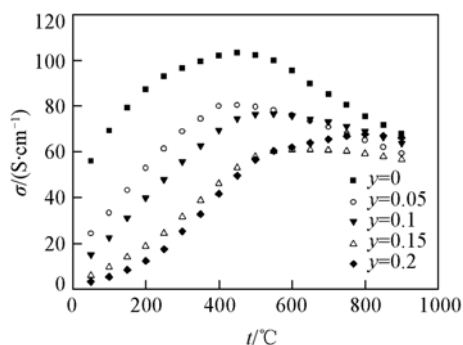


Fig. 6 Electrical conductivity ( $\sigma$ ) of  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$  ceramics as a function of temperature

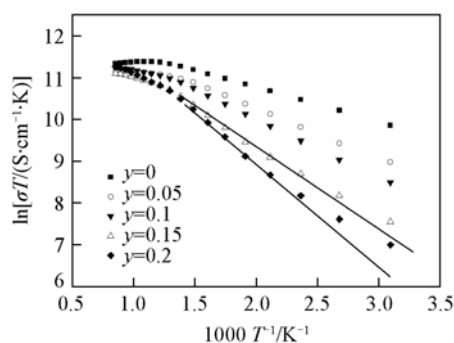


Fig. 7 Plots of  $\ln\sigma T$  versus  $1000/T$  for  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$  ceramics

$1000/T$  的关系曲线. 在低温段,  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  及低 Co 含量样品 ( $y = 0.05$  和  $0.1$ ) 的  $\ln(\sigma T)$  与  $1000/T$  的关系均近似为直线, 说明其导电行为符合小极化子导电机理, 满足 Arrhenius 关系式<sup>[11]</sup>:

$$\sigma = (C/T) \exp(E_a/KT)$$

式中,  $C$  为与载流子浓度等有关材料常数,  $T$  为绝对温度,  $E_a$  为导电活化能,  $K$  为 Boltzmann 常数. 随着温度的升高, 陶瓷样品的  $\ln(\sigma T)$ - $1000/T$  关系曲线在  $500^\circ\text{C}$  左右开始偏离原有的直线轨迹. 这主要是由于高温下间隙氧的逸出量增加, 使材料中载流子浓度降低<sup>[2]</sup>. 与之相比, 高 Co 含量样品 ( $y = 0.15$  和  $0.2$ ) 的  $\ln(\sigma T)$ - $1000/T$  关系曲线在较低温度下 ( $\leq 200^\circ\text{C}$ ) 明显偏离理想的直线轨迹, 而且这种偏离的程度随着温度的降低而增大, 这可归于  $\text{Co}^{3+}$  的歧化反应 ( $2\text{Co}^{3+} \rightleftharpoons \text{Co}^{4+} + \text{Co}^{2+}$ ) 的影响. 在高 Co/Fe 比例的  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  混合导体中也曾观察到类似的现象<sup>[12]</sup>. 由于  $\text{Co}^{3+}$  可以在室温附近发生歧化反应, 同时产生 n 型和 p 型载流子, 增加材料中载流子的浓度, 这使得较低温度下 Arrhenius 关系式中的  $C$  不是一个常数, 从而引起  $\ln(\sigma T)$  与  $1000/T$  关系曲线在一定程度上偏离理想的线性变化. 低 Co 含量样品中未观察到  $\text{Co}^{3+}$  歧化对总电导率的影响, 这可能是 Co 含量较低缘故.

图 8 为  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$  陶瓷的氧离子电导率 ( $\sigma_{\text{ion}}$ ) 与温度的关系曲线, 对应的  $\ln(\sigma_{\text{ion}} T)$ - $1000/T$  关系曲线见插图. 在相同测试温度下, 高 Co 含量样品的氧离子电导率较高. 在整个测试温度范围内, 氧离子电导率随温度升高而迅速升高, 在  $800^\circ\text{C}$  时氧离子电导率为  $4.0 \times 10^{-2} \sim 5.0 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

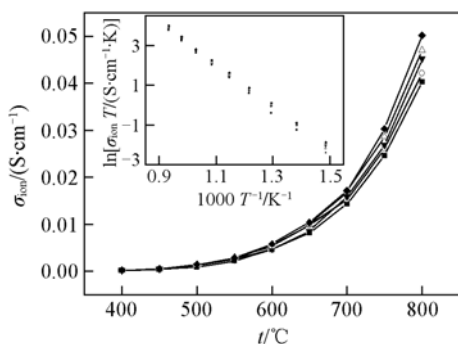


Fig. 8 Oxygen ionic conductivity ( $\sigma_{\text{ion}}$ ) of  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$  ceramics as a function of measuring temperature

■  $y = 0$ ; ○  $y = 0.05$ ; ▼  $y = 0.1$ ; △  $y = 0.15$ ; ◆  $y = 0.2$ .

对图 7 中低温段  $\ln(\sigma T)$ - $1000/T$  关系曲线进行直线拟合, 计算出小极化子导电活化能  $E_a$ , 由图 8 插图中  $\ln(\sigma_{\text{ion}} T)$ - $1000/T$  关系曲线拟合得氧离子导电活化能  $E_{\text{ion}}$ , 其结果见图 9. 可以看到, Co 的引入使陶瓷样品的小极化子导电活化能明显增加 (由  $6.9 \text{ kJ/mol}$  增大到  $16.5 \text{ kJ/mol}$ ), 氧离子导电活化能则随着 Co 离子含量的增加而趋于降低 (由  $91.9 \text{ kJ/mol}$  降低到  $86.3 \text{ kJ/mol}$ ).

$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  体系陶瓷的离子迁移率为  $10^{-4} \sim 10^{-2}$ <sup>[6]</sup>, 故图 6 和图 7 中陶瓷样品的总电导率主要反映电子电导的贡献. 在  $\text{A}_2\text{BO}_4$  (A 为稀土、碱土金属; B 为过渡金属) 型层状结构复合氧化物中, 电子传导主要源于钙钛矿层中的 B—O—B 电子输运行为, 与 B 位过渡金属离子的  $3d$  轨道与氧离子的  $2p$  轨

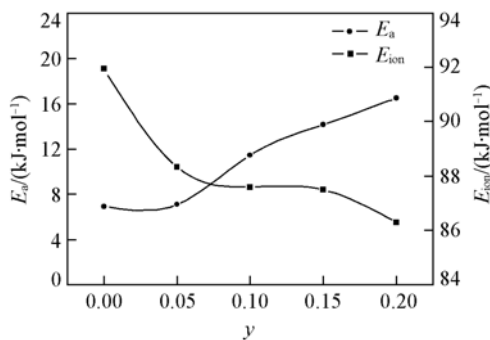


Fig. 9 Activation energies for small polaron hopping ( $E_a$ ) and oxygen ionic conduction ( $E_{\text{ion}}$ ) of  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$  ceramics as a function of composition

道之间的重叠程度有关<sup>[4]</sup>. 在  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$  中, Co 离子含量的增加使钙钛矿层中 Ni/Co—O<sub>1</sub> × (4) 键(对应 *ab* 平面)的键长增大, 相应地会降低 B 位 Ni/Co 离子的 3*d* 轨道与氧离子的 2*p* 轨道间的重叠程度, 不利于载流子的迁移, 这是导致总电导率降低和导电活化能增大的重要原因. 本文的研究结果还表明, Co 离子取代有利于改善  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  的氧离子导电性能, 这与下面两种因素有关: 一方面, Co 离子含量的增加使沿 *c* 轴方向 La—O<sub>2</sub> × (1) 键的键长增大, 表明盐岩层层间距离增大, 使填隙氧迁移的通道变宽, 有利于填隙氧的迁移; 另一方面, Co 离子取代增加岩盐层间的填隙氧离子含量. 陶瓷样品的氧离子导电性能随 Co 离子含量的增加而趋于提高, 这可以认为是上述二方面因素共同作用的结果. 由上述分析可知, Co 离子取代对  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  混合导电性能的影响与晶体结构参数的变化紧密相关.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] ZHENG Min-Zhang(郑敏章), LIU Xiao-Mei(刘晓梅), ZHU Cheng-Jun(朱成军), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2006, **27**(11): 2030—2033
- [ 2 ] Kharton V. V., Viskup A. P., Naumovich E. N., *et al.*. J. Mater. Chem. [J], 1999, **9**: 2623—2639
- [ 3 ] Boehm E., Bassat J. M., Steil M. C., *et al.*. Solid State Sciences[J], 2003, **5**: 973—981
- [ 4 ] Daroukh M. A., Vashook V. V., Ullmann H., *et al.*. Solid State Ionics[J], 2003, **158**: 141—150
- [ 5 ] Huang D. P., Xu Q., Zhang F., *et al.*. Proceedings of the 10th Asian Conference on Solid State Ionics[C], Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2006: 213—219
- [ 6 ] Kharton V. V., Yaremchenko A. A., Shaula A. L., *et al.*. J. Solid State Chem. [J], 2004, **177**: 26—37
- [ 7 ] Nishiyama S., Sakaguchi D., Hattori T.. Solid State Communications[J], 1995, **94**(4): 279—282
- [ 8 ] Kilner J. A., Shaw C. K. M.. Solid State Ionics[J], 2002, **154/155**: 523—527
- [ 9 ] Huang D. P., Xu Q., Zhang F., *et al.*. Mater. Lett. [J], 2006, **60**: 1892—1895
- [ 10 ] Chen C. C., Nasrallah M. M., Anderson H. U.. J. Electrochem. Soc. [J], 1995, **142**: 1491—1496
- [ 11 ] XU Qing(徐庆), HUANG Duan-Ping(黄端平), CHEN Wen(陈文), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2003, **24**(12): 2271—2274
- [ 12 ] Tai L. W., Nasrallah M. M., Anderson H. U., *et al.*. Solid State Ionics[J], 1995, **76**: 259—271

## Preparation, Structure and Properties of $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$ Layered Compounds

HUANG Duan-Ping, XU Qing\*, ZHANG Feng, CHEN Wen, LIU Han-Xing

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

**Abstract**  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $y=0-0.2$ ) fine powders were synthesized by a polyaminocarboxylate complex method, and the structure and mixed conducting properties of the resulting ceramics were investigated. X-ray diffraction Rietveld refinement results indicate that  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$  compositions have an orthorhombic structure with *Fmmm* space group. The substitution of partial  $\text{La}^{3+}$  with Co at the B-site caused an increase in the length of Ni/Co—O<sub>1</sub> bond in the *ab* plane and La/Sr—O<sub>2</sub> bond along *c* axis. Moreover, it was detected that the oxygen nonstoichiometry ( $\delta$ ) became larger with increasing Co content. The cobalt substitution resulted in a shift of the temperature for the electrical conductivity maximum to higher temperature direction and a decline of electrical conductivity together with a modification of oxygen ionic conducting properties. The effect of cobalt substitution on the mixed conducting properties of  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ceramic can be interpreted with respect to the variation in crystal structure parameters.

**Keywords**  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$ ; Polyaminocarboxylate complex method; Structure; Conductivity

(Ed.: M, G)