

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}\text{-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ 高温电导弛豫的研究

王严东^{1,2}, 吕 喆², 魏 波²

(1. 吉林化工学院 物理系, 吉林 132022; 2. 哈尔滨工业大学 物理系 凝聚态科学与技术研究中心, 哈尔滨 150080)

摘 要: 通过直流四端法研究了钙钛矿型混合导体 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) 和 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}\text{-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (LSCF-GDC) 复合材料的高温电学性质. 通过电导率测试得出单相 LSCF 和 LSCF-GDC 的小极化子导电活化能分别为 $E_{a1}=9.72\text{kJ/mol}$ 和 $E_{a2}=10.64\text{kJ/mol}$. 突然改变氧分压条件进行电导弛豫测试, 进而研究了二者的氧表面交换性质. 测定了温度范围在 $600\sim 800^\circ\text{C}$ 、氧分压在 $21\sim 34\text{kPa}$ 之间变化时两种样品的表面交换系数为 k_{chem} 为 $2.87\times 10^{-6}\sim 6.91\times 10^{-6}\text{cm/s}$. 讨论认为 GDC 对氧表面交换过程的催化作用与引入 GDC 对材料微结构的影响共同促进了复合材料中的氧输运过程. 根据两种样品氧表面交换系数和温度的关系估算了氧表面交换过程活化能.

关 键 词: 混合导体; 电导弛豫; 活化能; 表面交换系数

中图分类号: O671

文献标识码: A

High Temperature Electrical Relaxation Study of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}\text{-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ Composite

WANG Yan-Dong^{1,2}, LÜ Zhe², WEI Bo²

(1. Department of Physics, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132022, China; 2. Center for Condensed Matter Science and Technology, Department of Physics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China)

Abstract: High temperature electrical conductivity of perovskite-type mixed with ionic-electronic conductor $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}\text{-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (LSCF-GDC) composite material were studied by the DC four-terminal technique. The activation energies of pure LSCF and LSCF-GDC composite for small polaron conduction were $E_{a1}=9.72\text{kJ/mol}$ and $E_{a2}=10.64\text{kJ/mol}$, respectively. Through electrical conductivity relaxation method, *i.e.* a continuously resistance measurement during the sudden change oxygen under partial pressure and the surface exchange property of the two samples were also investigated. In the temperature range from 600°C to 800°C and the oxygen partial pressure range from 21kPa to 34kPa , the oxygen surface exchange coefficients (k_{chem}) were determined as $2.87\times 10^{-6}\sim 6.91\times 10^{-6}\text{cm/s}$. It is the catalysis effects of GDC on oxygen surface exchange process and the microstructure effect of introducing GDC that promoted the oxygen transport process of composite materials jointly. Based on the relationship of k_{chem} and temperature, the activation energies for surface exchange process was also estimated.

Key words: mixed conductor; electrical conductivity relaxation; activation energy; surface exchange coefficient

近些年来, 具有钙钛矿结构的电子-离子混合导体(MIEC)因其在高温时氧渗透率、电导率都较高而备受关注, 可以应用于固体氧化物燃料电池(SOFC)的阴极、氧传感器、氧分离膜等许多领

域^[1]. 常见的 MIEC 材料主要是具有钙钛矿结构的稀土-碱土-过渡金属复合氧化物, 其中 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF)系材料具有更加稳定、迅速的氧传输能力和较高的电子电导, 因此在透氧

收稿日期: 2009-07-21, 收到修改稿日期: 2009-10-16

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)(2007AA05Z139)

作者简介: 王严东(1972-), 男, 硕士, 讲师. E-mail: wangyandong1229@163.com

通讯联系人: 吕 喆, 教授. E-mail: lvzhe@hit.edu.cn

膜和中温 SOFC 阴极材料领域得到了应用并在一段时间中成为研究热点之一^[2].

在作为 SOFC 阴极材料时, 由于 LSCF 体系的热机械性能还不能和 SOFC 的电解质相匹配, 而且其高温电化学性能还有待提高, 所以人们在作为 SOFC 阴极材料的 LSCF 中加入 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC)、 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (SDC)、 $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$ (YSZ) 等电解质材料制成复合阴极或梯度复合阴极以提高性能^[3]. 值得注意的是, 无论是作为透氧膜还是作为 SOFC 阴极材料, 氧离子扩散系数和表面交换系数都是衡量材料性能重要的物理量. Wang 等^[4]用电导弛豫法研究了 LSCF 的输运性质, 给出了在低氧分压(1~2kPa)条件 LSCF 表面交换系数, Esquirol 等^[5]用二次离子质谱法测定了 LSCF-GDC 氧表面交换系数. 由于 LSCF 系应用于中温 SOFC 系统时是在大气的氧分压附近, 所以对 21kPa 氧分压附近氧离子表面交换系数的测量就显得极为重要.

根据 Dusastre 等^[6]的工作, GDC 和 LSCF 质量比为 3: 7 时其各方面性能为最佳. 因此对掺杂混合后的 LSCF 的高温电子电导和离子电导的测量对 SOFC 阴极材料研究更为重要. 本工作制备了 LSCF 和 LSCF-GDC 两种条状陶瓷试样, 在不同温度和氧分压变化条件下进行了电导率和电导弛豫测试, 即测量试样在不同温度条件下的电导率随时间、氧分压的变化关系, 然后根据测量结果的曲线拟合计算, 以获得 LSCF-GDC 复合材料和单相 LSCF 在不同温度下的氧表面交换系数、活化能、电子电导-温度的变化关系等.

1 电导弛豫测量的理论基础

由于 LSCF 等 MIEC 中存在多价态的过渡金属离子(Fe、Co 等), 在一定温度下突然改变氧化物所处环境的氧分压会造成过渡金属离子的变价, 同时氧化物中的氧(离子)含量也发生变化, 从而使氧化物的质量和电导率等发生改变. 对于条状样品长度远大于其宽度和厚度时其扩散近似于二维扩散, 此过程所遵循的 Fick 第二定律表达为

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) \quad (1)$$

式中 C 为氧的浓度, t 为扩散时间, D 为该温度下氧的扩散系数. 若条状样品宽度为 $2l_1$, 厚度为 $2l_2$, 代入恒定氧气浓度的边界条件, 则上述微分方程的解为^[4]:

$$f(t) = \frac{\sigma(t) - \sigma(0)}{\sigma(\infty) - \sigma(0)} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2C_1^2 \exp(-\alpha_{1m}^2 D_0 t / l_1^2)}{\alpha_{1m}^2 (\alpha_{1m}^2 + C_1^2 + C_1)} \cdot \frac{2C_2^2 \exp(-\alpha_{2n}^2 D_0 t / l_2^2)}{\alpha_{2n}^2 (\alpha_{2n}^2 + C_2^2 + C_2)} \quad (2)$$

式中 $\sigma(0)$ 、 $\sigma(t)$ 和 $\sigma(\infty)$ 分别对应为初态、 t 时刻和终态样品电导率, D_0 为氧扩散系数. 而 C_1 、 C_2 为待定系数, 其与 α_{1m} 和 α_{2n} 的关系为

$$C_1 = \frac{l_1}{L_d} = \alpha_{1m} \text{tg} \alpha_{1m} \quad C_2 = \frac{l_2}{L_d} = \alpha_{2n} \text{tg} \alpha_{2n} \quad (3)$$

上式中的 L_d 为氧扩散特征深度. 若样品宽度远大于厚度, 氧扩散特征深度 L_d 和样品厚度接近或大于样品厚度, 则氧的输运过程主要受表面交换限制, Fick 方程得到简化为一维, 其解^[7]:

$$f(t) = \frac{\sigma(t) - \sigma(0)}{\sigma(\infty) - \sigma(0)} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2C^2 \exp(-\alpha_n^2 D_0 t / l^2)}{\alpha_n^2 (\alpha_n^2 + C^2 + C)} \approx 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (4)$$

式中 τ 为样品电导弛豫数据经指数拟合而得到的时间常数, 其理论值为^[8]:

$$\tau = \frac{1 - V_V}{S_V k_{\text{chem}}} \quad (5)$$

其中 V_V 为样品体积分率、 S_V 为样品表面积与体积比值、 k_{chem} 为样品的氧表面交换系数. 所以, 通过对样品进行电导弛豫测试并对数据进行拟合处理, 可以得出相应的时间常数 τ 进而得到样品在不同温度下氧表面交换系数 k_{chem} .

2 样品的制备与测量

2.1 样品的制备

在电子分析天平上称取 3g GDC 和 7g LSCF 粉体(两种材料均购自山东颐通), 在玛瑙研钵内研磨 30 min 使其均匀混合后, 将混合粉体倒入长方形模具内, 在约 500MPa 压力下干压 70s 制成长方形片状坯体, 尺寸为 18mm×13mm×0.82mm. 然后按照上述方式制作同样规格的 LSCF 片状样品. 将制好的片状样品置于管式炉中烧结, 烧结气氛为空气, 在恒温 1100℃ 下烧结 6h, 自然冷却后取出后在金刚石切割机上将样品切割成长方形条状. 切割后两个样品规格分别为: LSCF 样品的电极间距 $L=6.30\text{mm}$ 、宽 $w=2.88\text{mm}$ 、厚度 $d=0.80\text{mm}$; LSCF-GDC 样品的电极间距 $L=4.17\text{mm}$ 、宽 $w=3.60\text{mm}$ 、厚度 $d=0.78\text{mm}$.

在条状样品上用 DAD-87 银导电胶(上海合成树脂研究所)粘接 4 根银丝作为电极引线, 利用四电极

法进行电导弛豫测量. 使用 JEOL JSM-6480 型扫描电子显微镜观测样品的形貌, 可以得到微结构的信息.

2.2 样品电导弛豫测量

将样品的四个电极的引线连接和 KEITHLEY 2400 数字源表正确连接后, 置于管式温控炉中, 把高纯氧气(O_2)和高纯氮气(N_2)分别通过质量流量控制器(北京七星华创, D07-7B/zm)进行流动配气, 然后通入石英玻璃管中, 调整 O_2/N_2 流量比例使其为 21: 79 接近空气, 开始测试升温过程的样品电阻, 实验装置如图 1. 当温控炉温度稳定在 600°C 、样品电阻值稳定后, 调整气体流量控制器突然改变氧分压同时用较快的采样速率测量样品的电阻, 以获得电导弛豫数据. 氧分压根据 O_2 和 N_2 的流量计算, 每次氧分压变化时要等待电阻数据稳定后再进行下一次变氧分压测量. 依次测量 650、700、750、800、 850°C 恒温条件下电导弛豫. 最后, 将 O_2/N_2 比例调至 21: 79, 测量温度下降过程中的样品电阻.

3 实验结果与讨论

3.1 LSCF 与 LSCF-GDC 电导率-温度关系的比较

图 2 为 LSCF 和 LSCF-GDC 样品高温电导率的 Arrhenius 图. 从图上可以看出, 两个样品的电导率均随温度升高先增大而后减小, 存在一个电导率的极大值. LSCF-GDC 的电导率仅为 LSCF 的 $1/3\sim 1/2$, 这是由于 GDC 以氧离子导电为主, 其离子电导率远低于 LSCF 的电导率(以电子导电为主), 因此 LSCF-GDC 中 GDC 颗粒对 LSCF 的电子导电具有明显的阻隔作用, 从而导致 LSCF-GDC 电导率低于 LSCF. 二者电导率出现极大值温度相同, 这说明在

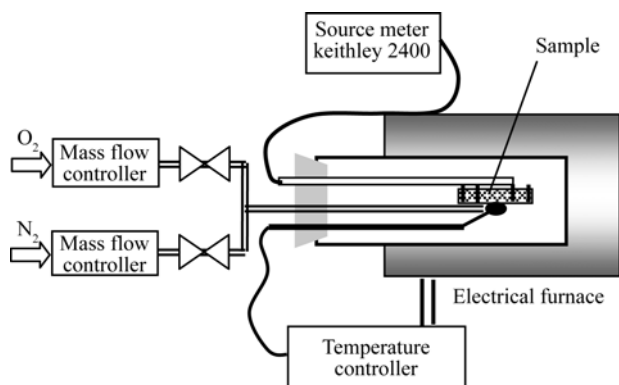


图 1 实验装置图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental set-up

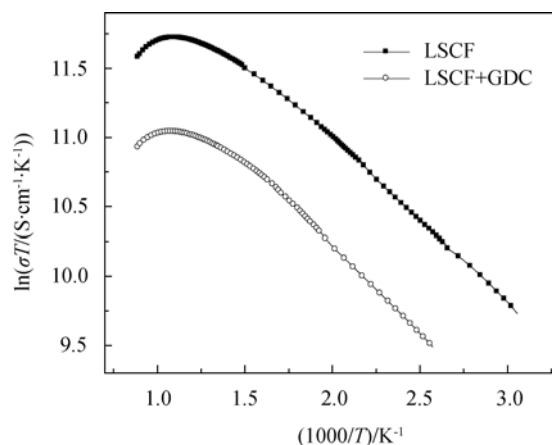


图 2 LSCF 和 LSCF-GDC 样品电导率的 Arrhenius 图

Fig. 2 Arrhenius plots for the conductivities of LSCF and LSCF-GDC samples

样品电子-离子混合导电过程中, GDC 相对于 LSCF 而言对样品整体电导率贡献很小, 因此加入 GDC 后样品电导率下降但峰值位置基本不变. 由于 LSCF 电导率在低温段为小极化子跳跃导电机制, 样品电导率随温度上升而增大. 小极化子跳跃导电机制的电导率与温度关系为^[9]:

$$\sigma = \frac{A}{T} \cdot \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (7)$$

其中 σ 为样品电导率、 T 为热力学温度、 k_B 为玻尔兹曼常数、 E_a 为小极化子跳跃所需活化能、 A 为指前因子, 与具体材料有关. 将(7)式整理得

$$\ln \sigma T = \ln A - \frac{E_a}{k_B} \cdot \frac{1}{T} \quad (8)$$

电导率 σ 和热力学温度 T 乘积的自然对数与 $1/T$ 成线性关系, 如图 2 所示. 把实验曲线的低温段作线性拟合, 得到的直线斜率与 k_B 之乘积即为样品的小极化子跳跃导电活化能. 对于图中直线部分测量可以得到单相 LSCF 电导活化能为 $E_{a1} = (9.72 \pm 0.02) \text{ kJ/mol}$, 这个数值与黄端平等^[10]人用 GNP 法制备样品得到活化能数值相近. 而对 LSCF-GDC 测量得到电导活化能为 $E_{a2} = (10.64 \pm 0.02) \text{ kJ/mol}$. 因此在加入 GDC 后, 混合材料电导活化能略有升高. 在高温段, 由于存在热激发引起的 Co^{3+} 离子电荷歧化、高温氧空位生成导致的离子补偿等行为导致电导率达到极大值后下降, 表现为金属型导电^[11].

3.2 样品在氧分压 21~34kPa 之间变化的电导弛豫研究

21~34kPa 的氧分压通过调整氧气和氮气比例实现, 氮气流量设定为 85 mL/min, 只需调节氧气

流量旋钮,使气体流量比例从 23:85 变化到 44:85. 以氧分压开始变化时为计时零点,电阻测量数据采集时间间隔为 1s,一直到样品电导率稳定 ($\Delta R/R<0.01\%$) 为止. 然后利用初始电导率和末态电导率的值对数据进行归一化:

$$f(t)=\frac{\sigma_{\infty}-\sigma_t}{\sigma_{\infty}-\sigma_0}$$

(9)

其中 $f(t)$ 为归一化函数,取值范围为 0~1; σ_0 为氧分压刚开始变化时样品电导率; σ_t 为电导弛豫测量过程中任意时刻 t 对应样品电导率(即电导率-时间的函数关系)、 σ_{∞} 为样品最终稳定后电导率的值. 图 3(a)、3(b)分别为 LSCF 和 LSCF-GDC 样品在 650℃ 下氧分压在 21 和 34kPa 之间进行突变时的电导弛豫曲线.

显然升氧分压要比降氧分压样品电导率趋于稳定的时间少. 而对比其他温度电导弛豫时间常数(如表 1),所有温度下两种样品都呈现氧分压上升时要比氧分压下降时时间常数要小的规律. 其原因可能是由于在氧分压上升时,氧气由外界经过样品表面进入晶格,由于外界氧气分子为自由态,分子之间相互作用很弱,其他氧气分子对吸附到样品表

表 1 不同温度下的时间常数 τ 、氧交换系数 k_{chem1}
Table 1 Time constant τ and surface exchange coefficients k_{chem1} at various temperatures

	T /°C	τ /s	k_{chem1}	τ /s	k_{chem2}
		21→34kPa	/($\times 10^{-6}$, cm \cdot s $^{-1}$)	34→21kPa	/($\times 10^{-6}$, cm \cdot s $^{-1}$)
LSCF	600	6.40	3.91	8.72	2.87
	650	6.12	4.08	8.02	3.12
	700	5.92	4.22	7.52	3.32
	750	5.81	4.30	7.38	3.39
	800	5.69	4.39	7.24	3.45
	850	5.61	4.46	7.12	3.51
LSCF-GDC	600	4.99	4.95	7.60	3.25
	650	4.51	5.47	7.46	3.31
	700	4.20	5.88	6.57	3.76
	750	4.16	5.93	6.30	3.92
	800	3.92	6.30	5.93	4.16
	850	3.57	6.91	5.41	4.56

面上随后进入晶格的氧没有作用力. 但是在降氧分压时为晶格氧进入大气,而晶格其他离子对欲脱离的氧离子有较强的吸引作用,使脱离比进入更困难,从而导致降氧分压的过程时间常数较大.

由表 1 还可以看出,温度上升时,电导弛豫时间明显缩短,这可以通过化学交换系数和温度的 Arrhenius 关系给予解释^[8]. 而加入 GDC 后样品电导弛豫时间变小,是因为氧离子能够通过 GDC 快速地扩散,并且 GDC 对氧的表面交换过程具有一定催化作用,加上 GDC 与 LSCF 混合带来微结构的有利变化,这些因素共同促进了 LSCF-GDC 复合材料中的氧输运过程,从而缩短了达到平衡状态所需时间^[4].

3.3 两种样品断面 SEM 形貌

LSCF 样品和断面 SEM 照片分别如图 4(a)(b)所示. 根据 SEM 照片,可以计算出样品 LSCF-GDC 的体积分数 V_V 为 0.74、LSCF 体积分数 V_V 为 0.73,与采用阿基米德法测得数据基本相同;通过对 SEM 照片空隙测量,估算出空隙尺寸约为 0.5 μm 左右. 可以计算出样品表面积与体积比值 S_V : LSCF-GDC 约为 $1.09\times 10^4\text{cm}^{-1}$ 、LSCF 约为 $1.04\times 10^4\text{cm}^{-1}$,两种样品结构各项参数相近.

3.4 温度为 650℃ 时 LSCF-GDC 表面化学交换系数和氧分压关系

保持恒温 650℃,改变不同氧分压,测量同一温度下不同氧分压下混合导体电导弛豫并计算出氧表面交换系数,得到 k_{chem} 与氧分压 P_{O_2} 的关系. 对

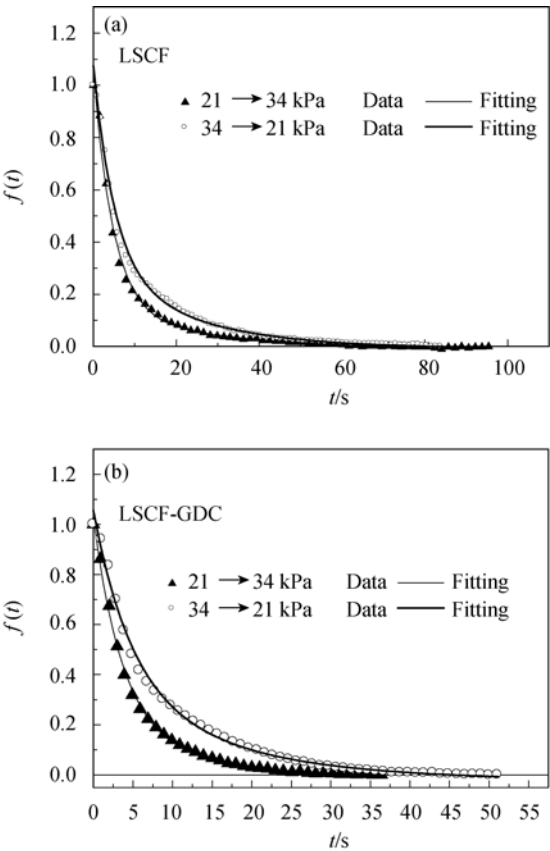


图 3 样品 LSCF(a)和 LSCF-GDC(b)在 650℃ 的电导弛豫曲线
Fig. 3 Electrical conductivity relaxation curves for LSCF (a) and LSCF-GDC (b) composite at 650℃

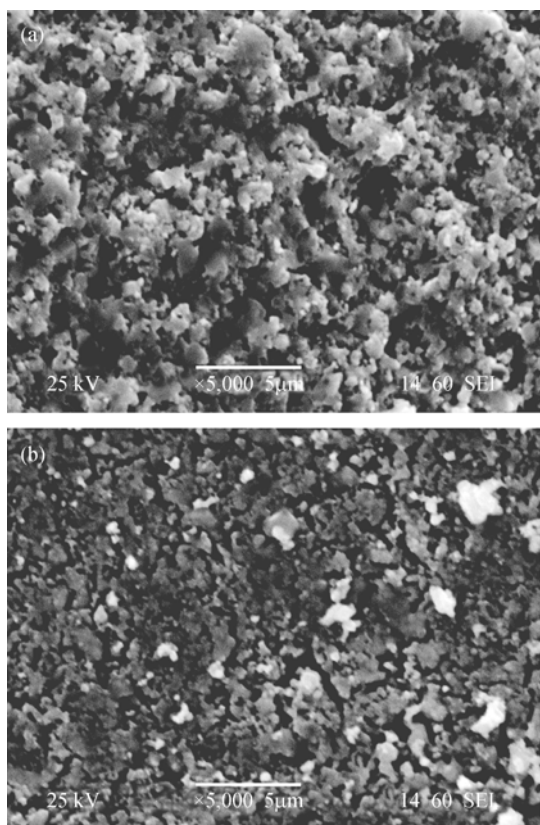


图4 样品 LSCF(a)和 LSCF-GDC(b)的断面微观形貌照片
Fig. 4 Cross-sectional micrographs of the LSCF (a) and LSCF-GDC (b) composite

氧分压与 k_{chem} 的值取自然对数后作为横纵坐标轴, 对数据进行线性拟合, 得到直线斜率为 0.34, 如图 5 所示. 可以看出, 随氧分压的增大, k_{chem} 也在增大, 这也是升氧分压要比降氧分压样品电导率的时间常数(τ)小的原因之一.

由 SEM 照片得到了样品体积分数 V_V 、表面积与体积比 S_V , 按照上面式(5)即可计算出不同温度下两种样品表面化学交换系数 k_{chem} , 如表 1 所示. 所得 LSCF-GDC 的 k_{chem} 数值与 Esquirol 等^[5]采用二次离子质谱法得到的 $k_{\text{chem}}=5.51 \times 10^{-6} \text{cm/s}(800^\circ\text{C})$ 对比发现数值接近.

3.5 两种样品表面化学交换系数和温度的关系

对于氧表面交换系数与温度之间的规律一般来说也呈 Arrhenius 关系^[8]:

$$k_{\text{chem}} = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (10)$$

如图 6 所示为表面化学交换系数的 Arrhenius 图, 从图上可以看出, 无论升氧分压还是降氧分压, 两种样品 $\ln k_{\text{chem}}$ 和 $1000/T$ 均具有较好线性.

对图 6 几条直线测出其斜率(LSCF 为 0.51 和 0.77, LSCF-GDC 为 1.18 和 1.35), 即可以计算出两种样品

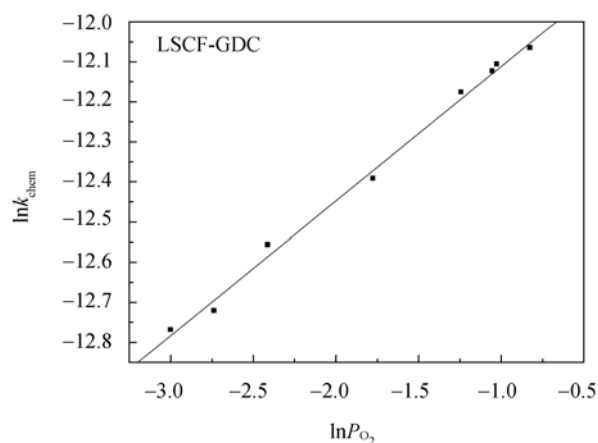


图5 LSCF-GDC 样品氧表面交换系数与氧分压关系
Fig. 5 Surface exchange coefficient of LSCF-GDC composite as a function of P_{O_2}

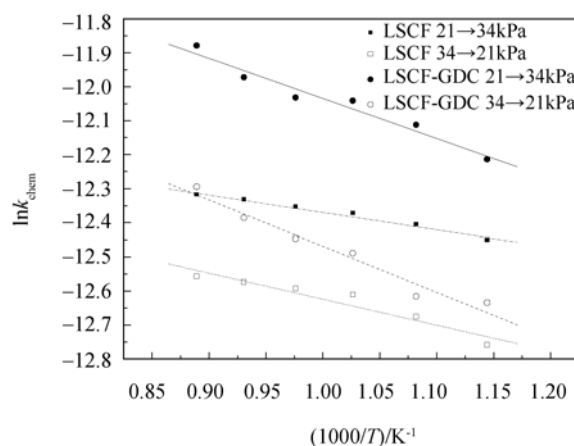


图6 样品表面交换系数的 Arrhenius 图
Fig. 6 Arrhenius plots of the surface exchange coefficients

在升、降氧分压时所对应氧表面交换过程所需活化能. 即升氧分压时 LSCF 约为 $E_{aL1}=(4.2 \pm 0.4) \text{kJ/mol}$ 、LSCF-GDC 约为 $E_{aGL1}=(9.8 \pm 0.6) \text{kJ/mol}$; 降氧分压时 LSCF 约为 $E_{aL2}=(6.4 \pm 0.8) \text{kJ/mol}$ 、LSCF-GDC 约为 $E_{aGL2}=(11.2 \pm 0.9) \text{kJ/mol}$. 可以看出, 加入 GDC 后, 氧表面交换过程活化能增加约一倍.

4 结论

采用电导弛豫方法研究了单相 LSCF 和 LSCF-GDC 复合材料两种材料的电学性能, 得到了两种材料在高温下的电导率和表面交换系数及其活化能等数据, 得出如下结论:

1) 添加 GDC 所得复合材料的导电仍以 LSCF 中的电子导电为主, 但其电导率低于单相 LSCF, 二者导电活化能接近.

2) 在对两种样品电导弛豫研究发现, 随温度

升高, 电导率达到平衡所需时间减小, 加入 GDC 后, 样品电导弛豫时间明显缩短.

3) 根据电导弛豫数据计算了两种样品在温度范围 600~800 °C 内, 表面化学交换系数 k_{chem} 处于 $2.87 \times 10^{-6} \sim 6.91 \times 10^{-6} \text{ cm/s}$ 之间.

4) 升氧分压过程氧表面交换过程的活化能较降氧分压过程低.

参考文献:

- [1] 张国光, 刘卫, 谢津桥, 等 (ZHANG Guo-Guang, *et al.*). $\text{SrFe}_{1.5-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ 混合导体的制备及氧化扩散研究. 硅酸盐学报 (Chinese Journal of Ceramic Society), 2000, **28**(1): 20–24.
- [2] 刘卫, 章占平, 夏长荣, 等 (LIU Wei, *et al.*). 多孔 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 的制备及表征. 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2000, **15**(5): 849–854.
- [3] 李艳, 吕喆, 王洪涛, 等 (LI Yan, *et al.*). 固体氧化物燃料电池梯度复合阴极材料的制备及性能研究. 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2007, **22**(5): 885–888.
- [4] Wang S, van der Heide P A W, Chavez C, *et al.* An electrical conductivity relaxation study of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics*, 2003, **156**(1/2): 201–208.
- [5] Esquirol A, Kilner J, Brandon N. Oxygen transport in $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{O}_{2-x}$ composite cathode for IT-SOFCs. *Solid State Ionics*, 2004, **175**(1/2): 63–67.
- [6] Dusastre V, Kilner J A. Optimisation of composite cathodes for intermediate temperature SOFC applications. *Solid State Ionics*, 1999, **126**(1/2): 163–174.
- [7] Bucher E, Jantscher W, Benisek A, *et al.* Transport properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics*, 2001, **141–142**: 375–380.
- [8] Ganeshanathan R, Virkar A V. Measurement of surface exchange coefficient on porous $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ samples by conductivity relaxation. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, **152**(8): A1620–A1628.
- [9] Kostogloudis G C, Ftikos C. Properties of A-site-deficient $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -based perovskite oxides. *Solid State Ionics*, 1999, **126**(1/2): 143–151.
- [10] 黄端平, 徐庆, 陈文, 等 (HUANG Duan-Ping, *et al.*). $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 的混合导电性研究. 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20**(1): 133–138.
- [11] Tai L W, Nasrallah M M, Anderson H U, *et al.* Structure and electrical properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. *Solid State Ionics*, 1995, **76**(3/4): 259–271.