

# $\text{La}_2\text{BO}_4(\text{B}:\text{B 位元素})$ 系列混合导体掺杂成份优化规律研究

任玉梅, 陈 宁, 赵海雷, 王丽君, 李福桑

(北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

**摘 要:** 基于材料基因组计划(MGI)研究方式, 利用密度泛函理论(DFT)的第一性原理的总能量计算方法, 以  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  型  $\text{La}_2\text{BO}_4(\text{B}:\text{B 位元素})$  相关的几种相结构为计算模型, 针对 4~6 周期 48 种 B 位金属元素替换, 进行几何优化的总能量计算, 得到这些相关虚拟相结构的结合能随元素的变化规律。通过层状相  $\text{La}_2\text{BO}_4$  与立方相  $\text{LaBO}_3$  的比较, 着重讨论了一些重要 B 位元素(Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Se)对稳定  $\text{La}_2\text{BO}_4$  复合氧化物相稳定性的影响作用和趋势。结合相关的实验数据, 进一步讨论了掺杂 B 位元素的优化稳定区域。本定量分析方法为此类材料的合成和成份优化设计提供了一种行之有效的分析方法。

**关 键 词:** 第一性原理; 结合能; 材料优化设计; 材料基因组计划

中图分类号: TG174 文献标识码: A

## Theoretical Research on Optimization Dopant Regulation of $\text{La}_2\text{BO}_4(\text{B}:\text{B-site Element})$ Series Mixed Conductor Materials

REN Yu-Mei, CHEN Ning, ZHAO Hai-Lei, WANG Li-Jun, LI Fu-Sen

(School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Following the current MGI (Material Genome Interactive) movement and based on the first-principles Density Functional Theory(DFT) calculation method, the  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  type  $\text{La}_2\text{BO}_4$  as well as some other related virtual phases were calculated with B-site elements changed from the 4th to 6th periods. The total energy of these related virtual phases was obtained by geometry optimization task. By comparing the binding energy of virtual phases between the layered  $\text{La}_2\text{BO}_4$  and the cubic  $\text{LaBO}_3$ , the influence of several important B-site elements (Fe, Co, Ni, Cu, Zn and Se) on structure stability of  $\text{La}_2\text{BO}_4$  compounds was discussed. The results show that Cu is beneficial to the stability of  $\text{La}_2\text{BO}_4$  phase, but not for Co, Ni and Fe elements in their synthesis process, and Fe was even trended to decompose to binary oxides. According to sufficient experimental data, the optimized stable area of B-doped elements was found. This results is helpful for studying the B-doped ingredient optimization of synthesis for solid oxide fuel cells materials.

**Key words:** first-principles; binding energy; optimized design of materials; MGI

自 1999 年以后, Kharton 和 Skinner 等<sup>[1-2]</sup>相继报道  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  具有电子-离子混合导电性能以来, 具有二维导电性的层状类钙钛矿结构  $\text{A}_2\text{BO}_{4+\delta}$  复合氧

化物迅速成为中温固体燃料电池(SOFC)阴极材料的研究热点。与传统的  $\text{ABO}_3$  钙钛矿型氧化物相比,  $\text{A}_2\text{BO}_{4+\delta}$  复合氧化物阴极材料具有适宜的氧表面交

收稿日期: 2012-09-18; 收到修改稿日期: 2012-12-27

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(2012CB215405)

National Key Basic Research and Development Program of China (2012CB215405)

作者简介: 任玉梅(1986-), 女, 硕士. E-mail: ren\_yu\_mei@163.com

通讯作者: 陈 宁, 副教授. E-mail: nchen@sina.com

换系数和氧离子迁移性,能较好地与 CGO(钐掺杂的氧化铈)、LSGM(锶镁掺杂的镓酸镧)等中温 SOFC 电解质材料相匹配,是很有潜力的中温 SOFC 新型阴极材料<sup>[3]</sup>。由于  $A_2BO_{4+\delta}$  复合氧化物中存在间隙氧,它们具有较大的可动性,在氧渗透过程中可作为迁移离子,例如,张华等<sup>[4]</sup>研发的  $La_2NiO_{4+\delta}$  透氧膜厚度为 1 mm 时在 650℃ 下的透氧量可达到  $2.87 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{S} \cdot \text{cm})$ ,与同条件下钙钛矿型  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  透氧膜相比,透氧量高约一个数量级。所以,从透氧性角度讲,  $A_2BO_{4+\delta}$  复合氧化物是很有潜力的透氧材料。此外,研究还表明用不同价态的离子调变 A 位也可以达到控制 B 位过渡金属离子的价态和氧化物的非化学计量氧量的目的<sup>[5]</sup>。

迄今为止,大多数材料的合成以及掺杂改性还是以传统的半径键价理论为基础并通过大量实验筛选得到的。由于受制于实验条件和制备工艺,实验数据复杂分散,难于归纳分析得到掺杂成份的优化规律,主要原因是缺乏一种定量分析替换元素对材料结构稳定性的理论方法。

本工作基于目前热门的材料基因组计划(Material Genome Initiative, MGI)的基本研究方式,首先通过比较第一性原理计算方法得到的结合能,以能量最低原则为标准,重点分析在合成过程中可能存在的几种主要相结构的稳定性差异,再结合相应实验数据进行筛选,对类钙钛矿型  $La_2BO_4$  复合氧化物稳定性和成份优化范围做了一个系统的研究,得到一些有价值的理论结果。

## 1 研究方法

MGI 是目前最热门的材料研究思路<sup>[6-7]</sup>,旨在大大缩短新材料从实验室孵化直至最后进入市场销售所需的时间和成本,在材料设计过程中,依托大量的理论计算数值和实验数据筛选,再结合实验验证整合分析,增强整个过程的连续一致性,加速新材料产业化,但目前还未有一种完全统一的模式。本研究的具体方法是,采用第一性原理进行总能量计算,得到相关虚拟相的结合能,通过比较结合能来分析不同相的稳定性差异,并结合实验数据进一步筛选,最终达到定量优化掺杂成份的目的。

表 1 和表 2 分别列出了兼具电子和氧离子混合传导特性的类钙钛矿型  $La_2BO_4$  复合氧化物燃料电池阴极材料和透氧膜材料具有代表性的体系。

本研究适合分析以复合氧化物为主的陶瓷材料,主要原因在于:陶瓷材料主要组织是以较大范围的周期性晶相为主,且晶体中的键价种类较多,可同时包含(最主要的)离子键,小部分的共价键(以 O 的 p 轨道与过渡金属的 d 轨道的杂化作用为主构成),以及少量的金属键(自由电子状态的电子),微小晶体结构的扭曲或错位都会导致这些键价比例的改变,结合能也随之发生变化,导致结构经常性地变换。只有通过精确的能量计算结果才能更好地确认相关相的稳定性,这是该类材料合成研究的关键问题和主要矛盾。

表 1 主要  $La_2BO_4$  型相关燃料电池阴极材料体系及导电性能总结

Table 1 Main  $La_2BO_4$  type cathode material system of fuel cells and summary of electrical properties

Serial number	Material	B-site element	Conductivity( $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) /Temperature( $^{\circ}\text{C}$ )	References
1	$La_2Ni_{0.9}Cu_{0.1}O_{4+\delta}$	Ni, Cu	87/580	[8]
2	$La_2NiO_{4+\delta}$	Ni	(76-95)/(600-800)	[9]
3	$La_2Ni_{0.9}Co_{0.1}O_{4+\delta}$	Ni, Co	54.9/600	[10]
4	$La_2Ni_{0.6}Cu_{0.4}O_{4+\delta}$	Ni, Cu	87/750	[11]
5	$La_2Ni_{0.8}Co_{0.2}O_{4+\delta}$	Ni, Co	72/700	[12]
6	$La_2Ni_{0.75}Cu_{0.25}O_{4+\delta}$	Ni, Cu	50/700	[13]
7	$La_2Ni_{0.98}Fe_{0.02}O_{4+\delta}$	Ni, Fe	46.4/700	[14]
8	$La_2Ni_{0.88}Fe_{0.02}Cu_{0.1}O_{4+\delta}$	Ni, Fe, Cu	43/700	[14]
9	$La_2Ni_{0.5}Cu_{0.5}O_{4+\delta}$	Ni, Cu	40/700	[13]
10	$La_2Ni_{0.25}Cu_{0.75}O_{4+\delta}$	Ni, Cu	25/700	[13]
11	$La_2Ni_{0.8}Cu_{0.2}O_{4+\delta}$	Ni, Cu	(20±0.9)/700	[15]
12	$La_2CuO_4$	Cu	18/700	[16]
13	$La_2Cu_{0.98}Co_{0.02}O_{4+\delta}$	Cu, Co	14.7/700	[14]
14	$La_2Cu_{0.7}Co_{0.3}O_{4+\delta}$	Cu, Co	5.6/700	[14]
15	$La_2Ni_{0.5}Co_{0.5}O_{4+\delta}$	Ni, Co	—	[17]
16	$La_2Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_{4+\delta}$	Ni, Fe	—	[18]
17	$La_2Ni_{0.9}Fe_{0.1}O_{4+\delta}$	Ni, Fe	—	[19]

表 2 主要  $\text{La}_2\text{BO}_4$  型相关透氧材料体系及其透氧性能总结  
Table 2 Main  $\text{La}_2\text{BO}_4$  type hypoxic material system and summary of oxygen permeation performance

Serial number	Material	B-site element	Oxygen permeation ( $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ )/Temperature( $^{\circ}\text{C}$ )	References
1	$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	Ni	$2.87\times10^{-8}/650$	[3]
2	$\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$	Ni, Fe	$>1.0\times10^{-6}/750$	[20]
3	$\text{La}_2\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_{4+\delta}$	Cu, Ni	$2\times10^{-9}/700$	[18]
4	$\text{La}_2\text{Cu}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_{4+\delta}$	Cu, Co	$2.5\times10^{-8}/700$	[14]
5	$\text{La}_2\text{Ni}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{4+\delta}$	Ni, Fe	$1.74\times10^{-8}/700$	[14]
6	$\text{La}_2\text{Cu}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_{4+\delta}$	Cu, Co	$1.27\times10^{-8}/700$	[14]
7	$\text{La}_2\text{Cu}_{0.70}\text{Co}_{0.30}\text{O}_{4+\delta}$	Cu, Co	$8.159\times10^{-8}/850$	[14]
8	$\text{La}_2\text{Cu}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$	Cu, Ni	$1.48\times10^{-9}/700$	[18]
9	$\text{La}_2\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$	Ni, Co	$1.38\times10^{-9}/700$	[12]
10	$\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$	Ni, Co	$1.38\times10^{-9}/700$	[12]
11	$\text{La}_2\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$	Ni, Fe	$(1.6\pm0.1)\times10^{-7}/900$	[21]
12	$\text{La}_2\text{Ni}_{0.88}\text{Fe}_{0.02}\text{Cu}_{0.10}\text{O}_{4+\delta}$	Ni, Fe, Cu	$1.331\times10^{-7}/900$	[14]
13	$\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$	Ni, Cu	$8.965\times10^{-8}/900$	[22]
14	$\text{La}_2\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{4+\delta}$	Cu, Ni	—	[18]

对于金属材料, 本研究并不是很适合, 这是因为金属材料是由单一的金属键构成, 金属键没有方向性和饱和性, 各层原子间发生相对滑动后仍可保持相互作用, 因此金属合金容易产生位错和层错, 形成非晶合金, 甚至准晶。因此, 对于金属材料, 其稳定性的主要影响因素为外界因素, 跨尺度结构的能量, 以及它们周边条件(应力、冷却)的影响和变化比较重要, 稳定性的比较不能只考虑晶体局部范围内。对于有机高分子材料, 主要由非周期性的大分子链构成, 虽然也是以 C-C 为主的共价键, 并包含一定离子键和金属键, 但大分子之间键价关系复杂很难精确确定, 无法通过结构的能量对稳定性进行评估。因此, 对于上述两类材料, 判断稳定性的解决方法不能以相关结合能比较为主, 还应考虑外界大环境的影响。

总之, 鉴于功能陶瓷具有晶相为主的特点, 并基于第一性原理 DFT 计算方法得到的总能量结果极其精确, 有着半经验方法不可比拟的优势, 因此, 通过第一性原理的结合能比较来分析稳定性的方法是研究复合氧化物体系合成稳定性的有力手段。事实也证明这种方法是比较正确的<sup>[23]</sup>。当然, 熵和缺陷等因素的影响, 也将进一步讨论。

针对  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  型  $\text{A}_2\text{BO}_4$  复合氧化物体系的结构特点和合成环境, 本研究具体选择了层状类钙钛矿  $\text{A}_2\text{BO}_4$  结构、钙钛矿型  $\text{ABO}_3$  结构、无限层  $\text{ABO}_2$  结构以及相关的  $\text{ABO}_4$  型结构的 5 种计算模型作为比较对象, 如图 1 所示, 其中 A 位为纯 La 元素占据, B 位研究了 IV~VI 周期的所有五十多种金属和类金

属元素。对不同 B 位元素替换后的以上 5 种相结构模型, 通过几何优化模式的电子结构计算, 得到相关体系虚拟相的结合能, 通过比较这些结合能讨论相关体系的稳定性, 最后再利用文献的相关实验参数筛选得到 B 位掺杂成份的优化规律和范围, 并进一步讨论了电导率和透氧性的变化规律。

为了分析这些相的稳定性, 本工作计算了相关相的结合能和生成能, 其中结合能( $E_b$ )=[完整晶格能量-单个原子能量×原子个数]; 生成能( $E_f$ )=结合能-构成其二元氧化物结合能的总和, 前者体现结构的稳定性,  $E_b$  越大, 结构越稳定, 后者则反映出整个合成反应驱动力的大小,  $E_f$  越大, 合成就越容易。

本研究的第一原理总能量计算程序采用了 Accelrys 公司的 Materials Studio 材料分析软件中的 CASTEP 模块, 它是基于密度泛函理论, 通过总能量平面波赝势方法, 将粒子势用赝势替代、电子波函数用平面波基组展开, 电子-电子相互作用的交换关联势采用广义梯度近似的 PBE 泛函形式。分别用不同 B 位元素替换后进行几何优化计算, 得到相关 B 位元素的虚拟相的结合能。几何优化计算

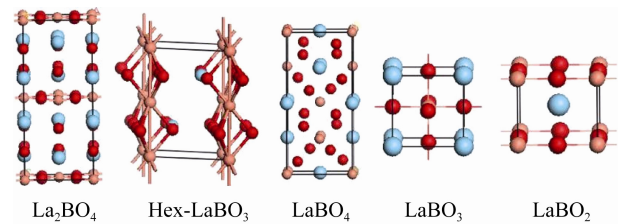


图 1 层状类钙钛矿结构相关相的计算模型  
Fig. 1 Calculation models of related layered perovskite-like, perovskite, infinite layered, and salt phases

(BFGS)中, 计算模型均以最小单胞为计算标准, 平面波基组的截断动能为 340 eV, 收敛精确度约为  $1.0 \times 10^{-5}$  eV/atom, 优化过程最终原子位移小于 0.03 nm, 应力小于 0.5 GPa。IV~VI 周期元素的  $U$  势分别取 3.5、2.5 和 1.5 eV, 赝势均采用 Ultrasoft, K 点网格为  $4 \times 4 \times 4$  选项。

## 2 结果与讨论

对于任何实际问题, 体系稳定性都是非常关键的。不论是作为燃料电池的阴极材料还是作为透氧材料, 结构相存在是先决条件, 其次才是考虑具有一定的电子导电性、良好的透氧率(离子导电性)及适宜的热膨胀系数。为了便于比较各个体系的相应虚拟相的稳定性, 以  $\text{La}_2\text{BO}_4$  为标准, 其他体系通过加减相应化学计量配比的  $\text{O}_2$  和  $\text{La}_2\text{O}_3$  结合能进行平衡配比。其中  $\text{O}_2$  和  $\text{La}_2\text{O}_3$  的结合能采用相同的计算参数和方法计算得到的数值, 分别为 10.06 和 35.68 eV。将所有 B 位替换后计算所得到的相应相的结合能, 再考虑到前面所述的相关化学计量, 配比平衡后进行比较, 如图 2 所示。

从图 2 可以看出, 与  $\text{La}_2\text{BO}_4$  主相竞争的主要是立方相的  $\text{LaBO}_3$  结构, 这与 B 位元素的键价数以  $2^+ \sim 3^+$  价为主密切相关, 更高价的 B 位元素主要倾向于以  $\text{LaBO}_4$  相存在,  $1^+ \sim 2^+$  价的低价元素却倾向于维持原来的二元氧化物形式不变。

为了能更直观地对比纯 B 位元素替换后体系的稳定性, 进一步讨论  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  型复合氧化物相关的合成问题, 以纯 B 位元素的  $\text{La}_2\text{BO}_4$  与  $\text{LaBO}_3$  的结合能差为纵坐标, 以  $\text{La}_2\text{BO}_4$  反应能为横坐标, 得到了

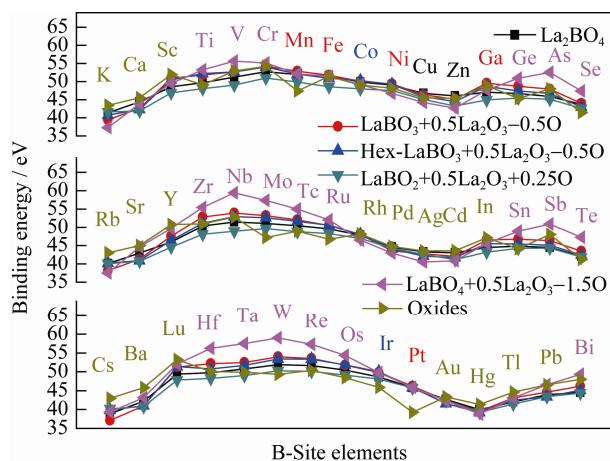


图 2 A 位为 La 时, 不同 B 位元素替换后的几种结构相应的纯虚拟相结合能比较( $\text{La}_2\text{BO}_4$  配比为标准比较)

Fig. 2 The comparison of corresponding pure virtual phase (group)'s binding energy with B-site element changed (La for A-site element,  $\text{La}_2\text{BO}_4$  stoichiometric ratio for criterion)

纯 B 位元素  $\text{La}_2\text{BO}_4$  相合成趋势图, 如图 3 所示。为了能直接对比必须进行相关的化学平衡配比,  $\text{LaBO}_3$  相要加上 0.5 个  $\text{La}_2\text{O}_3$  和减去 0.5 个  $\text{O}_2$  的结合能。图 3 中显示有三个主要相区, 分别对应不稳定相区、 $\text{LaBO}_3$  稳定相区和  $\text{La}_2\text{BO}_4$  稳定相区, 分别意味着当 B 位元素被不同元素完全替换后倾向于形成的相应三类结构的趋势。这里我们之所以重点探讨  $\text{La}_2\text{BO}_4$  与  $\text{LaBO}_3$  结合能差值及相应生成能, 主要原因有以下两点: 其一, 目前燃料电池的阴极材料和透氧材料晶体结构主要是钙钛矿型和类钙钛矿型, 二者有着密切关系; 其次, 从合成角度出发, 结构的生成能必须是正值, 而且值越大则合成就更容易些。

从图 3 中可以清楚地看到,  $1^+ \sim 2^+$  价的低价元素替换后均趋向于生成不稳定相(黑色区域, 也就是趋向生成稳定的二元氧化物相), 更高价的 B 位元素主要倾向于以  $\text{LaBO}_4$  相(蓝色区域)存在, 只有  $2^+ \sim 3^+$  价元素替换后趋向生成稳定的相, 但主要以钙钛矿型为主, 只有 Ni、Cu、Co、Fe、Se 和 Zn 等少数几个 B 位元素(在红色区域中或附近)完全替换后生成或趋于生成  $\text{La}_2\text{BO}_4$  稳定相, 这与实际情况基本相符, 只有后面两个元素(Se 和 Zn)还没有系统研究过。单从对稳定相稳定性有利的几个重要元素来看, Cu 比例增加有利于  $\text{La}_2\text{BO}_4$  相稳定, 而 Co 和 Ni 比例的增加不利于  $\text{La}_2\text{BO}_4$  相稳定, Fe 的加入也不利于稳定, 同时对反应合成过程也无促进作用, 更容易分解为二元氧化物。此外, 也可以认为, 还有一些如 Ru、Rh、Pd、Cd、Se、Mn、Ag、Pt、Au 等金属元素(靠近红色区域附近)也只能作为少量掺杂的 B 位元素选择, 并且多数为贵金属, 成本较高, 需综合考虑各方面因素而定。

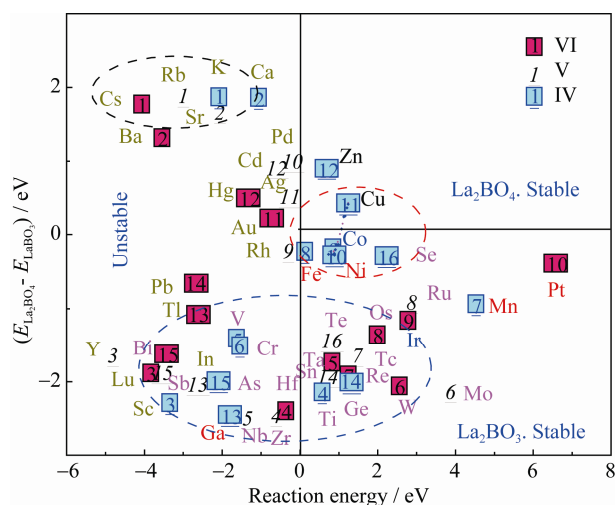


图 3 纯 B 位元素  $\text{La}_2\text{BO}_4$  虚拟相的合成趋势图

Fig. 3 Synthetic trend figure of  $\text{La}_2\text{BO}_4$  virtual phase with pure B-site element



图 3 实际代表了不同的 B 位元素倾向合成的不同稳定相的方向和趋势特征。虽然  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  处在  $\text{LaBO}_3$  稳定相区, 但并不意味着只能生成  $\text{LaBO}_3$  相, 主要有以下原因: 1) 由于只是计算了 0 K 时的结合能的差异, 从热力学上讲, 两相的熵(S)差随着温度的升高会明显增大, 显著影响相的稳定性,  $\text{La}_2\text{BO}_4$  稳定相区稳定存在的材料为单相, 而  $\text{LaBO}_3$  稳定相区的则为复相, 上面熵一般要大于下面, 可导致边界线往下移动; 2) 可能与该材料的合成气氛条件有密切关系,  $\text{La}_2\text{BO}_4$  复合氧化物材料多为高温烧结, 在氧分压较低时易发生如下反应,  $\text{ABO}_3 \rightarrow \text{A}_2\text{BO}_4 + \text{BO} + 0.5\text{O}_2$ ; 3) 不排除室温下  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  是亚稳相而  $\text{LaNiO}_3$  钙钛矿立方相为稳定相的可能性, 只是温度太低无法短时间内发生相变。

另外,  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  型  $\text{La}_2\text{BO}_4$  复合氧化物材料实际多为非化学计量  $\text{La}_2\text{BO}_{4+\delta}$  型, 因为  $\text{La}_2\text{BO}_{4+\delta}$  相比  $\text{LaBO}_3$  结合能稍大些, 其结构更适合 O 缺陷存在, 也就是说, 为了保持结构的稳定性倾向于在两层 La-O 层之间引入填隙氧离子, 这点比  $\text{LaBO}_3$  情况好很多。在  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  晶胞内加入一个间隙氧原子, 我们通过定量计算验证了这一点。

由于这里的理论计算均是纯 B 位元素替换的情况, 为了能够与实际实验体系对比, 下面继续讨论复合掺杂的情况。实际合成的材料往往是几种元素共 B 位掺杂来改性, 也需要确定这些体系的稳定性(即在图 3 中的位置)。在此简单假设多相混合掺杂时各相之间是完全共溶的, 结合能和生成能都可以进行简单线性叠加, 这样就可以按掺杂元素成分比例取加权平均, 确定任意一个多元共掺混合(B 位)虚拟相在相应优势图中的准确位置, 从而分析混合体系合成相的稳定性。按照以上估算方法, 图 4 标出了目前 B 位多元共掺杂类钙钛矿型  $\text{La}_2\text{BO}_4$  复合氧化物燃料电池阴极材料和透氧材料(表 1 和表 2)在合成优势图中的位置。这个实验点分布的区域就是一个这类材料的成份优化区域, 根据相图中的杠杆规则和三角形规则, 任何新的元素或配比只要落在这个区域附近就有可能是比较稳定的, 是实际可用的  $\text{La}_2\text{BO}_4$  复合氧化物结构相。

从实验数据筛选出的规律看, 紧靠图 4 红色区域下方的材料透氧和导电性能相对比较好, 这主要是因为相对靠下的区域, B-O 键的平均强度比较弱, O 空位更容易迁移, 但靠近 Co 元素的区域受 Co 替换的影响, 电子导电性差(计算得到的能带能隙也明显偏大), 而离子导电性具有明显的优势。事物总是具有双向性, Fe 替换后虽然计算得到的能带宽度

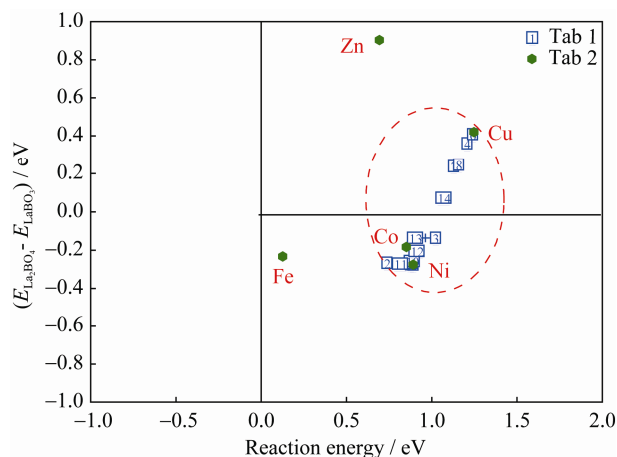


图 4 根据实验数据(见表 1 和表 2)计算的混合 B 位元素替换的  $\text{La}_2\text{BO}_4$  相的合成趋势图和成份优化区域

Fig. 4 Synthetic trend figure and optimized scope of  $\text{La}_2\text{BO}_4$  virtual phase with doped B-site element in view of experimental datum (Table 1 and Table 2)

较窄, 但  $\text{La}_2\text{FeO}_4$  相的稳定性和合成生成能都很小, 不利于体系稳定和合成。实际上和理论计算结果都表明, Ni 体系位置的离子导电和电子导电都很好, 可能是一个比较好的成份优化范围中心。此外, Se 元素的计算结果表明它也可能是一个很好的替换后选元素, 但 Se 的氧化物价态较多较复杂, 合成时比较难控制得到纯相。

总之, 定量研究一个实际情况非常复杂的  $\text{La}_2\text{BO}_4$  复合氧化物体系的成份优化问题是极其困难的, 但用比较第一原理计算优化得到的相关相结合能的思路, 再考虑到该类材料最主要的矛盾—— $\text{La}_2\text{BO}_4$  复合氧化物相对于  $\text{LaBO}_3$  钙钛矿相的稳定性, 以及反映合成主要方向的  $\text{La}_2\text{BO}_4$  生成能这两个因素之后, 可以清晰地看到不同替换元素的作用规律, 而且通过大量实际实验数据点的筛选界定, 就得到了一个非常明确的稳定性优化的目标区域(如图 4 中所标示的区域), 甚至还能通过能带计算预测相关的电子导电和离子导电性能, 以及力学和热学性能的综合计算, 最终找到更优更实用的配比。

### 3 结论

通过第一性原理能量计算, 得出各体系相应相结合能的变化规律, 可以清晰看到不同 B 位替换元素作用规律, 通过大量实验数据点的界定验证和筛选, 可在合成优势图中确定一个准确的优化目标区域, 便于对  $\text{La}_2\text{BO}_4$  系列结构燃料电池和透氧材料进行定量成份优化分析, 这种定量分析方法无疑为

各种新材料的合成、设计与改性提供了一种行之有效的定量分析研究思路,也是针对复合氧化物的一个很成功的 MGI 研究模式。

## 参考文献:

- [1] Kharton V V, Viskup A P, Naumovich E N, *et al.* Oxygen ion transport in  $\text{La}_2\text{NiO}_3$ -based ceramics. *Journal of Materials Chemistry*, 1999, **9**: 2623–2639.
- [2] Vashook V V, Yushkevich I I, Kokhanovsky L V, *et al.* Composition and conductivity of some nickelates. *Solid State Ionics*, 1999, **119**: 23–30.
- [3] Li S, Zhang D D, Sun J C. Synthesis and Electrical Conductivity of Novel Perovskite-Like Cathode Materials. The 29<sup>th</sup> Academic Annual Meeting of Chemistry and Physical Power, Guangzhou, 2009: 238–239.
- [4] Zhang H, Jin J, Yu G Y, *et al.* Nonstoichiometry and oxygen permeability in  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2000, **16**(6): 911–915.
- [5] Li Q, Fan Y, Sun L P, *et al.* Preparation and electrochemical properties of composite cathode  $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_4\text{-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$  for IT-SOFC. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2007, **23**(2): 300–304.
- [6] Pay attention to material genome initiative. *Materials China*, 2012, **2**: 61.
- [7] White A. The materials genome initiative: one year on. *Materials Research Society Bulletin*, 2012, **37**: 715–716.
- [8] Huang D P, Xu Q, Chen W, *et al.* Sintering, microstructure and conductivity  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ceramic. *Ceramics International*, 2008, **34**(3): 651–655.
- [9] Kharton V V, Viskup A P, Kovalevsky A V, *et al.* Ionic transport in oxygen-hyperstoichiometric phases with  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type structure. *Solid State Ionics*, 2001, **143**(3/4): 337–353.
- [10] Kharton V V, Yaremchenko A A, Tsipis E V, *et al.* Characterization of mixed-conducting  $\text{La}_2\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$  membranes for dry methane oxidation. *Applied Catalysis A*, 2004, **261**(1): 25–35.
- [11] Kharton V V, Yaremchenko A A, Shaula A L, *et al.* Transport properties and stability of Ni-containing mixed conductors with perovskite- and  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type structure. *Solid State Chemistry*, 2004, **177**(1): 26–37.
- [12] Shaw C K M. Mass Transport in Mixed Conducting Perovskite Related Oxides. The'se de Doctorat, Universite' de Londres, 2001.
- [13] Aguadero A, Alonso J A, Fern'andez-D'iaz M T, *et al.* In situ high temperature neutron powder diffraction study of  $\text{La}_2\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$  in air: correlation with the electrical behaviour. *Journal of Power Sources*, 2007, **169**(1): 17–24.
- [14] Aguadero A, Alonso J A, Escudero M J, *et al.* Evaluation of the  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$  system as SOFC cathode material with 8YSZ and LSGM as electrolytes. *Solid State Ionics*, 2008, **179**(11/12): 393–400.
- [15] Boehm E. Les Nickelates  $\text{A}_2\text{MO}_{4+\delta}$  Nouveaux Mate'riaux de Cathode Pour Piles a' Combustible SOFC Moyenne Temperature. The'se de Doctorat, Universite' de Bordeaux I, 2002.
- [16] Khartona V V, Tsipis E V, Yaremchenko A A, *et al.* Surface-limited oxygen transport and electrode properties of  $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ . *Solid State Ionics*, 2004, **166**(1/2): 327–337.
- [17] Li C, Yu G Y, Yang N R. Supported dense oxygen permeating membrane of mixed conductor  $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$  prepared by Sol-Gel method. *Separation and Purification Technology*, 2003, **32**(1/2/3): 335–339.
- [18] Tsipisa E V, Naumovich E N, Shaula A L, *et al.* Oxygen non-stoichiometry and ionic transport in  $\text{La}_2\text{Ni}(\text{Fe})\text{O}_{4+\delta}$ . *Solid State Ionics*, 2008, **179**: 57–60.
- [19] Kharton V V, Tsipis E V, Naumovich E N, *et al.* Mixed conductivity, oxygen permeability and redox behavior of  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type  $\text{La}_2\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$ . *Journal of Solid State Chemistry*, 2008, **181**: 1425–1433.
- [20] Mauvy F, Boehm E, Bassat J M, *et al.* Oxygen permeation fluxes through  $\text{La}_2\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{4+\delta}$  dense ceramics: comparison with oxygen diffusion coefficients. *Solid State Ionics*, 2007, **178**(19/20): 1200–1204.
- [21] Ziesche S, Jurk R, Trofimenko N, *et al.* Permeation and oxygen exchange of  $\text{Ln}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_4$ -materials (Ln=La, Pr, Nd). *Solid State Ionics*, 2008, **179**(27-32): 1351–1353.
- [22] Mazo G N, Savvin S N, Petrykin V V, *et al.* Oxygen mobility in layered cuprates  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ . *Solid State Ionics*, 2001, **141**-142: 313–319.
- [23] Li N, Chen N, Li F S, *et al.* Theoretical research on optimization ingredient regulation of  $\text{BaBO}_3$  series hypoxic materials. *Scientia Sinica Phys, Mech. & Astron.*, 2011, **41**(9): 1075–1079.