

固体氧化物燃料电池 Sr 系钙钛矿电极 B 位元素成分优化规律

常希望¹, 陈 宁², 王丽君³, 李福荣², 卞刘振¹, 周国治¹

(北京科技大学 1. 钢铁冶金新技术国家重点实验室; 2. 无机非金属材料系; 3. 物理化学系, 北京 100083)

摘 要: 采用第一性原理, 对元素周期表中 3~6 周期 52 种元素作为固体氧化物燃料电池(SOFC) Sr 为 A 位系列钙钛矿结构电极材料 B 位替换元素的相关结构相的结合能进行了系统计算, 据此分析了各元素对生成立方相和六方相结构稳定性影响的趋势。通过对相关体系的成分比例进行推算, 讨论了这些实验体系在稳定性趋势图中的分布规律, 进一步对上述体系的实验数据进行分析, 得到了以 Mo-Fe-Co 连线为中心的成分优化区域。根据相关氧离子扩散模型的计算, 结果显示该区域形成的原因与氧空位形成能、迁移能以及禁带宽度均较为适中有关。以上理论结合实验的研究为电极材料的成分优化提供了理论指导。

关 键 词: SOFC; 钙钛矿型电极材料; 第一性原理计算; 数据分析

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Optimal Principle on Composition of B Site Elements in Perovskite Electrodes with Sr at A Site for Solid Oxide Fuel Cell

CHANG Xi-Wang¹, CHEN Ning², WANG Li-Jun³, LI Fu-Shen², BIAN Liu-Zhen¹, CHOU Kuo-Chih¹

(1. State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. Department of Inorganic Nonmetallic Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

3. Department of Physical Chemistry, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Based on *ab initio* method, the binding energies of SrBO₃ perovskite type electrode materials in solid oxide fuel cell in which B site chosen from 3rd to 6th periods elements were calculated. Effect of elements used in B site on the formation of cubic or hexagonal crystal structure was discussed. Structure stability diagram that contained three phases (unstable, cubic stable and hexagonal stable phases) was achieved. The distribution rule of composition points in this diagram was confirmed by inducing radius and valence data of cations at B site as validation data. Besides, there being plenty of experimental materials data in literature was introduced to this structure stability diagram, according to their compositions and lever rule. Distribution area of the obtained data was analysed and the results locate quite concentrated, indicating that the optimized area is centered by along the Mo-Fe-Co line. Within this area, our calculations find that formation energy and migration energy of oxygen vacancy as well as the band gap of the materials are suitable to be used as electrode materials in solid oxide fuel cell. The optimization area in SrBO₃ structure stability diagram can provide meaningful guidance for material selection.

Key words: solid oxide fuel cell; perovskite type electrodes; first principle calculations; data analytics

燃料电池是一种能将燃料的化学能转化为电能
的能量转化设备。与其他类型燃料电池相比, 固体

氧化物燃料电池(SOFC)具有全固态结构、使用含碳
燃料、热电联产等优势, 是一种有广泛应用前景的

收稿日期: 2016-12-12; 收到修改稿日期: 2017-02-08

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973 计划, 2012CB215405)

National Program on Key Basic Research Project (973 Program 2012CB215405)

作者简介: 常希望(1986-), 男, 博士研究生. E-mail: changxiwang2006@126.com

通讯作者: 王丽君, 副教授. E-mail: lijunwang@ustb.edu.cn

发电设备。SOFC 的发电原理比较明确: 氧离子从阴极进入电池, 经电解质传输至阳极, 与燃料气分子反应释放电子, 电子经外电路传输至阴极, 完成循环。因此, SOFC 的阴/阳极控制着氧离子的进出和电子的传递, 需要具有较高的电子电导和离子电导, 以及较好的氧化还原稳定性。

在众多 SOFC 电极材料中, 以 Sr 为 A 位元素的立方钙钛矿 ABO_3 型材料在制备工艺、抗积碳性、离子/电子混合电导、长期稳定性等方面表现较为优异, 尤其在对称电极 SOFC 中, 被广泛选用。与其他常用同构型材料相比, Sr 原子半径较大^[1], 更为活跃, 可通过电价平衡补偿^[2-3]及增大 A 位离子平均半径等方式^[4-5]来提高材料的离子/电子混合电导。目前这类材料研究重点主要在于解决结构稳定性与电学性能两方面矛盾, 其中结构稳定性是指随 B 位元素成分的不同, 在合成过程中经常伴随一些杂相生成, 如钙铁石相、六方钙钛矿相及正交钙钛矿相等^[6-8]; 电学性能问题则是指 B 位元素对材料电子电导率、氧空位的生成及迁移等方面的影响。因此, 结构稳定性与电学性能是筛选 B 位元素的必要考虑因素。

目前比较常用的 B 位元素主要包括 Ti、Fe、Mo、Co、Cr、Mn、Nb 等, 含 Ti、Nb 等元素的材料晶格稳定性较好^[9], 含 Fe、Co 等元素的氧空位浓度较高^[10-11], 含 Mo 等元素的体系电子电导较高等^[12]。 SrBO_3 系列电极材料的实验研究已经积累了大量的数据, 如何根据已知的实验数据中包含的规律进行总结, 还亟需一种有效的方法进行评价和分析。本工作采用理论计算与实验数据分析相结合的研究模式^[13-15], 以第一性原理计算结果为基础分析了 B 位元素对 Sr 系钙钛矿体系中两种不同结构(立方相与六方相)及相关结构的稳定性影响趋势, 同时利用实验数据筛选得到相关的成分优化规律, 并分析了该趋势与计算得到的性能(禁带宽度、氧空位形成能及迁移能)参数的关系。

1 研究方法

按照目前比较流行的材料研究模式——所谓的“材料基因组计划”的观点: 成分—结构—性能关系及数据库与计算模型结合起来就可以大大加快材料研发速度, 降低材料研发的成本, 提高材料设计的成功率^[16]。这种研究方法本质是依托前人大量实验结果的大数据分析研究模式, 而非简单的计算, 其技术关键点在于选取合适的参数来进行不同体系的比较, 也就是在什么样的平台上来分析不同研究

的实验结果的问题。本研究以单一 B 位成分的结构稳定性为基础平台, 在此基础上比较分析已报道的实验数据和计算得到的电子结构、离子扩散等性能参数。

结构稳定性研究主要是对不同结构相的能量差异进行比较(先不考虑温度和熵的影响)。由于在合成立方钙钛矿结构 SrBO_3 时易生成杂相或维持原来的反应物, 本文选择反应物(各元素的简单二元氧化物)、立方钙钛矿相(下文称立方相)及六方钙钛矿相(下文称六方相)三类结构模型进行对比, 利用第一性原理方法计算得到这三种结构的总能量(如图 1 所示)。

为了能够直观地表达出反应物与相应生成物之间的结构稳定性差异, 建立了各个 B 位元素简单氧化物生成钙钛矿相的趋势图, 以坐标位置表示其生成趋势。在这个包含三种相的稳定趋势图中, x 轴方向表示 SrO 与 $B_m\text{O}_n$ 反应生成立方 SrBO_3 的反应热; y 轴方向反映了 SrBO_3 的立方相与六方相的稳定性差异, 即相变能。具体计算公式如下:

$$x = E(\text{SrBO}_3(\text{cubic})) - E(\text{SrO}) - \frac{1}{m} E(B_m\text{O}_n) - \frac{1}{2} \left(3 - \frac{n}{m} \right) E(\text{O}_2) \quad (1)$$

$$y = E(\text{SrBO}_3(\text{cubic})) - E(\text{SrBO}_3(\text{hex})) \quad (2)$$

在此基础上, 将相关性能参数随成分的变化情况进行可视化处理, 即利用颜色分布反映该性能随稳定性的变化趋势, 由红至蓝表示数值由大到小。

本研究采用的第一性原理计算程序是 Accelrys 公司 Material Studio 软件中的 CASTEP 模块, 其中电子-电子相互作用的交换关联势采用广义梯度近似(GGA)的 PBE 泛函形式^[17]。计算精度选择 medium 选项, 并且选择带初始磁性的计算方式, 采用的赝势均为 Ultra soft^[18], k 点网格选择了 medium 选项。

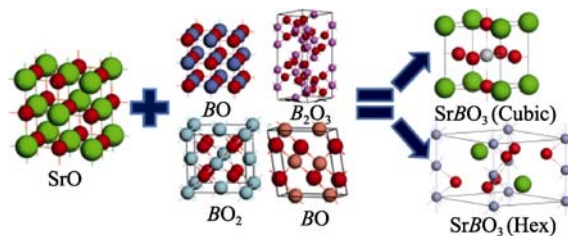


图 1 二元氧化物生成立方相和六方相的示意图

Fig. 1 Diagram for the binary oxides reaction to form cubic or hexagonal perovskites

All of models calculated in this work has been showed above, including SrO, each binary oxide of B site elements, cubic perovskites, and hexagonal perovskites

几何优化模型采用最小的单胞进行计算, 其中最主要的是立方相(Fm-3m)和六方相(Hexagonal)结构, 反应物则选择相应的氧化物结构模型。

空位生成能计算时将几何优化得到的单胞扩展为 $2 \times 2 \times 2$ 超胞, 并删除一个氧原子得到氧空位模型。迁移过渡态反应能垒计算时则选择空位位置不同的两个氧空位模型, 作为初始态及终态, 建立反应过渡态模型, 在 CASTEP 任务中选择 TS Search, 计算得到氧离子迁移时的反应能垒。

2 结果及讨论

SrBO_3 结构的稳定性(生成趋势图)是研究材料各项性能的基础, 因此本研究首先针对稳定性问题进行了分析, 并将文献报道中性能表现较为优异的成分体系, 按照比例混合估算原则, 纳入生成趋势图中, 分析得到成分优化区域。在稳定性的基础上, 进一步研究了氧空位生成能、氧离子迁移能垒及能隙等与稳定性的综合关系变化规律, 解释了优化区域形成的原因。

2.1 相关结构相的结合能计算与结构稳定性

根据前述方法, 将计算结果绘制成生成趋势图(图2), 图中元素的坐标表示其作为 SrBO_3 的 B 位能否生成立方相以及生成立方相与六方相的相对趋势。位于 y 轴左侧区域里的元素倾向于不能生成纯的 SrBO_3 , 其中包含碱金属及碱土金属元素, 该类金属元素半径较大, 一般作为钙钛矿结构中的 A 位元素。右上区域里的元素倾向于生成立方 SrBO_3 结构, 其中包含 Ti、Ta、Hf 等, 该类元素可稳定存在于 BO_6 八面体结构中, 可在较宽的氧分压范围内维持立方结构^[19]。右下部区域里的元素倾向于生成六

方 SrBO_3 结构, 其中包含 Ni、Co 等, 含该类元素的体系氧空位浓度一般比较高, 易发生晶格畸变, 若能维持在立方结构, 离子电导率均比较高^[20]。

离子半径及常用价态是选择掺杂元素较为直接的评判依据。本文选用六配位离子半径及元素常用价态作为标准,分析二者随生成趋势图的变化趋势^[1],图中将离子半径及元素价态的数值用拟合得到的不同颜色区域来表示,从离子半径的颜色变化趋势来看,浅蓝色区域里的元素可稳定存在于B位,且大部分为立方相稳定,从元素价态(图2插图)来看,具有价态较高的元素易生成稳定的立方相,价态较低的易生成六方相,+1及+2价的元素不易生成钙钛矿结构。

根据以上相关 B 位元素的立方相稳定性趋势图, 可以清晰看出各个元素替换的影响规律:

1) 位于立方相稳定区内的元素(如 Nb, Ta 和 W 等), 且越靠近右侧稳定性越强, 这些与文献报道的情况符合。例如, SrTiO_3 在室温下为立方钙钛矿结构, 并且能在较宽的温度范围及氧分压范围内保持立方结构^[21], Nb 可以降低 B 位主要元素的价态, 缓解高氧空位浓度带来的晶格畸变。少量掺杂($\leq 1\%$)可提高晶格氧化还原稳定性, 即缓解畸变^[22]; Ta 可以起到稳定结构的作用, 由于 Ta-O 键较强, Ta 的存在会束缚氧离子, 少量($< 0.1\%$)掺杂可以缓解晶格畸变^[23]; W 作为掺杂元素, 可以提高氧空位的无序度, 阻止钙钛矿相转变为钙铁石相, 即提高材料的结构稳定性^[8]。

2) 位于左侧区域的元素, 有可能引起立方相的不稳定, 如 Cu 容易产生 SrCuO_2 相及钙铁石相^[24]; Ga 作为掺杂元素, 会显著降低结构的稳定性, 引起氧空位的有序化, 导致立方钙钛矿结构向立方钙铁石结构或正交钙铁石结构转变^[25];

3) 位于六方相稳定区的元素, 会导致立方相结构发生畸变, 如 SrCoO_3 在高氧分压下才能合成, 在空气中将会失氧而分解为其它非化学计量比的化合物, 最易生成的为 2H 六方钙钛矿结构。 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 高温下具有立方钙钛矿结构, 低温下具有六方钙钛矿结构^[26]。 SrMnO_3 是一种同时具有立方相及六方相的典型材料, 在低温下 SrMnO_3 为六方相, 当温度升至 1035°C 时, 才转变为立方相^[27]。

4) 即使位于立方稳定区边界附近的元素, 在一定条件下可以生成立方相, 但也容易发生相变, 如 SrFeO_3 仅能在高氧分压下存在, 氧化还原稳定性较差, 随着氧分压降低, 结构中的氧空位逐渐增多, SrFeO_3 将转变为 $\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$ 、 $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$, 直至 $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, 晶格结构也由立方相 \rightarrow 正方相 \rightarrow 正交相^[28]。包含 Mo^{4+} 阳离子的氧化物一般需要在还原性气氛下合成, 否则 Mo^{4+} 阳离子将形成更稳定的 Mo^{5+} 阳离子。

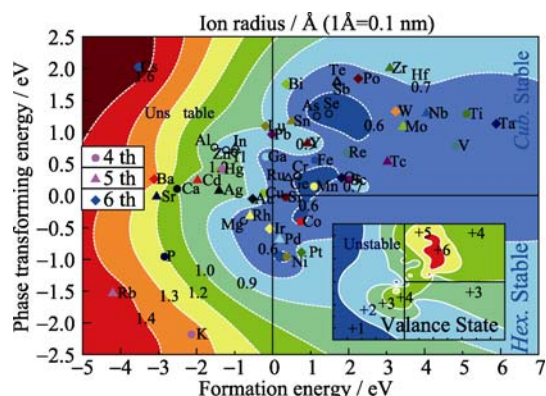


图 2 结构稳定性趋势图

Fig. 2 Structure stability tendency diagram

The color in the main graph that changed from red to blue represents that ion radius changed from large to small; the color in the inserted graph that changed from red to blue represents that ion valance states changed from high to low

导致 $\text{SrMoO}_{4-\delta}$ 杂相的生成^[29]。满足氧化学计量比的 SrCrO_3 需要在高压下才能合成,但在氧化还原过程中可维持稳定的立方钙钛矿结构。还原的 $\text{SrCrO}_{3-\delta}$ 随氧非化学计量数的变化会产生多种类钙钛矿相,包括六方钙钛矿相及单斜相等^[30]。

总之,根据以上文献分析可知,B 位元素对立方相及六方相的影响(计算结果)与实验规律符合较好,验证了这些元素在两相趋势图中位置的合理性。

2.2 根据实验数据分析确定成分优化区域

在立方结构稳定性研究的基础上,本文搜集了若干 SrBO_3 成分体系,并将其中性能较优者列于表 1,根据所含 B 位元素的成分比例,利用质量三角形规则,推算了这些实验成分体系在图中的位置,具体结果如图 3 所示。

为了明显地显示实验成分点的位置,将理论计算点改用灰色显示。图 3 中实验点密度由蓝、绿、黄至红色逐渐增大,即选择红色区域成分体系的相关研究最多,基本聚集在 Mo-Fe-Co 三种元素的连线附近,且按照阳极-对称电极-阴极的“用途方向”分布。对上述体系的性能数据分析发现,该区域内

性能较优,表明 SrBO_3 系钙钛矿型电极材料的成分优化区域应落位于此。

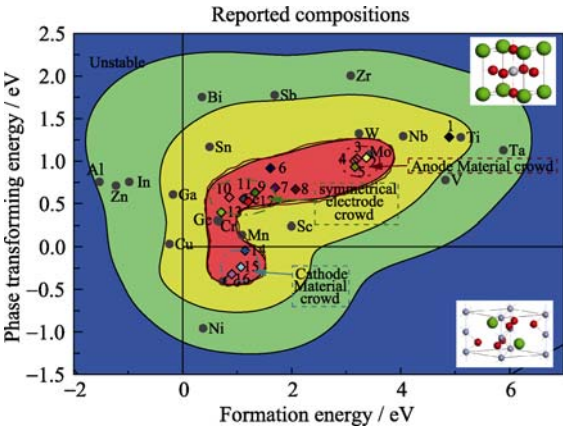


图 3 稳定性与实验数据的关系规律
Fig. 3 Relationship between stability and experience data
1: $\text{SrTi}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$; 2: $\text{SrMo}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$; 3: $\text{SrMo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$; 4: $\text{SrMo}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$; 5: $\text{SrMo}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$; 6: $\text{SrFe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$; 7: $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$; 8: $\text{SrFe}_{0.8}\text{Ta}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$; 9: $\text{SrFe}_{0.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$; 10: $\text{SrFe}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$; 11: $\text{SrFeO}_{2.5+\delta}$; 12: $\text{SrFe}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$; 13: $\text{SrFe}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$; 14: $\text{SrCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$; 15: $\text{Sr}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$; 16: $\text{SrCo}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$; Color distribution for the amount of compositions reported in references

表 1 常见 SrBO_3 成分及相关性能数据
Table 1 Compositions of SrBO_3 perovskite and their related performance data

Composition	Cathode/ Anode	Electrolyte/ Anode (Cathode)	Cell Supporting Part	Conductivity ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)/ Temperature($^{\circ}\text{C}$)	Power density ($\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) /Temperature($^{\circ}\text{C}$)
$\text{SrCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ^[31]	Cathode	SDC*/NiO-SDC	Electrolyte	304/350	630/800
$\text{SrCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ^[32]	Cathode	SDC/NiO-SDC	Anode		1587/600
$\text{SrCo}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ^[33]	Cathode	SDC/NiO-SDC	Anode		902/600
$\text{SrCo}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ^[34]	Cathode	LSGM*/NiO-SDC	Electrolyte	462.7/300	678/800
$\text{SrCo}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ^[20]	Cathode	LSGM/NiO-SDC	Electrolyte	50/850	600/850
$\text{SrCo}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ ^[35]	Cathode	LSGM/SMF*	Electrolyte	398/350	824/850
$\text{SrCo}_{0.97}\text{V}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ ^[32]	Cathode	LSGM/SMF	Electrolyte	8/850	550/850
$\text{SrCo}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ ^[36]	Cathode	SDC/NiO-SDC	Anode	545/550	847/700
$\text{SrCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ^[37]	Cathode	LSGM/NiO-SDC	Electrolyte	249.4/350	652.9/800
$\text{SrCo}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$	Cathode	LSGM/SMM*	Electrolyte	500/400 ^[38]	618/850 ^[39]
$\text{SrCo}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ^[40]	Cathode	—		471/325	
$\text{SrFe}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ ^[41]	Cathode	LSGM/NiO-SDC	Electrolyte	72/650	605/800
$\text{SrFe}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ ^[8]	Symmetry Electrode	—		22/600	
$\text{SrFe}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ ^[42]	Cathode	—		54/800	
$\text{SrFe}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ^[43]	Cathode	SDC/NiO-SDC	Electrolyte	104.4/450	407/800
$\text{SrFe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ ^[44]	Symmetry Electrode	LSGM	Electrolyte	11.2/650	425/800
$\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$	Symmetry Electrode	LSGM	Electrolyte	23.8/650 ^[11]	970/800 ^[45]
$\text{SrMo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ^[46]	Anode	LSGM/SCF*	Electrolyte	305/50	874/850
$\text{SrMo}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ^[47]	Anode	LSGM/SCF	Electrolyte	386/50	793/850
$\text{SrMo}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ^[48]	Anode	LSGM/SCF	Electrolyte	365/50	755/850
$\text{SrTi}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ^[49]	Anode	LSGM/LSCF*	Electrolyte		794/850
$\text{SrFe}_{0.8}\text{Ta}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ^[50]	Cathode	—		25.9/700	
$\text{SrFe}_{0.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ^[51]	Anode	—		60.4/700	

*SDC for $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$; LSGM for $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$; SMF for $\text{SrMo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$; SMM for $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$; SCF for $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$; LSCF for $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$

2.3 结构稳定性与性能参数的关系分析

SOFC 电极材料是发生电子转移及离子交换的主要位置, 需要有较好的电子/离子传输性能。氧空位生成能表示完整的 SrBO_3 结构生成氧离子空位的难易, 氧离子迁移能垒表示氧离子在体系中移动时所需越过的最小能量势垒, 二者共同反映了材料的离子电导率。电子转移过程取决于电极材料的电子结构, 禁带宽度则反映了电子转移的难易。根据文献数据分析结果, 本文筛选了 22 种比较有价值的元素, 计算了其作为 B 位元素时, 立方相的氧空位生成能、氧离子迁移能垒以及禁带宽度, 分析了各元素对性能的影响规律, 并将以上各数值拟合成颜色梯度图, 分析了这些性能参数在结构稳定性图上的分布变化趋势, 结果如图 4 所示。

通过计算得到数据分析可知, 空位生成能和迁移能较高的体系, 离子电导率一般不高, 氧空位生成能最高的为 Mo 元素, Zr、Nb 等元素亦较高, 说明了这些 B 位元素可能导致空位浓度的降低。迁移能垒最高的是 W 元素, 其次是 Mo、Ta, 说明该类 B 位元素掺入结构中会导致体系离子迁移的过程变难, 这些分析结果与实验结果符合得很好。例如, Ta 与

氧结合能力较强^[47], 可能会导致材料离子电导率的下降, 其他元素如 SrTiO_3 及 SrMnO_3 立方相的电子电导率和离子电导率均不高^[52-53], Nb 作为掺杂元素, 掺杂量较高时, 会强烈地吸引周围的氧离子, 导致氧离子迁移率下降, 降低离子电导率^[19]; W 作为掺杂元素, 过量掺杂会导致氧空位浓度的降低, 降低材料的离子电导率^[48]。

另一方面, 空位生成能和迁移能较低的体系, 具有较好的离子电导率, 这些元素作为掺杂元素使用时, 可以提高材料的离子电导率, 这也与实验结果符合。例如图 4 中氧空位生成能最低的元素为 In, 其他比较低的还有 Sc、Fe、Co、Ni 等元素, 均可对 SrBO_3 结构的氧空位浓度的提高起到有利作用^[7], 氧离子迁移能垒最低的元素为 Sn, Ni、Bi、Sb 同样具有较低的离子迁移能垒, In 再次进入低能垒区域。根据实验报道, 纯 SrFeO_3 具有良好的电导率($\sigma \approx 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$)^[54], SrCoO_3 表现出非常高的透氧率和电导率^[55], $\text{SrCrO}_{3-\delta}$ 相即使在室温下也具有可观的离子电导率^[27], 含 Sn 体系的电导率及功率密度均较高^[33]。

另外, 理论计算得到的不同 B 位元素替换的 SrBO_3 体系的禁带宽度变化由不稳定区→六方相区→立方相区依次增大, 在 Zr 处达到最大, 意味着由导体逐渐过渡到半导体, 继而过渡到绝缘体的变化趋势(见图 5), 与文献报道的较为一致。

综上, 本工作研究了一些材料选择的趋势规律。首先, 从实验数据分析看, $\text{Co} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Mo}$ 的方向恰好是阴极→对称电极→阳极的分布方向, 即工作氧分压逐步降低的方向; 从坐标位置(稳定性)来看, 该区域处于易发生相变的区域; 从离子半径来看, 该区域处于 0.05~0.07 nm 的范围之内; 从离子价态来看, 该区域处于 +3~+5 价之间, 一般以 +4 价为主; 从空位形成能、迁移能及禁带宽度等方面来看, 该

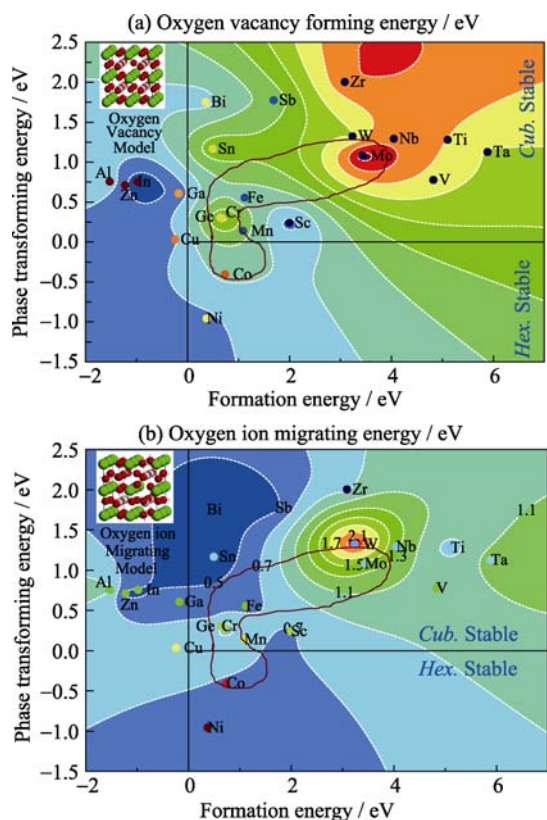


图 4 氧空位形成能、迁移能随稳定性的影响规律

Fig. 4 Oxygen vacancy forming and ion migrating energy changing tendency based on structure stability
(a) Vacancy forming energy; (b) Ion migrating energy

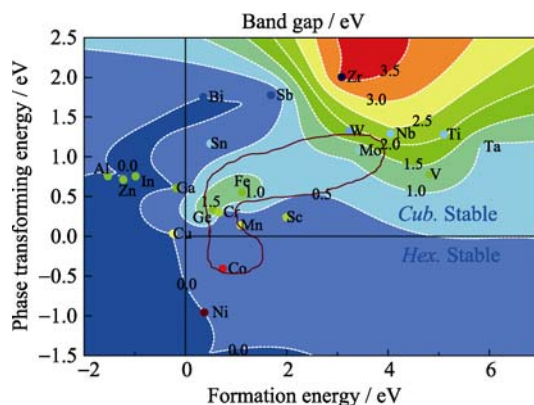


图 5 禁带宽度随稳定性的影响规律

Fig. 5 Band gap changing tendency based on structure stability

区域的能量既非最低也非最高,而是处于较为适中的范围。以上几点可以解释成分优化区域落在红色部分的原因。因此可以利用成分配比调控,使材料的 B 位元素最终成分分布在该区域之内,从而综合提高材料的稳定性和透氧性能。

3 结论

为了讨论 A 位为 Sr 的钙钛矿系列体系中 B 位元素的成份配比优化以便得到性能更优秀的混合导体材料,本文对 B 位元素的作用规律进行了系统的第一性原理方法的理论研究,并将计算结果与实验数据进行了结合,通过综合分析研究,最终得到了以下几点主要结论:

计算得到了 SrBO_3 系列从二元氧化物生成立方相和六方相的相关能量,据此分析比较了 52 种 B 位元素(3~6 周期金属元素)对多种不同相结构稳定的影响规律;

进一步分析表明,两相稳定性与 B 位元素的键价数和离子半径有着明显的规律,较高的价态和较小的半径有利于形成钙钛矿结构;

与文献对比分析发现,对于多种常用的 B 位元素,其对立方相或六方相的影响与实验规律符合得很好,这进一步验证了这些元素在两相趋势图中位置的合理性;

对于文献搜集到的已验证的性能较好的 B 位多元体系,再通过单一元素混合平均推算,得到了这些优秀的多元体系在两相稳定性图图中所处的区域,结果显示这一优化区域非常集中;

通过对电子结构及氧离子空位迁移的计算分析,得到了主要的常见 B 位元素对 SrBO_3 立方相的禁带宽度、氧空位生成能以及氧离子迁移能的影响规律,并最终得到了这些性能参数在两相结构稳定性图上的分布变化趋势;

通过 B 位元素对立方相的微观性能参数影响的规律分析,成份优化区域可能与相关的电子结构性能参数分布有密切关系,能隙较小,氧离子迁移能及空位形成能较低是优化区域的最主要特征。

总之,通过以上理论计算结合实验数据线的分析,可以比较完整地理解 B 位原子的作用规律和本质,得到了一个较为理想的优化区域,为这类材料的综合性能优化分析提供了一个比较实用的研究思路和方法。

参考文献:

- [1] SHANNON R D, PREWITT C T. Effective Ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.*, 1969, **25**(5): 925–946.
- [2] MUÑOZ-GARCÍA A B, RITZMANN A M, PAVONE M, *et al.* Oxygen transport in perovskite-type solid oxide fuel cell materials: insights from quantum mechanics. *Acc. Chem. Res.*, 2014, **47**(11): 3340–3348.
- [3] CHEN Y, ZHOU W, DING D, *et al.* Advances in cathode materials for solid oxide fuel cells: complex oxides without alkaline earth metal elements. *Adv. Energy Mater.*, 2015, **5**(18): 1500537.
- [4] MASTRIKOV Y A, MERKLE R, KOTOMIN E A, *et al.* Formation and migration of oxygen vacancies in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ perovskites: insight from ab initio calculations and comparison with $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**(3): 911–918.
- [5] KOTOMIN E A, MERKLE R, MASTRIKOV Y A, *et al.* First principles modeling of oxygen mobility in perovskite SOFC cathode and oxygen permeation membrane materials. *Electrochem. Soc. Trans.*, 2011, **35** (1): 823–830.
- [6] DENG Z, YANG W, LIU W, *et al.* Relationship between transport properties and phase transformations in mixed-conducting oxides. *J. Solid State Chem.*, 2006, **179**(2): 362–369.
- [7] NAGAI T, ITO W, SAKON T. Relationship between cation substitution and stability of perovskite structure in $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ -based mixed conductors. *Solid State Ionics*, 2007, **177**(39/40): 3433–3444.
- [8] FERNÁNDEZ-ROPERO A J, PORRAS-VÁZQUEZ J M, CABEZA A, *et al.* High valence transition metal doped strontium ferrites for electrode materials in symmetrical SOFCs. *J. Power Sources*, 2014, **249**: 405–413.
- [9] BLENNOW P, HANSEN K K, WALLENBERG L R, *et al.* Electrochemical characterization and redox behavior of Nb-doped SrTiO_3 . *Solid State Ionics*, 2009, **180**(1): 63–70.
- [10] LI M, ZHOU W, ZHU Z. Recent development on perovskite-type cathode materials based on $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ parent oxide for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Asia-Pac. J. Chem. Eng.*, 2016, **11**(3): 370–381.
- [11] XIAO G, LIU Q, WANG S, *et al.* Synthesis and characterization of Mo-doped $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ as cathode materials for solid oxide fuel cells. *J. Power Sources*, 2012, **202**: 63–69.
- [12] NAGAI I, SHIRAKAWA N, IKEDA S, *et al.* Highest conductivity oxide SrMoO_3 grown by a floating-zone method under ultralow oxygen partial pressure. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**(2): 024105.
- [13] LI NA, CHEN NING, LI FUSHEN, *et al.* Theoretical research on optimization ingredient regulation of BaBO_3 series hypoxic materials. *Scientia Sinica Phys, Mech & Astron.*, 2011, **41**(9): 1075–1079.
- [14] REN YUMEI, CHEN NING, ZHAO HAILEI, *et al.* Theoretical research on optimization dopant regulation of La_2BO_4 series mixed

- conductor materials. *J. Inorg. Mater.*, 2013, **28** (8): 841–846.
- [15] CHANG XIWANG, CHEN NING, WANG LIJUN, *et al.* Optimization rule of anode materials for solid oxide fuel cells. *J. Inorg. Mater.*, 2015, **30**(10): 1043–1048.
- [16] ZHAO JICHENG, A perspective on the materials genome initiative. *Chin. J. Nat.*, 2014, **36**(2): 89–104.
- [17] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**(18): 3865–3868.
- [18] VANDERBILT D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical. Review. B*, 1990, **41**(11): 7892–7895.
- [19] YOON J S, YI E J, CHOI B H, *et al.* Methane oxidation behavior over $\text{La}_{0.08}\text{Sr}_{0.92}\text{Fe}_{0.20}\text{Ti}_{0.80}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite oxide for SOFC anode. *Ceram. Int.*, 2014, **40**(1): 1525–1529.
- [20] AGUADERO A, PEREZ-COLL D, ALONSO J A, *et al.* A new family of Mo-doped $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ perovskites for application in reversible solid state electrochemical cells. *Chem. Mater.*, 2012, **24**(14): 2655–2663.
- [21] ZHANG J, XIE K, WEI H, *et al.* In situ formation of oxygen vacancy in perovskite $\text{Sr}_{0.95}\text{Ti}_{0.8}\text{Nb}_{0.1}\text{M}_{0.1}\text{O}_3$ (M=Mn, Cr) toward efficient carbon dioxide electrolysis. *Sci. Rep.*, 2014, **4**: 7082.
- [22] CASCOS V, MARTÍNEZ-CORONADO R, ALONSO J A. New Nb-doped $\text{SrCo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ perovskites performing as cathodes in solid-oxide fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014, **39**(26): 14349–14354.
- [23] MARKOV A A, SHALAEVA E V, TYUTYUNNIK A P, *et al.* Structural features and enhanced high-temperature oxygen ion transport in $\text{SrFe}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_{3-\delta}$. *J. Solid State Chem.*, 2013, **197**: 191–197.
- [24] ZHANG H, WANG T, DONG X, *et al.* Preparation and oxygen permeation properties of $\text{SrFe}(\text{Cu})\text{O}_{3-\delta}$ dense ceramic membranes. *J. Nat. Gas Chem.*, 2009, **18**(1): 45–49.
- [25] LEONIDOVA I A, PATRAKEEVA M V, BAHTEEVAA J A, *et al.* Oxygen-ion and electron conductivity in $\text{Sr}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_5$. *J. Solid State Chem.*, 2006, **179**(10): 3045–3051.
- [26] LONG Y, KANEKO Y, ISHIWATA S, *et al.* Synthesis of cubic SrCoO_3 single crystal and its anisotropic magnetic and transport properties. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2011, **23**(24): 245601.
- [27] SØNDENÅ R, RAVINDRAN P, STØLEN S, *et al.* Electronic structure and magnetic properties of cubic and hexagonal SrMnO_3 . *Phys. Rev. B*, 2006, **74**(14): 144102.
- [28] HODGES J P, SHORT S, JORGENSEN J D, *et al.* Evolution of oxygen-vacancy ordered crystal structures in the perovskite series $\text{Sr}_n\text{Fe}_n\text{O}_{3n-1}$ (n=2, 4, 8, and ∞), and the Relationship to electronic and magnetic properties. *J. Solid State Chem.*, 2000, **151**(2): 190–209.
- [29] MARKOV A A, LEONIDOV I A, PATRAKEEV M V, *et al.* Structural stability and electrical transport in $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics*, 2008, **179**(21–26): 1050–1053.
- [30] ARÉVALO-LÓPEZ A M, RODGERS J A, SENN M S, *et al.* “hard-soft” synthesis of $\text{SrCrO}_{3-\delta}$ superstructure phases. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**(43): 10791–10794.
- [31] LÜ S, YU B, MENG X, *et al.* Characterization of $\text{SrCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *J. Power Sources*, 2015, **273**: 244–254.
- [32] ZHU Y, SUNARSO J, ZHOU W, *et al.* High-performance $\text{SrNb}_{0.1}\text{Co}_{0.9-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ perovskite cathodes for low-temperature solid oxide fuel cells. *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**: 15454–15462.
- [33] ZHOU W, SHAO Z, RAN R, *et al.* Novel $\text{SrSc}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ as a cathode material for low temperature solid-oxide fuel cell. *Electrochem. Commun.*, 2008, **10**(10): 1647–1651.
- [34] WANG F, ZHOU Q, HE T, *et al.* Novel $\text{SrCo}_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_{3-\delta}$ cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *J. Power Sources*, 2010, **195**(12): 3772–3778.
- [35] CASCOS V, TRONCOSO L, ALONSO J A. New families of M^{n+} -doped $\text{SrCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ perovskites performing as cathodes in solid-oxide fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2015, **40**(34): 11333–11341.
- [36] WANG S, HSU Y F, YEH C T, *et al.* Characteristic of $\text{SrCo}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-\delta}$ cathode materials for use in solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, 2012, **227**: 10–16.
- [37] QU B, LONG W, JIN F, *et al.* $\text{SrCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite as a cathode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014, **39**(23): 12074–12082.
- [38] AGUADERO A, PÉREZ-COLL D, CALLE C D L, *et al.* $\text{SrCo}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{3-\delta}$ perovskite oxides as cathode materials in solid oxide fuel cells. *J. Power Sources*, 2009, **192**(1): 132–137.
- [39] AGUADERO A, ALONSO J A, PÉREZ-COLL D, *et al.* $\text{SrCo}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ as cathode material for high power density solid oxide fuel cells. *Chem. Mater.*, 2010, **22**(3): 789–798.
- [40] ZHOU Q, WEI T, SHI Y, *et al.* Evaluation and optimization of $\text{SrCo}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite as cathodes for solid oxide fuel cell. *Curr. Appl. Phys.*, 2012, **12**(4): 1092–1095.
- [41] YU X, LONG W, JIN F, *et al.* Cobalt-free perovskite cathode materials $\text{SrFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ and performance optimization for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Electrochim. Acta*, 2014, **123**: 426–434.
- [42] LI Q, XIA T, SUN L, *et al.* Electrochemical performance of novel cobalt-free perovskite $\text{SrFe}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Electrochim. Acta*, 2014, **150**: 151–156.
- [43] ZHOU Q, ZHANG L, HE T. Cobalt-free cathode material $\text{SrFe}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ for intermediate-temperature solid oxide fuel cells.

- Electrochem. Commun.*, 2010, **12**(2): 285–287.
- [44] SANTOS-GÓMEZ L D, COMPANA J M, BRUQUE S, *et al.* Symmetric electrodes for solid oxide fuel cells based on Zr-doped $\text{SrFeO}_{3-\delta}$. *J. Power Sources*, 2015, **279**: 419–427.
- [45] MENG X, LIU X, HAN D, *et al.* Symmetrical solid oxide fuel cells with impregnated $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ electrodes. *J. Power Sources*, 2014, **252**: 58–63.
- [46] MARTÍNERZ-CORONADO R, ALONSO J A, AGUADERO A, *et al.* Optimized energy conversion efficiency in solid-oxide fuel cells implementing $\text{SrMo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ perovskites as anodes. *J. Power Sources*, 2012, **208**: 153–158.
- [47] MARTÍNERZ-CORONADO R, ALONSO J A, FERNÁNDEZ-DÍAZ M T. $\text{SrMo}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$: A potential anode for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells (IT-SOFC). *J. Power Sources*, 2014, **258**: 76–82.
- [48] MARTÍNERZ-CORONADO R, ALONSO J A, AGUADERO A, *et al.* New $\text{SrMo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-\delta}$ perovskites as anodes in solid-oxide fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014, **39**(8): 4067–4073.
- [49] XIAO G, WANG S, LIN Y, *et al.* Releasing metal catalysts via phase transition: $(\text{NiO})_{0.05}-(\text{SrTi}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3)_{0.95}$ as a redox stable anode material for solid oxide fuel cells. *Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6**(22): 19990–19996.
- [50] SHALAEVA E V, PATRAKEEV M V, MARKOV A A, *et al.* Ion transport in dual-phase $\text{SrFe}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.03-0.10$): effects of redox cycling. *J. Solid State Electrochem.*, 2015, **19**(3): 841–849.
- [51] MARKOV A A, PATRAKEEV M V, SAVINSKAYA O A, *et al.* Oxygen nonstoichiometry and high-temperature transport in $\text{SrFe}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics*, 2008, **179**(1-6): 99–103.
- [52] LI X, ZHAO H, SHEN W, *et al.* Synthesis and properties of Y-doped SrTiO_3 as an anode material for SOFCs. *J. Power Sources*, 2007, **166**(1): 47–52.
- [53] LEE K J, IGUCHI E. Electronic properties of SrMnO_{3-x} . *J. Solid State Chem.*, 1995, **114**(1): 242–248.
- [54] MACCHESNEY J B, SHERWOOD R C, POTTER J F. Electric and magnetic properties of the strontium ferrates. *J. Chem. Phys.*, 1965, **43**(6): 1907–1913.
- [55] HOFFMANN M, BORISOV V S, OSTANIN S, *et al.* Magnetic properties of defect-free and oxygen-deficient cubic $\text{SrCoO}_{3-\delta}$. *Phys. Rev. B*, 2015, **92**(9): 094427.