

固体氧化物燃料电池阴极材料第一性原理研究进展

周永军¹, 吕 喆², 徐世峰¹, 杨 旭¹, 徐 丹¹

(1. 沈阳航空航天大学 理学院, 辽宁 沈阳 110036)

(2. 哈尔滨工业大学 物理学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘 要: 固体氧化物燃料电池(SOFC)具有能量转换效率高和燃料适应性广等突出优势, 被认为是未来最有前景的清洁能源技术之一。目前SOFC研究热点是降低工作温度到500~800 °C中低温区, 以降低运行成本、增加可靠性, 进而加速SOFC的商业化进程。阴极作为SOFC的重要组元, 合理的设计和优化中低温下对氧还原反应具有较高催化活性的阴极材料至关重要。具有钙钛矿结构或由钙钛矿结构衍生出的层状结构的电子-离子混合导电型(MIECs)氧化物是目前研究最多的SOFC阴极材料。第一性原理可以弥补实验方面信息的缺失, 能够提供电子结构、几何参数、吸附能及过渡态等相关信息, 可以为合理设计和开发高性能的新型SOFC阴极材料提供科学依据和理论指导。本文通过对钙钛矿阴极氧空位的形成及迁移, 氧分子在阴极(包括贵金属引入)表面上的吸附、解离、扩散过程及其规律进行了综述并总结了前期的研究成果, 最后针对当前研究存在的问题及今后钙钛矿阴极的计算模拟研究方向进行了总结与展望。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 钙钛矿; 氧还原反应; 第一性原理

中图分类号: TM911.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)09-3273-10

随着能源和环境问题的日益突出, 固体氧化物燃料电池(solid oxide fuel cell, SOFC)作为一种清洁、高效的电化学发电方式正受到世界各国的重视^[1-5]。它是直接将燃料电化学氧化所释放的能量转变为电能的发电装置, 具有能量转换效率高、操作方便、对环境友好等优点, 特别适合于大、中、小型电站乃至移动式电源的构建。目前 SOFC 研究的重点和热点是降低工作温度到 500~800 °C 中低温区, 以降低运行成本、提高电池稳定性, 进而加速 SOFC 的商业化进程。阴极是 SOFC 关键材料之一, 合理的设计和优化对氧的电化学还原反应具有较高催化活性的 SOFC 阴极材料迄今仍然是该研究领域中具有挑战性的重要科学技术问题。图 1 显示了从 2012 年~2021 年的 10 年间, 关于 SOFC 阴极材料的研究发表论文的数量达到 8820 篇, 较 2002 年到 2011 年, 呈现出较大幅度增长。

具有钙钛矿结构或由钙钛矿结构衍生出的层状结构的电子-离子混合导电型(MIECs)氧化物材料是目前研究最多的 SOFC 阴极材料, 其中既有简单钙钛矿($ABO_{3-\delta}$) $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ ^[6-7], $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ ^[8], $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ ^[9], $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ ^[10], 也有 Ruddlesden-Poper (RP, $A_2BO_{4+\delta}$) 结构的 $La_2NiO_{4+\delta}$ ^[11]

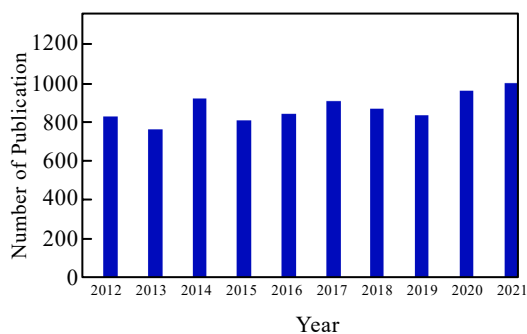


图 1 2012-2021 年关于 SOFC 阴极材料研究的出版物数量

Fig.1 Number of publications on SOFC cathode materials from 2012 to 2021 (from www.sciencedirect.com results using “SOFC” and “cathode” as the keywords)

及双钙钛矿结构^[12-13] ($AA/B_2O_{5+\delta}$) 的 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 等。其中电子-离子混合导体能够将氧还原反应区域从传统的电极-电解质-气体的三相界面(3PB)扩展到整个阴极-气体表面(2PB), 从而显著降低阴极过电位, 提高电极性能。钙钛矿氧化物的物理化学性能可以通过 A 位和 B 位的组成来调整, 从而改变钙钛矿系列的导电性、热膨胀性等。钙钛矿结构的阳离子可能被不同价的

收稿日期: 2022-09-03

基金项目: 国家自然科学基金(12104325); 辽宁省教育厅基础科研项目(JYT19048)

作者简介: 周永军, 男, 1978 年生, 博士, 教授, 沈阳航空航天大学理学院, 辽宁 沈阳 110136, 电话: 024-89724418, E-mail: zhouyj999@126.com

阳离子部分地取代。 A 位阳离子是稀土和碱土(如 La 和 Sr, Ca 或 Ba)的混合物, B 位阳离子是可还原的过渡金属如 Mn、Fe、Co、Ni 或为它们的混合物。当 B 位离子被过渡金属的部分替代就形成具有电子-离子混合导电及催化特性的材料, 围绕过渡金属原子周围形成的八面体对称性结构促进金属或半导体带结构的形成, 在高温下具有较高的电子传导性。通过合理选择 A 位和 B 位阳离子, 可以在 SOFC 工作条件下引入大量稳定的氧离子空位, 从而显著提升了氧离子输运能力。高活性的电子-离子混合导体将电池内的电化学反应活性面积扩展到整个阴极-气体表面, 提高了界面长度, 可以进行电化学反应的区域更大, 活化极化就越小。

简单钙钛矿 $ABO_{3-\delta}$ (“113 结构” $A:B:O$ 的原子比) 的晶体结构是 AO 和 BO_2 层的更替堆垛(图 2a), 为了提高材料性能, 在 A 位(通常为稀土)进行掺杂异价的 A' 离子(例如碱土)后, A 和 A' 随机占据 A 位。如果占据 A 位的稀土 A 和碱土离子 A' 保持 1:1 的比例, 有可能会形成 A 和 A' 阳离子的有序占位, 并在晶格中出现 AO 和 $A'O$ 层的有序更替的结构, 形成一个沿着 c 轴方向按照 $BO_2-A'O-BO_2-AO$ 顺序排列的有序结构 $AA'B_2O_{5+\delta}$ (“1125 结构”), 如图 2b 所示^[14]。这种简单立方钙钛矿到双钙钛矿层状结构的转变降低了在 AO 层的金属离子-氧离子的结合能, 为氧离子的移动提供了自由无序的通道, 这为开发新型高性能的中低温 SOFC 阴极材料提供了新的思路 and 方向。此外, AO 岩盐层和 ABO_3 钙钛矿层的交替排列可以形成 $A_2BO_{4+\delta}$ (“214 结构”), 如图 2c 所示^[14] 的 $AO-BO_2-AO$ 的堆垛顺序。

在 SOFC 阴极发生的氧还原反应是一个复杂的过程, 包括外部供给的分子状态 O_2 向电极的扩散迁移过程、分子状态 O_2 在电极表面的吸附和解离为 O 原子的过程、氧原子向反应场所三相界面迁移的过程、氧原子与电子在三相界面反应生成 O^{2-} 过程、分子状态 O_2 在电极表面反应生成 O^{2-} 过程、电极与电解质间 O^{2-} 转移过程等步骤^[15]。对于钙钛矿型结构材料, 氧离子在固体电解质内迁移问题, Fleig 等人^[16]总结了阴极反

应的 3 种可能路径分别为电极表面路径, 体路径和电解质表面路径(如图 3 所示)。这 3 种路径分别对应着电子导体阴极(如 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$), 具有电子导电性和离子导电性的混合导体(MIECs)阴极(如 $La_{1-x}Sr_xCo_{1-x}Fe_xO_3$), 复合材料阴极如(LSM-YSZ)的情形。阴极反应可以通过其中一种路径和所有的 3 种路径同时发生。

尽管试验上可以用阻抗谱去表征 SOFC 的电化学性能, 用振动表面光谱技术来对氧还原反应进行研究, 以及速率控制步骤(RDS)的某些信息也可以从实验数据中获得(例如氧还原反应速率与氧分压和掺杂剂/缺陷浓度的关系)等^[17]; 但是关于反应机制、不同表面位置的催化活性以及它们对表面结构和缺陷(如氧空位)的依赖性等方面的信息还很难通过实验测量的方法直接得到, 这些方面的缺失还需要借助第一性原理计算加以弥补^[18-20]。第一性原理计算能够提供中间体的吸附能、形成能、迁移能垒及过渡态等相关信息^[21-23]。第一性原理常用的赝势软件包主要包括 VASP 和 CASTEP。VASP^[24-25]是基于平面波基组的电子结构计算和第一性原理分子动力学模拟软件包。电子和离子间的相互作用采用超软赝势和投影缀加波方法^[26-27]进行描述。CASTEP^[28]是剑桥大学开发基于 DFT 的赝势平面波计算软件, 能够有效地研究材料的能量、原子尺度结构、电子响应性质等^[29]。本工作通过对钙钛矿阴极氧空位的形成及迁移, 氧分子在阴极(包括贵金属引入)表面上的吸附、解离、扩散过程及其规律进行了综述并总结了前期的研究成果^[30-37], 最后针对当前研究存在的问题及今后钙钛矿阴极的计算模拟研究方向进行了总结与展望。

1 $ABO_{3-\delta}$ 结构阴极材料

1.1 锰酸镧 $LaMnO_3$ 基氧化物

锰酸镧 $LaMnO_3$ 基氧化物是最早应用到 SOFC 阴极的 $ABO_{3-\delta}$ 型钙钛矿材料^[38]。理解和掌握 $LaMnO_3$ 的表面性质是研究氧还原反应(ORR)机制的重要步骤^[39], 这

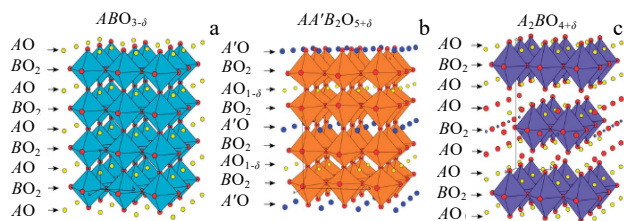


图 2 钙钛矿基氧化物的相关结构

Fig.2 Related structures of perovskite based oxides^[14]

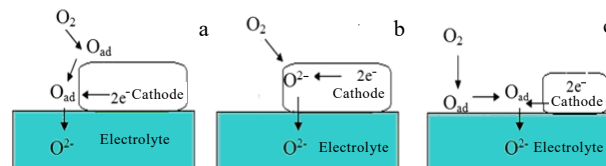


图 3 氧还原和复位反应路径图

Fig.3 Sketch diagrams of the oxygen reduction and incorporation reaction paths: (a) electrode surface path, (b) bulk path, and (c) electrolyte surface path^[16]

对燃料电池的应用至关重要。Mastrikov等人^[40]对 LaMnO_3 晶体表面的原子和电子结构进行了密度泛函理论(DFT)研究,结果表明, $\text{LaMnO}_3(001)$ 表面呈现出了较大的褶皱现象,在表面附近呈现出影响原子和分子的吸附的电子密度的重新分布。Zhou等^[35]也应用第一性原理对比研究了B位离子的改变对表面几何结构的影响(见图4)。结果表明, LaO -终端表面的褶皱程度比 BO_2 -终端表面更大。这主要是因为第1层的氧原子和金属原子在 LaO -终端表面向相反的方向弛豫。此外,当B位离子改变时, LaO -终端表面的褶皱程度变化非常小,而在 BO_2 -终端表面褶皱呈现较大波动,并在 BO_2 -终端表面按照 $\text{Fe} < \text{Co} < \text{Mn} < \text{Ni}$ 顺序增大。

分子氧在阴极表面的吸附是一个非常重要的过程,氧在表面的吸附与氧还原反应机制密切相关。因此,进一步对比分析了 O_2 分子在4种不同B位离子 $\text{LaBO}_3(\text{Mn, Fe, Co, Ni})$ 表面的吸附能。结果发现, O_2 分子在Hollow位的吸附能比其它吸附位更大。从图5可以得出,不同B位离子表面对应的 O_2 分子的吸附能差别较大。对于4种不同阴极材料, O_2 分子在表面的吸附能呈现出 $\text{Mn} > \text{Co} > \text{Fe} > \text{Ni}$ 的变化趋势。催化剂的催化活性很大程度上取决于氧在表面的吸附强度, O_2 分子在 $\text{LaMnO}_3(001)$ 表面具有最高的吸附能($E_{\text{ads}} = -1.59 \text{ eV}$),这表明 LaMnO_3 阴极材料对氧的吸附效率高,表现出对ORR具有更高的催化活性,这与文献报道的实验结果一致。Aniagyei等人^[41]也应用第一性原理研究了Ca、Sr、Ba掺杂对 LaMnO_3 阴极氧还原反应影响。

Kotomin等人^[42]应用从头算DFT平面波方法研究了氧原子和氧分子在 $\text{LaMnO}_3(001)$ 表面的吸附和扩散。结果表明,吸附的O离子在表面的迁移能达到 2.00 eV ,吸附的O原子可以穿透电极的第1层,表面氧空位的迁移能为 0.69 eV ;对于吸附在表面Mn离子的O原子周围表面氧空位的形成导致了O-Mn结合能的增加(0.74 eV),吸附的O原子进入到空位的过程没有能量势垒。

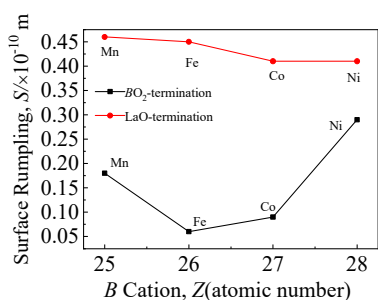


图4 改变B位离子对应2个终端表面的褶皱程度S

Fig.4 Surface rumpling S of two termination surfaces versus B cations^[35]

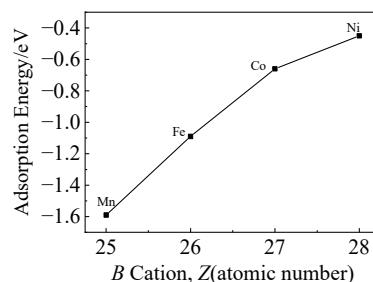


图5 改变B位离子对应表面空位的吸附能

Fig.5 Adsorption energies of surface hollow sites versus B cations^[35]

Zhou等^[31]也对 O_2 分子在 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3(\text{LSM})$ 的(001)表面的吸附和解离机制进行了研究,确立了 O_2 分子在 MnO_2 -终端面最有利的吸附位置是Mn位,而在 $\text{La}(\text{Sr})\text{O}$ -终端面最有利的吸附位置是Hollow位; O_2 分子吸附在 $\text{La}(\text{Sr})\text{O}$ -终端面的Hollow位最容易解离成氧原子,这有助于在LSM表面的离子输运,这与Piskunov等人^[43]应用杂化交换关联泛函研究分子氧和原子氧与LSM(001)面的相互作用的结论一致。另外,他们也进行了从头算热力学预测,相图结果表明,在典型的SOFC工作条件($T=1100 \text{ K}$, $P_{\text{O}_2}=0.2P_0$)下,吸附的O原子可以稳定在LSM(001)阴极表面。同样,相关的DFT研究认定了氧还原反应的速率决定步骤(RDS)是 O_2 分子到2个氧原子的解离、与表面氧空位的相遇和吸附解离的氧原子在表面的扩散,因此可以通过提高表面空位浓度及迁移率,减少所需的扩散长度来提升氧还原反应速率^[44]。

Choi等人^[45]为了预测 O_2 与 LaMnO_3 和 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{2.75}$ 相互作用的速率常数,利用Nudged Elastic Band (NEB)方法构建了 O_2 与 LaMnO_3 和 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{2.75}$ 相互作用的势能分布见图6和图7。在 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{2.75}$ 表面氧的解离活化能远小于 LaMnO_3 表面,氧空位的存在有效地增强了氧的解离动力学。通过这种分子水平上的动力学和机制的研究,可以帮助理解阴极材料的氧还原反应动力学,为合理设计更高催化活性的SOFC阴极材料提供支撑。

实验研究^[46-51]已经表明,贵金属负载在 $\text{ABO}_{3-\delta}$ 型氧化物表面不仅为电子提供了更多的传导路径,而且可以形成更多的有效反应位,从而导致 $\text{ABO}_{3-\delta}$ 型氧化物催化活性的明显增强。Zhou等^[32]采用第一性原理DFT方法,通过对贵金属(Ag、Pt和Pd)原子在LSM阴极材料表面吸附及有贵金属预吸附的LSM阴极材料表面的氧吸附和氧还原反应的研究,从理论上揭示

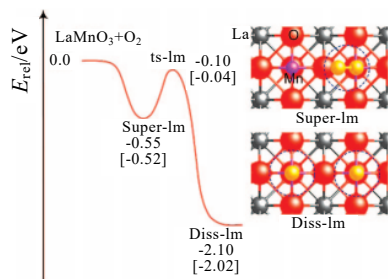


图 6 O_2 - LaMnO_3 相互作用的中间态和产物的势能面和顶视图 (虚线圆表示表面吸附的氧)

Fig.6 Potential energy profile and top views of an intermediate state and products for O_2 - LaMnO_3 interactions (dashed circles represent adsorbed oxygen species on the surface)^[45]

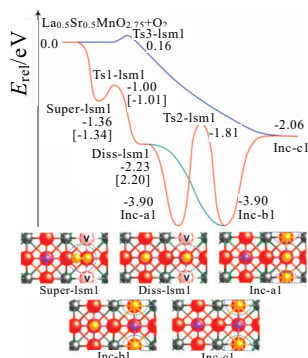


图 7 O_2 - $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{2.75}$ 相互作用的中间态和产物的势能面和顶视图(V表示氧空位, 虚线圆表示吸附的氧)

Fig.7 Potential energy profiles and top views of an intermediate state and products for O_2 - $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{2.75}$ interactions(V denotes an oxygen vacancy; dashed circles represent adsorbed oxygen species)^[45]

了贵金属/LSM 体系对氧还原反应的催化机制问题,验证了贵金属的引入促进了 O_2 分子解离吸附的实验结论^[52-53]。贵金属 (Ag、Pt 和 Pd) 原子在 LSM(001) 表面的吸附结果表明, Ag 和 Pd 在 MnO_2 -终端表面最稳定的吸附位置是 O 位, 而 Pt 更有利的吸附位置是 Mn 位; 3 种贵金属在 LSM(001) 表面的吸附能呈现出 $\text{Pt} > \text{Pd} > \text{Ag}$ 的趋势。贵金属原子预吸附到表面后, 使 O_2 分子的吸附能由 0.495 eV 提高到 0.591~1.188 eV, O_2 分子的键长和键布局分析证明了贵金属原子的预吸附能够促进 O_2 分子的解离。图 8 描述了由于 Ag 的预吸附导致电荷的重新分布, 在 Mn-O 成键区域有明显的电荷聚集。

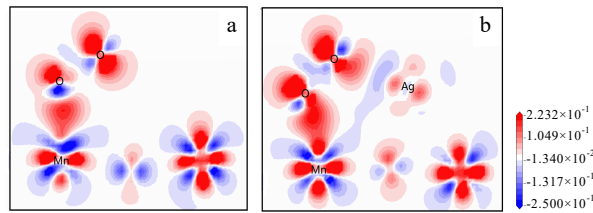


图 8 Ag 吸附后差分电荷密度图

Fig.8 Difference electron density maps of the Ag pre-adsorption: (a) without Ag adsorption and (b) with Ag adsorption (red and blue colors represent accumulation and depletion of charge, respectively)^[31]

1.2 镧钴铁 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ 氧化物

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) 在 600~800 °C 间具有良好的电子导电性、高氧表面交换系数、较高的氧空位浓度而作为第 2 代 SOFC 阴极材料而备受关注^[54-56]。

董雨龙^[57]等人采用第一性原理研究了 F 掺杂对 LSCF 电子结构影响、氧分子在 (100) 表面吸附能的变化及氧离子迁移活化能的影响。结果表明, F 离子掺杂对晶格结构影响较小, 由于 F 原子得电子能力的降低, 使近邻 Fe 原子对顶位氧分子的吸附增强; F 掺杂会大幅降低氧离子扩散的活化能, 从而提升 LSCF 的阴极性能。

Yang 等人^[58]应用第一性原理计算, 对比研究了 O_2 分子在 $\text{La}_{0.625}\text{Sr}_{0.375}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) 不同表面的吸附和解离。计算结果表明, 对于氧还原反应, 完整的 LSCF(100) 表面的催化活性要低于含有缺陷的 (100) 表面和完整的 (110) 表面。 O_2 分子在完整的 LSCF(100) 表面吸附能力较弱, 吸附能约为 -0.30 eV, 解离能垒为 1.33~1.43 eV。

Wang 等人^[59]基于 DFT 计算, 进一步系统地研究了氧在 LSCF(110) 表面上的吸附、解离和扩散过程。结果发现, O_2 分子更倾向于吸附在 B 位 (Fe 或 Co) 的过渡金属原子上, 而不是在 A 位 (La 或 Sr) 上。氧分子在表面过渡金属原子上形成超氧化物 (O_2^-) 或过氧化物 (O_2^{2-}), 它们之间的异构化能垒小于 0.14 eV。在 SrCo-终端表面的氧空位形成能最小, 表面氧空位的存在促进了氧在 B 位原子上的解离。相反, 在没有表面氧空位的情况下, Co 位上的氧解离需要克服 0.30 eV 的反应能垒, 而 Fe 位上的氧解离需要克服 0.14 eV 的反应能垒。计算得到的最小能量路径表明, 表面氧迁移的能量势垒远高于含氧空位的体相。此外, Co 浓度的增加将有效地促进氧空位的形成, 极大地增强氧的体相输运, 该项研究对氧在 LSCF 阴极上的还原和迁移机制提供了全面的了解。

进一步的理论研究表明, 在LSCF(100)表面Pt团簇的掺杂也可显著提高其催化活性^[58]。对于Pt修饰的LSCF(100)表面, 图9显示了O₂分子吸附在不同的活性位点的吸附构型。O₂分子在界面Fe位和Pt₄团簇的桥位的吸附能分别为-1.16和-1.89 eV, 解离能垒分别降至0.37和0.53 eV; 解离氧从Pt界面到LSCF表面的迁移能垒0.66 eV, 而从Pt团簇的顶位到界面Pt位, 该值为2.58 eV, 这表明氧在Pt团簇上迁移是非常困难的。Bader电荷分析结果进一步表明, 铂团簇向LSCF表面电荷的转移促进了O₂分子的吸附和解离。

Wei 等人^[60]应用 DFT+U 方法研究了 PdO 在 LSCF 表面的修饰结构以及 PdO 修饰后对 LSCF 阴极性能的影响。结果表明, PdO 分子平行吸附在 LSCF 表面 B-8 位置是最稳定的, 其结合能为 3.18 eV; O₂ 分子更容易吸附在 AO-终端表面而不是 BO₂-终端表面。计算得到的分波态密度(PDOS)和 O₂ 吸附在 LSCF 表面的费米能级表明, 在 PdO 修饰的情况下, 比未修饰的表面更容易发生电荷转移, PdO 在 LSCF 表面的修饰使 LSCF 阴极具有更好的氧表面吸附活性。Pd/PdO 与 LSCF 阴极形成的界面, 与洁净 LSCF 表面相比^[61], 能显著提高 LSCF 表面对氧的吸附能力, 特别是在 Pd 原子或团簇与 LSCF 表面形成的界面处; 在 Pd/PdO 团簇和 LSCF 的界面处, 计算得到的氧分子最小解离能垒要小于含有氧空位的 LSCF 表面(0.46 eV), 这表明 Pd/PdO 和 LSCF 之间形成的界面对提高氧还原反应活性具有显著作用。

A位离子表面偏析机制研究方面, 相关的实验研究已经发现在高温处理后的钙钛矿基电极材料如

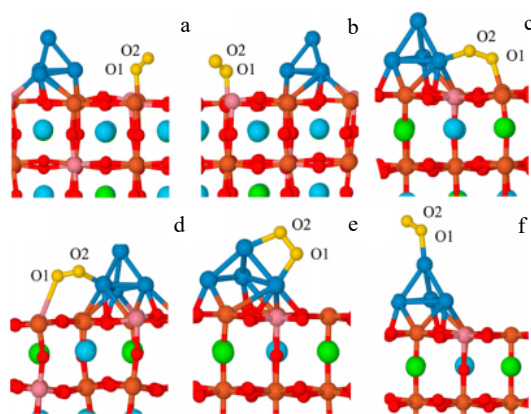


图9 氧吸附在 Pt4/LSCF 表面不同吸附位

Fig.9 Geometric structures of the oxygen adsorbing on Fe_{top} (a), Co_{top} (b), Fe_{int} (c), Co_{int} (d), Pt_{bri} (e) and Pt_{top} (f) sites of the Pt4/LSCF surface (the gold spheres are the adsorbed oxygen atoms)^[58]

La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ}^[62-64]的表面存在掺杂元素Sr²⁺的表面偏析。Ding等人^[65]采用第一性原理方法研究了Sr²⁺在LSCF表面的偏析机制, 确定了Sr²⁺表面偏析的热力学驱动力是电荷和应力与主晶格的不匹配, 可以通过应用压缩应变和减小表面电荷2种方式来抑制Sr²⁺的表面偏析。

1.3 钡锶钴铁 Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ} 氧化物

Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ} (BSCF) 钙钛矿氧化物作为一种电子-离子混合导体, 由于具有较高的氧还原催化活性和良好的氧离子渗透性而引起人们的广泛关注^[66-68]。

氧空位作为氧离子传输的载体, 因而氧离子电导率与氧空位浓度密切相关。BSCF阴极材料的氧空位形成能为1~2 eV, 比同结构的LaMnO₃ (5.02 eV) 和SrTiO₃ (5.15 eV)^[69]小得多, 这将导致空位浓度成数量级的增加, 这种快速氧输送正是SOFC在实际应用中所需要的。氧空位的产生也引起了与局部晶格扰动相关的局域电荷的重新分布和平衡体积的膨胀^[70]。

Kotomin 等人^[71]通过 DFT 计算得到了 Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1-y}Fe_yO_{3-δ} 中氧空位形成能和迁移能垒的变化趋势, 研究结果与实验数据符合很好。氧空位形成能 E_v 随Fe含量的增加几乎呈线性增加(如图10), E_v 随着Fe含量的增加而增大, 这与富铁材料的费米能量的增强有关。氧离子迁移是沿BO₆八面体边缘沿略微偏离B离子的弯曲路径跳跃到氧空位的过程, 在过渡态时, 迁移的氧离子是通过1个由2个A和1个B阳离子组成的三角形。计算结果也证实, 含有最高钴含量(即Fe含量约为20%)成分的 Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1-y}Fe_yO_{3-δ} 仍然保持立方钙钛矿相, 此时具有最低的氧空位形成能和最低的氧空位迁移能垒, 因此最适合用于SOFC的阴极材料。

Gangopadhyay等人^[72]利用平面波赝势DFT研究了 Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} 中不同的阳离子和氧空位排

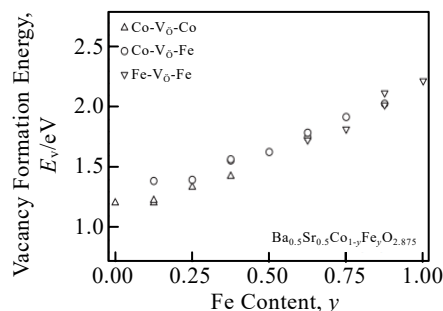


图10 Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1-y}Fe_yO_{2.875}中氧空位形成能和Fe离子含量关系

Fig.10 Oxygen vacancy formation energy E_v as a function of iron content y in Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1-y}Fe_yO_{2.875}^[71]

序问题。研究结果表明,阳离子是完全无序排列,而氧空位表现出强烈的簇状排列倾向。在 $\delta=0.125$ 时,第 1 个氧空位的最佳位置是在 Fe 和 Co 阳离子之间;第 2 个氧空位最佳位置是在同一 Co 离子的配位域中;在 $\delta=0.375$ 时,氧空位优先排列为 L 型三聚体结构,而 $\delta=0.5$ 时的氧空位优先排列为方形四聚体结构。在移除第 4 个氧原子后,4 个氧空位的位置如图 11 所示,这些结果为研究氧在 BSCF 中的扩散奠定了必要的理论基础。

为了研究缺氧 BSCF 中的空位团聚和相稳定性问题,Gangopadhyay 等人^[73]利用平面波 DFT 预测氧空位迁移的活化能和稳定性。采用对称约束搜索和 NEB 方法,表征了氧离子进入到附近被不同阳离子包围的氧空位的过渡态,发现活化能在 30~50 kJ/mol 范围内变化,与实验数据吻合良好。另外,发现 Co 和 Ba 阳离子的存在降低了氧空位迁移的活化能,基于这一发现,可以认为增加这些阳离子的浓度可能会提高离子导电性,有利于在降低工作温度的情况下设计更为高效的 SOFC。

Lu 等人^[74]设计了一种以 BSCF 为芯,LSM 为壳(LSM@BSCF)的核壳结构固体氧化物燃料电池复合阴极实现了高稳定性和电化学活性的双重优化。用第一性原理方法研究了核壳界面的原子结构、氧空位形成、氧的吸附和扩散。结合能和界面能的计算结果表明,LSM(100)的 La/Sr-O 表面和 BSCF(100)的 Co/Fe-O 表面的结合是最有利的复合结构,在 BSCF 中氧空位更容易形成,这导致 BSCF 的氧离子导电性要优于 LSM,

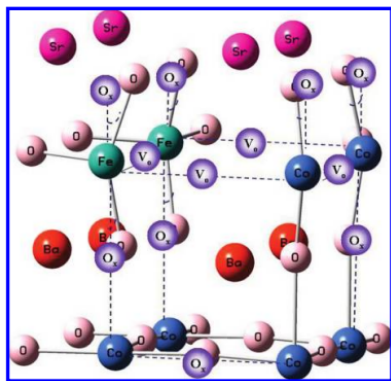


图 11 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.5}$ 超胞基态结构(4 个氧空位表示为 V_O , 初始氧空位氧原子的位置表示为 O_x)

Fig.11 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.5}$ supercell ground state structure (four oxygen vacancies are denoted as V_O ; the positions of oxygen atoms in the initial vacancy free lattice are labeled as O_x)^[72]

在界面处从 LSM 到 BSCF 的氧扩散势垒为 0.66 eV,这说明在界面处更容易实现氧离子输运。

2 $A_2\text{BO}_{4+\delta}$ 结构阴极材料

$A_2\text{BO}_{4+\delta}$ 结构氧化物由于 B 位金属的混合价态导致的电子传导性, AO 层有足够空间可以容纳过量的氧而产生的氧离子传导特性以及氧还原电催化性,这些性能使其成为具有较好发展前景的中低温 SOFC 阴极选择性材料^[75-78]。

Akbay 等人^[79]研究了氧在 La_2NiO_4 的 LaO-终端面上吸附和解离过程,结果表明,LaO-终端表面的电子结构能够促进电荷从表面 La 原子向吸附 O 原子的转移,对于无缺陷的(001)表面,更有利于氧的吸附和解离,计算得到氧的解离活化能约为 1.0 eV,这些发现对于从根本上理解氧与复杂金属氧化物表面的相互作用具有深远的意义。

对于 La 位的掺杂, Sr 被证明是最可溶的碱土金属元素^[80],同时 Sr 的掺杂也增强了 La_2NiO_4 的稳定性^[81]。Zhou 等^[36]应用第一性原理计算方法研究了 La_2NiO_4 的电子结构、表面偏析和氧的吸附。对于完整表面, Sr 的表面偏析能为 0.607 eV,对于含有氧缺陷表面, Sr 的表面偏析能为 0.481 eV,表面氧空位的存在,抑制了 Sr 的表面偏析,分析原因是氧空位的引入导致表面压缩应变。体相的氧空位形成能要大于表面,说明氧空位更易存在于表面。Sr 偏析表面后,氧空位形成能增加, Sr 的表面偏析抑制了表面氧空位的形成。氧分子在 LaSrNiO_4 (100) 表面 4 个吸附位吸附能的绝对值大小表现出 $\text{Ni} > \text{O} > \text{La} > \text{Sr}$ 趋势; La 位和 Sr 位相比, La 位的吸附更稳定, Sr 的引入减弱了 O_2 分子在表面的吸附,这是因为 La 原子的价电子层含有 5d 和 6s 电子,增加的 d 轨道电子导致 6s 价层轨道的极化; Mulliken 电荷分析结果表明,对于所有吸附位置,电子都从表面转移到吸附氧,这与差分电荷密度图的结果一致^[82]。从态密度的计算结果可以看出, O 2p 态和 Ni 3d 态出现杂化(图 12),这表明 Ni 原子和 O 原子通过 Ni-O 化学键结合在一起。

LaSrCoO_4 具有较低的氧空位形成能和迁移能,这正是 SOFC 阴极所需要的性能。Zhou 等人^[83]利用基于 DFT 的计算模拟预测了 LaSrCoO_4 的氧空位形成和氧吸附动力学机制,得到了氧分子在 LaSrCoO_4 (010) 表面不同位置的最佳吸附构型和吸附能。研究结果表明,在 LaSrCoO_4 的体相($E_{\text{V}(\text{O})}=3.22$ eV)和 LaSrCoO_4 的(010)表面($E_{\text{V}(\text{O})}=2.12\sim 2.35$ eV)更容易形成氧空位,进一步预测了氧离子迁移能垒 E_m 为 0.82 eV。对于所有位置的吸附,吸附物在完整表面上的吸附都不如在缺陷表面上

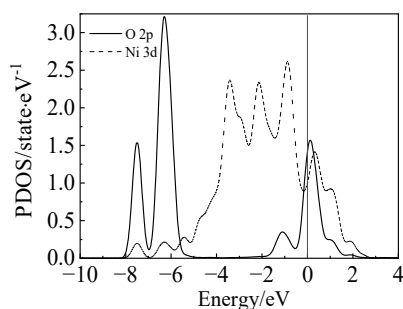


图 12 吸附在LSNO(100) 表面的O原子和表面Ni原子的PDOS

Fig.12 Calculated PDOS of Ni and O after O_2 molecule adsorption at LSNO(100) surface (the Fermi level is set to be 0)^[36]

稳定。在Co位的吸附更稳定, 吸附能分别为3.10 eV (超氧根)和5.43 eV (过氧根)。通过吸附能的对比, 在Co位上氧的还原比La或Sr位更有利; 态密度分析表明, Co和O之间存在较强杂化, 这也支持了在 $A_2BO_{4+\delta}$ 型材料中过渡金属阳离子比碱土金属或镧系金属更具活性的事实。

3 $AA'B_2O_{5+\delta}$ 结构阴极材料

双钙钛矿层状结构 $ABaCo_2O_{5+\delta}$ (A为稀土) 作为中温SOFC的阴极同样表现出优异的电化学性能^[84-88]。Zhou等^[37]最近采用基于自旋极化DFT对正交结构(见图13) $GdBaCo_2O_{5+\delta}$ (GBCO)的电子结构和氧在BaO-终端面的吸附性能进行了研究。计算得到不同位置的氧空位形成能, 由图14可以得出, 位于BaO层的O1和O2位置氧空位的形成能较高, 位于GdO层的O5位置氧空位的形成能最低, 这一结论与Seymour等人^[89]的研究结果一致, 位于BaO层的O1空位的形成能为2.694 eV, 显著高于GdO层O5空位的形成能(0.645 eV)。Bader电荷分析表明, O_2 分子吸附后, 吸附物和表面离子之间发生了电荷的重新分布。对于GBCO(001)的完整表面和缺陷表面, 桥位都是最稳定的吸附位置。氧空位的存在有利于氧的吸附和O-O键的断裂, 通过充当表面活性点位来增强表面活性。

Hermet等人^[90]通过分子动力学模拟研究了氧在 $GdBaCo_2O_{5.5}$ 化合物中的扩散机制。研究结果证实了氧在1000~1600 K之间, 扩散的活化能约为0.60 eV, 这与实验结果一致; 进一步研究氧的扩散机制, 可以发现这种扩散主要发生在Co面上, 而大多数氧空位都存在于Gd面上。氧的扩散运动分析表明, Gd平面可以看作是氧空位的源汇, 而不是氧的快速输运通道。

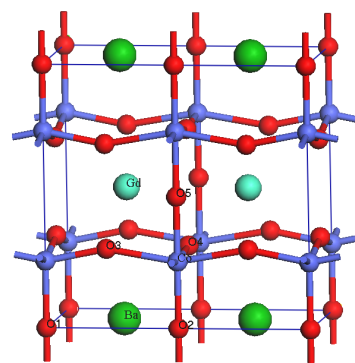


图 13 正交结构的GBCO

Fig.13 Orthorhombic structure of GBCO^[37]

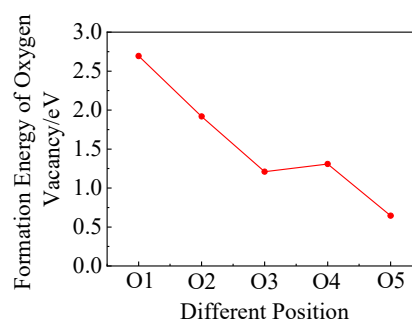


图 14 不同位置氧空位的形成能

Fig.14 Formation energies of different oxygen vacancies for the GBCO double perovskites (for the numbering of oxygen vacancies refers to Fig.13)^[37]

考虑到 $GdBaCo_2O_{5.5}$ 具有独特的电磁特性, Zhang等人^[91]的第一性原理计算表明, G-型反铁磁是最稳定的基态, Co为高自旋态, 这与中子衍射和XAS光谱的观测结果相吻合。进一步研究表明, 引入铁掺杂剂可以提高铁磁相在低温下的稳定性, 这与实验报道的结论一致。此外, 还讨论了钴离子价态变化引起的附加氧空位, 靠近附加氧空位的Co离子的磁矩有所降低。

Marrero-Jerez等人^[92]给出了在150~900 °C温度范围内 $GdBa_{1-x}Sr_xCo_2O_{5+\delta}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 1.0$) 和 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ 氧脱附分布图, $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ 和 $GdBa_{1-x}Sr_xCo_2O_{5+\delta}$ ($x=1.0$) 氧脱附分布图非常相似, 在图中呈现出2个清晰的脱附峰, 1个脱附峰出现在400 °C (α 峰), 另1个峰出现在900 °C高温区 (β 峰), 这可能是由于 Co^{4+} 还原为 Co^{3+} 和 Co^{3+} 还原为 Co^{2+} 的原因。而对于 $GdBaCo_2O_{5+\delta}$ 的情况是, 在 α 峰的位置出现2个脱附峰, 这可以用氧在 GdO_6 和 CoO_2 2个面的脱附来解释。

Seymour等人^[89,93]同样将分子动力学模拟应用到 $PrBaCo_2O_{5.5}$ 的研究, 结果表明, $PrBaCo_2O_{5.5}$ 具有高度

的各向异性扩散机制, 尽管 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ 的活化能与 $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ 不同, 但2种化合物存在共同的扩散途径。发现镧系阳离子的性质对氧扩散性能有很大影响, 较大的离子半径会导致较低的活化能和较好的低温扩散率, 它们决定了这些化合物在电化学体系中的输运性质, 而输运性质决定了这些化合物在电化学体系中的性能。Anjum等人^[94]应用DFT和MD理论方法研究了 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ 表面Ba离子的偏析机制。结果表明, O离子的迁移和氧空位的形成不易出现在Ba平面上, 表面能的计算结果揭示了含有Ba离子的表面最稳定, Ba离子的偏析导致在附近表面区域形成无序结构, 这些研究为通过分子水平调控阳离子偏析来提高电极性能提供了思路。

4 结果与展望

第一性原理计算对于深入理解材料表面化学、电子结构和氧还原反应活性之间的关系至关重要, 可以为阴极材料的选择和设计提供理论指导。目前在相关的表面结构和氧还原反应的计算模拟研究中所建立的模型(通常为混合的AO和 BO_2 -终端面)都没有考虑实际电极表面是A位偏析, 这与实验观察到的表面终端的原子分布形成鲜明对比。A位阳离子在钙钛矿氧化物表面的偏析影响着SOFC阴极的氧还原反应活性和稳定性, 对于控制SOFC阴极反应至关重要。然而, 由于偏析对表面原子和电子结构及氧还原反应活性的影响机制目前还未阐述清楚。例如新的表面和组分如何影响着表面电子结构, A位阳离子的偏析如何影响材料表面的氧交换动力学, 为什么AO终端面是最稳定并且对氧还原反应具有较高的活性等等。相关的理论研究也没有讨论双钙钛矿结构(如1125)A位的偏析机制问题, 也都没有考虑第二相在其表面的形成, 所以从原子水平角度去研究这些问题对于理解钙钛矿电极材料的电催化性能尤为重要。

另外, 还注意到, 第一性原理计算是在0 K下进行, 未来的研究将更多考虑使用从头算热力学方法来处理真实的SOFC工作条件(考虑到温度和氧分压等), 同时注重第一性原理计算与实验研究的结合, 关注相同参数的实验值与理论值之间的对比, 并开展实验数据与相关理论计算值之间的关联分析, 为合理设计和开发高性能的新型SOFC阴极材料提供科学依据和理论指导。

参考文献 References

- [1] Cao Dan(曹 丹), Zhou Mingyang(周明扬), Liu Zhijun(刘志军) *et al. Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2020, 35(9): 1047
- [2] Xu Han(徐 晗), Zhang Lu(张 璐). *Acta Physica Sinica* (物理学报)[J], 2021, 70(12): 128 801
- [3] Shin J F, Xu W, Zanella M *et al. Nature Energy*[J], 2017, 2: 16 214
- [4] Lin Youchen(林圀辰), Luo Linghong(罗凌虹), Wu Yefan(吴也凡) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(S1): 254
- [5] Lü Zewei(吕泽伟), Han Minfang(韩敏芳), Sun Zaihong(孙再洪) *et al. Acta Chimica Sinica*(化学学报)[J], 2021, 79: 763
- [6] Singhal S C. *Solid State Ionics*[J], 2000, 135(1-4): 305
- [7] Chen K F, Lv Z, Chen X J *et al. Journal of Power Sources*[J], 2007, 172(2): 742
- [8] Lei Z, Zhu Q H, Zhao L. *Journal of Power Sources*[J], 2006, 161(2): 1169
- [9] Xia C R, Rauch W, Chen F L *et al. Solid State Ionics*[J], 2002, 149(1-2): 11
- [10] Shao Z P, Haile S M. *Nature*[J], 2004, 431(7005): 170
- [11] Druce J, Ishihara T, Kilner J. *Solid State Ionics*[J], 2014, 262: 893
- [12] Taskin A A, Lavrov A N, Ando Y. *Applied Physics Letters*[J], 2005, 86: 091 910
- [13] Kim G, Wang S, Jacobson A J *et al. Journal of Materials Chemistry*[J], 2007, 17(24): 2500
- [14] Druce J, Tellez H, Burriel M *et al. Energy & Environmental Science*[J], 2014, 7(11): 3593
- [15] Mao Zongqiang(毛宗强), Wang Cheng(王 城). *Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells*(低温固体氧化物燃料电池) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific & Technical Publishers, 2013: 122
- [16] Fleig J. *Annual Review of Materials Research*[J], 2003, 33: 361
- [17] Adler S B, Chen X Y, Wilson J R. *Journal of Catalysis*[J], 2007, 245(1): 91
- [18] Kotomin E A, Mastrokov Y A, Merkle J. *Current Opinion in Electrochemistry*[J], 2020, 19: 122
- [19] Savioli J, Watson G W. *Current Opinion in Electrochemistry*[J], 2020, 21: 14
- [20] Lu X K, Yang X, Jia L C *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2019, 44(31): 16 359
- [21] Choi Y M, Mebane D S, Lin M C *et al. Chemistry of Materials*[J], 2007, 19(7): 1690
- [22] Choi Y M, Lin M C, Liu M L. *Angewandte Chemie*[J], 2007, 46(38): 7214
- [23] Pavone M, Ritzmann A M, Carter E A. *Energy &*

- Environmental Science*[J], 2011, 4(12): 4933
- [24] Kresse G, Hafner J. *Physical Review B*[J], 1994, 49(20): 14 251
- [25] Kresse G, Furthmüller J. *Physical Review B*[J], 1996, 54(16): 11 169
- [26] Blochl P E. *Physical Review B*[J], 1994, 50(24): 17 953
- [27] Kresse G, Joubert D. *Physical Review B*[J], 1999, 59(3): 1758
- [28] Clark S J, Segall M D, Pickard C J *et al.* *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*[J], 2005, 220(5-6): 567
- [29] Feng Gang(冯 刚). *Catalysis Theory and Computation(催化理论与计算)*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2022: 103
- [30] Zhou Y J, Lü Z, Guo P Z *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2012, 258(7): 2602
- [31] Zhou Y J, Lü Z, Wei B *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2012, 209: 158
- [32] Zhou Y J, Lü Z, Wei B *et al.* *Fuel Cells*[J], 2012, 12(6): 1048
- [33] Zhou Y J, Lü Z, Wei B *et al.* *Solid State Communications*[J], 2015, 201: 31
- [34] Zhou Yongjun, Lü Zhe, Xu Shifeng *et al.* *Fuel Cells*[J], 2015, 15(6): 839
- [35] Zhou Y J, Lü Z, Xu S F *et al.* *Ionics*[J], 2016, 22: 1153
- [36] Zhou Y J, Lü Z, Xu S F *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2016, 41(46): 21 497
- [37] Zhou Y J, Lü Z, Xu S F *et al.* *Solid State Communications*[J], 2020, 311: 113 871
- [38] Wang W, Jiang S P. *Solid State Ionics*[J], 2006, 177(15-16): 1361
- [39] Israel C, Calderon M J, Mathur N D. *Materials Today*[J], 2007, 10(10): 24
- [40] Mastrikov Y A, Heifets E, Kotomin E A *et al.* *Surface Science*[J], 2009, 603(2): 326
- [41] Aniagyei A, Kwawu C, Kwakye R *et al.* *Materials for Renewable and Sustainable Energy*[J], 2021, 10: 15
- [42] Kotomin E A, Mastrikov Y A, Heifets E *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2008, 10(31): 4644
- [43] Piskunov S, Jacob T, Spohr E. *Physical Review B*[J], 2011, 83(7): 073 402
- [44] Mastrikov Y A, Merkle R, Heifets E *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C* [J], 2010, 114(7): 3017
- [45] Choi Y M, Lynch M E, Lin M C *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2009, 113(17): 7290
- [46] Yu Liang(余 亮), Yu Fangyong(于方永), Yuan Lili(苑莉莉) *et al.* *Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报)*[J], 2016, 32(2): 503
- [47] Zhou W, Shao Z P, Liang F L *et al.* *Journal of Materials Chemistry*[J], 2011, 21(39): 15 343
- [48] Uchida H, Arisaka S, Watanabe M. *Solid State Ionics*[J], 2000, 135(1-4): 347
- [49] Watanabe M, Uchida H, Shibata M *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1994, 141(2): 342
- [50] Ming Caibing(明彩兵), Ye Daiqi(叶代启), Liu Yanli(刘艳丽) *et al.* *Environmental Science(环境科学)*[J], 2008, 29(3): 576
- [51] Haanappel V A C, Rutenbeck D, Mai A *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2004, 130(1-2): 119
- [52] Huang T J, Chou C L. *Fuel Cells*[J], 2010, 10(4): 718
- [53] Watanabe M, Uchida H, Shibata M *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1994, 141(2): 342
- [54] Tietz F, Haanappel V A C, Mai A *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2006, 156(1): 20
- [55] Liu Z, Liu M F, Yang L *et al.* *Journal of Energy Chemistry*[J], 2013, 22(4): 555
- [56] Jia W H, Huang Z N, Sun W *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2021, 490(1): 229 564
- [57] Dong Yulong(董雨龙), Li Zongbao(李宗宝), Wang Ao(王 傲) *et al.* *Chinese Journal of Engineering(工程科学学报)*[J], 2022, 44(6): 1014
- [58] Yang W Q, Wang Z B, Wang Z Q *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2014, 6(23): 21 051
- [59] Wang Z B, Peng R R, Zhang W H *et al.* *Journal of Materials Chemistry*[J], 2013, 1(41): 12932
- [60] Wei M R, Li H Z, Guo G L *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2017, 42(36): 23 180
- [61] Wei M R, Li H Z, Chen X Y *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2021, 562(1): 150 218
- [62] Druce J, Ishihara T, Kilner J. *Solid State Ionics*[J], 2014, 262: 893
- [63] Viitanen M M, Welzenis R G, Brongersma H H. *Solid State Ionics*[J], 2002, 150(3-4): 223
- [64] Zhang Y B, Nicholas J D. *Journal of The Electrochemical Society*[J], 2021, 168(2): 024 522
- [65] Ding H, Virkar A V, Liu M *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2013, 15(2): 489
- [66] Chen Dengjie, Shao Zongping. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2011, 36(11): 6948
- [67] Patra H, Rout S K, Pratihari S K *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2011, 36(18): 11 904
- [68] Zhou W, Ran R, Shao Z P *et al.* *Acta Materialia*[J], 2008, 56(12): 2687
- [69] Zhukovskii Y, Kotomin E A, Evarestov R A *et al.* *International Journal of Quantum Chemistry*[J], 2007,

- 107(14): 2956
- [70] Mastrikov Y A, Kuklja M M, Kotomin E A *et al. Energy & Environmental Science*[J], 2010, 3(10): 1544
- [71] Kotomin E A, Mastrikov Y A, Kuklja M M *et al. Solid State Ionics*[J], 2011, 188(1): 1.
- [72] Gangopadhyay S, Inerbaev T, Masunov A E *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2009, 1(7): 1512
- [73] Gangopadhyay S, Masunov A E, Inerbaev T *et al. Solid State Ionics*[J], 2010, 181(23-24): 1067
- [74] Lu X K, Yang X, Jia L C *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2019, 44(31): 16 359
- [75] Kharton V V, Yaremchenko A A, Shaula A L. *Journal of Solid State Chemistry*[J], 2004, 177(1): 26
- [76] Mauvy F, Lalanne C, Bassat J M *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2005, 25(12): 2669
- [77] Boehm E, Bassat J M, Dordor P *et al. Solid State Ionics*[J], 2005, 176(37-38): 2717
- [78] Tealdi C, Ferrara C, Malavasi L *et al. Phys Rev B*[J], 2010, 82(17): 174 118
- [79] Akbay T, Staykov A, Druce J *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2016, 4(34): 13 113
- [80] Read M S D, Islam M S, King F *et al. The Journal of Physical Chemistry B*[J], 1999, 103(9): 1558
- [81] Granados X, Fontcuberta J, Valletregi M *et al. Journal of Solid State Chemistry*[J], 1993, 102(2): 455
- [82] Zhou J, Chen G, Wu K *et al. The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2013, 117(25): 12 991
- [83] Zhou J, Chen G, Wu K *et al. Applied Surface Science*[J], 2012, 258(7): 3133
- [84] Parfitt D, Chroneos A, Tarancon A *et al. Journal of Materials Chemistry*[J], 2011, 21(7): 2183
- [85] Antipinskaya E A, Marshenya S N, Politov B V *et al. Solid State Ionics*[J], 2019, 339: 115 002
- [86] Zhou Q J, He T M, Yuan J. *Journal of Power Sources*[J], 2008, 185(2): 754
- [87] Zhang Wenrui(张文锐), Zhang Zhihui(张智慧), Gao Ligu(高立国) *et al. Progress in Chemistry*(化学进展)[J], 2016, 28(6): 961
- [88] Taskin A A, Lavrov A N, Ando Y. *Applied Physics Letters*[J], 2005, 86: 091 910
- [89] Seymour I D, Chroneos A, Kilner J A *et al. Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2011, 13(33): 15 305
- [90] Hermet J, Geneste G, Dezanneau G. *Applied Physics Letters*[J], 2010, 97: 174 102
- [91] Zhang Q P, Wu X S, Kan E. *Current Applied Physics*[J], 2016, 16(9): 1094
- [92] Marrero-Jerez J, Peña-Martínez J, Núñez P. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 606: 269
- [93] Seymour I D, Tarancón A, Chroneos A *et al. Solid State Ionics*[J], 2012, 216: 41
- [94] Anjum U, Agarwal M, Khan T S *et al. Ionics*[J], 2020, 26: 1307

Research Progress of First-Principles of Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cells

Zhou Yongjun¹, Lü Zhe², Xu Shifeng¹, Yang Xu¹, Xu Dan¹

(1. College of Science, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110036, China)

(2. School of Physics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: Solid oxide fuel cell (SOFC) possesses outstanding advantages of broad fuel sources and high energy conversion efficiency. It is considered one of the most promising clean energy technologies in the future. At present, the hot spot of SOFC research is to reduce the working temperature to the low temperature zone of 500-800 °C. This can reduce the operating cost, and increase the reliability and accelerate the commercialization process of SOFC. The cathode is an important component of SOFC. It is very important to design and optimize cathode materials with high activity for oxygen reduction reaction. The electron-ion mixed conductive (MIECs) oxide with perovskite structure or layered structure derived from perovskite structure are the most studied SOFC cathode materials. First principles can compensate for the lack of experimental information. It is proved to be a powerful tool to elucidate reaction mechanism as the technique can provide electronic structure, geometrical parameters, adsorption energy and transition state information. It can provide scientific basis and theoretical guidance for rational design and development of high performance new SOFC cathode materials. This article reviewed the formation and migration of oxygen vacancies in perovskite cathode and the adsorption, the dissociation, the transmission process of oxygen on the cathode surface (including the introduction of precious metals) and summarized the previous research results. Finally, the problems of current research and the future research direction of perovskite cathode simulation were summarized and prospected.

Key words: solid oxide fuel cell; perovskite; oxygen reduction reaction; first principles

Corresponding author: Zhou Yongjun, Ph. D., Professor, College of Science, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110036, P. R. China, Tel: 0086-24-89724418, E-mail: zhouyj999@126.com