

# Co-Nb 缺陷对 $\text{Sr}_2\text{Co}_x\text{Nb}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ 导电性能影响的第一性原理研究

张 健<sup>1,2</sup>, 艾德生<sup>2</sup>, 林旭平<sup>1,2</sup>, 徐 舜<sup>1,2</sup>, 葛 奔<sup>3</sup>

(1. 清华大学 先进核能技术协同创新中心, 北京 100084)

(2. 清华大学 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

(3. 中国矿业大学(北京), 北京 100083)

**摘 要:** 选择  $\text{Sr}_2\text{Co}_x\text{Nb}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ (SCNO)作为电极材料进行了研究。SCNO 中 Co 和 Nb 具有相近的半径, 且共价态差异很小, 因此存在本征阳离子无序缺陷。利用第一性原理以及密度泛函理论对 SCNO 以及存在  $\text{Co}_{\text{Nb}}\text{-Nb}_{\text{Co}}$  反占位缺陷的 SCNO 进行了计算。计算结果表明, GGA-PBE 函数在修正情况下能够很好的符合实际实验数据。利用该函数计算对比实验数据, 可发现 O 空位对其导电率起到了至关重要的作用。Co 与 Nb 在其正常位置时, Co 为+2, +3, +4 价(大部分为+3 价, +4 价极少), Nb 为+4, +5 价, 位于反占位缺陷位置时, Co 为+2 价, 而 Nb 为+4 价。计算结果显示氧空位形成能量大小排序为:  $\text{Co}^{3+}\text{-O-Nb}^{5+} > \text{Co}^{2+}\text{-O-Co}^{3+} > \text{Nb}^{4+}\text{-O-Nb}^{5+}$ 。并且  $\text{Co}^{2+}\text{-O-Co}^{3+}$  与  $\text{Nb}^{4+}\text{-O-Nb}^{5+}$  之间电子位移越多, 电子斥力会越弱, 而空位稳定性越强。因此可得阳离子无序程度越高, 电导率也越高。

**关键词:** SOFC; 第一性原理; 反占位缺陷; SCNO

中图分类号: TM911.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-249-05

燃料电池(Fuel Cells)可以直接将燃料中的化学能转化为电能<sup>[1]</sup>, 可高效利用大量化石燃料以及生物燃料发电。而在燃料电池体系中, 固体氧化物燃料电池(SOFC)的能量利用率最高, 理论上可达 90%以上<sup>[2]</sup>, 且 SOFC 还具有燃料适用范围广, 电极反应迅速, 不需要贵金属催化剂, 可靠性、安全性更高; 低排放、低噪音等优势<sup>[3-5]</sup>, 由于其具有模块化特点, 可根据不同的用途采用不同规模的 SOFC, 应用到家庭、工业生产、办公、军事等领域<sup>[6,7]</sup>。因此, 固体氧化物燃料电池(SOFCs)作为 21 世纪最具竞争力和潜力的替代能源技术, 已成为科研工作者的重点研究对象<sup>[1,8]</sup>。

现常用的氢电极材料 Ni-YSZ 存在高温高湿条件下 Ni 易团聚<sup>[9]</sup>, 易杂质中毒等缺点<sup>[10]</sup>, 在一定程度上限制了燃料电池的发展。双钙钛矿( $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_{6-\delta}$ )材料 A 位选用碱金属和稀土元素, B 位原子一般为二价或三价金属元素, B'位原子则为半径较小、价态较高的过渡金属元素。材料内部存在大量的氧离子空位, 为氧离子迁移扩散提供了条件, 具有优异的氧的表面交换和体扩散性能, 在中低温下表现出良好的电催化性能<sup>[11,12]</sup>。因此, 在 SOFC 电极材料应用方面具有良好的前景。

根据 V. M. Goldschmidt 等<sup>[13]</sup>提出的理论, 提出了双钙钛矿( $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_{6-\delta}$ )的容忍因子计算公式:

$$t = \frac{\sqrt{2}}{2} \frac{R_A + R_O}{(R_B + R_{B'})/2 + R_O} \quad (1)$$

式中, 当  $t$  范围在 0.77~1.1 之间时, 能够形成稳定的双钙钛矿结构。

在双钙钛矿  $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_{6-\delta}$  的研究中, B 位常用的元素为 Co、Ni、Mn 和 Fe 等, B'位常选的元素为 Mo、Nb、Ti 等。A 位对电导性能特别是离子电导有很大的影响, 研究发现其中 A 位为 Sr 元素时电导性能最佳。B 位对催化性能和电导率性能都有显著的影响, B 位催化性能从强到弱依次为  $\text{Co} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Ni}$ , B'位上性能较好的元素是 Mo、Ta 和 Nb。

$\text{Sr}_2\text{Co}_x\text{Nb}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$  的容忍因子( $t$ ) 在 0.976~0.990 之间, 可形成稳定的双钙钛矿结构。在本研究中选用  $\text{Sr}_2\text{Co}_x\text{Nb}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$  材料体系进行实验制备, 并采用基于密度泛函理论的第一性原理对其进行计算分析。

## 1 实 验

实验中通过固相法<sup>[14]</sup>制备得到了  $\text{Sr}_2\text{Co}_x\text{Nb}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$  粉体。具体流程为将原料  $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  球磨

收稿日期: 2017-07-12

基金项目: 国家科技重大专项(2010ZX06901-020); 国家自然科学基金(51502153); 清华大学自主科研(2013Z02-3)

作者简介: 张 健, 男, 1991 年生, 硕士生, 清华大学, 北京 100084, 电话: 010-89796117, E-mail: z-j14@mails.tsinghua.edu.cn

混合, 烘干, 过筛, 然后在空气气氛中 1300 °C 下煅烧 12 h, 经过炉冷, 研磨, 过筛后得到  $\text{Sr}_2\text{Co}_x\text{Nb}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$  粉体。

用模具在液压机上将制备好的粉体压制成 30 mm×15 mm×7 mm 的陶瓷坯体, 在 1350 °C 下烧结 8 h 得到致密陶瓷块体, 之后加工为 25 mm×5 mm×2 mm 长条状陶瓷样品, 将 4 根铂丝缠绕在陶瓷样品上, 涂少量铂浆, 在 900 °C 下保温 30 min, 得到测试用四端子样品。

采用德国 Bruker 公司生产的 D8-Advance 型 X 射线衍射仪分析煅烧后粉末样品的晶体结构, 扫描范围 20°~80°, 步长为 0.02°, 每步计数时间为 0.15 s。采用电化学工作站 (Solartron 1287+1260) 测量样品在 550~850 °C 时空气气氛下的电导率, 并使用 Zview 软件采集处理数据。

本研究利用第一性原理, 基于空间群 I4/m 构建了 SCN 结构模型, 使用 Materials Studio 软件中的 CASTEP 模块, 基于密度泛函理论, 采用广义梯度近似(GGA)下的 PBE 泛函对 SCN 进行了建模计算。计算过程中, 使用超软赝势处理原子核及内层电子与价电子之间的相互作用势。进行自洽迭代 SCF 计算时, 收敛条件为: 体系总能量的收敛值设定为  $1.0 \times 10^{-5}$  eV/atom, 应力偏差低于 0.05 GPa, 公差偏移小于 0.0001 nm, 进行优化并计算了 SCN 理论态密度、分波态密度、电子总能以及多种 Co、Nb 位置结构的氧空位生成能等参数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相分析

图 1 为不同 Co 含量的  $\text{Sr}_2\text{Co}_x\text{Nb}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$  (SCNO) 陶瓷样品的 XRD 图谱。从图 1 中可以看出, 不同 Co 含量  $\text{Sr}_2\text{Co}_x\text{Nb}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$  样品均由单一的相组成, 并没有

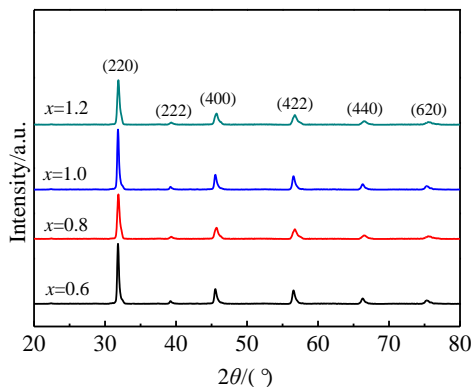


图 1 不同 Co 含量的  $\text{Sr}_2\text{Co}_x\text{Nb}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$  粉体的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of  $\text{Sr}_2\text{Co}_x\text{Nb}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$  powders with different Co contents

观察到其它杂峰。说明固相法合成的粉体可制备出单一相组成的双钙钛矿结构的  $\text{Sr}_2\text{Co}_x\text{Nb}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$  陶瓷粉体。

### 2.2 计算函数选取

表 1 为  $\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6$  晶体结构参数、禁带宽度实验及计算结果。从表 1 中数据可以看出, GGA-PBE 以及 GGA-PW91 的计算结果与实验数据结果更为接近, 且误差均在可接受范围内, 但在实际计算过程中发现 GGA-PBE 函数计算时间更短, 因此在本次实验过程中采用 GGA-PBE 函数模块进行计算。

计算过程中, 当 K 点密度取值为  $3 \times 3 \times 2$  总能量趋于稳定。因此在计算过程中设定 K 点取值为  $3 \times 3 \times 2$ , 截止能量为 500 eV (无法收敛时取更高 K 点密度以及更大截止能量)。为了使计算结果与实验数据一致, 在计算过程中, 增加了赝势 U 进行修正。结果表明, 当  $U_{\text{Co}}=6$  eV,  $U_{\text{Nb}}=3$  eV 时, 最接近实验数据结果。

### 2.3 电导率分析

图 2 为空气气氛中 x 不同时  $\text{Sr}_2\text{Co}_x\text{Nb}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$  (SCNO) 的电导率与温度关系曲线。可以看出, 随着温度的升高  $\text{Sr}_2\text{Co}_x\text{Nb}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$  的电导率逐渐增大, 这一趋势符合一般双钙钛矿电极材料的导电规律。从 Co 含量角度来看, 各温度点的电导率均在  $x=1.0$  (Co:Nb=1:1) 时达到最大值, 其中 850 °C 时 SCNO 的电导率为  $6.26 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

图 3 为超晶胞 (5a) 在费米面处的态密度计算结

表 1  $\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6$  晶体结构参数、禁带宽度实验及计算结果  
Table 1 Experimental and computed crystal parameters and energy gap of  $\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6$

	a/nm	c/nm	V/nm <sup>3</sup>	E <sub>g</sub> /eV
Experiment	5.5851	7.9069	246.643	1.435
GGA-PBE	5.6272	7.9112	250.517	0.683
GGA-RPBE	5.6902	8.0246	259.818	0.471
GGA-PW91	5.6143	7.8859	248.567	0.696
GGA-WC	5.5484	7.8073	240.335	0.725
GGA-PBESOL	5.5369	7.8133	239.540	0.714
LDA-CA-PZ	5.4517	7.7208	229.647	0.783

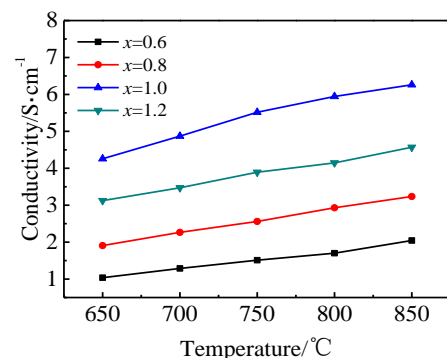


图 2 不同 x 值  $\text{Sr}_2\text{Co}_x\text{Nb}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$  电导率与温度关系曲线

Fig.2 Electrical conductivity versus temperature curves of  $\text{Sr}_2\text{Co}_x\text{Nb}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$  with different values of x

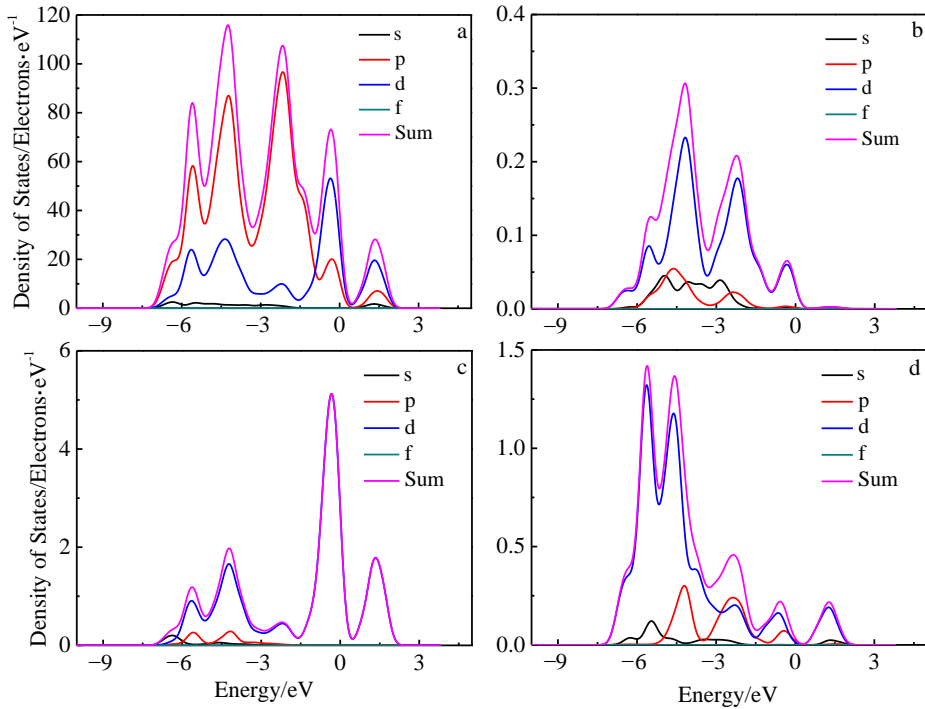


图 3 分波态密度图

Fig.3 Partial density of state: (a) SCNO, (b) Sr in the SCNO, (c) Co in the SCNO, and (d) Nb in the SCNO

果, 在费米面处 Sr 以及 Nb 元素的态密度值极小, 在费米面处主要为 d 轨道以及 p 轨道作出了贡献, 其中, d 轨道主要由 Co 提供, 而 p 轨道贡献主要由 O 提供, 也就是说, 在影响导电率的因素中 Co 以及 O 元素的贡献起到了重要的作用。对比图 2、图 3 可以发现, 电导率并没有随着 Co 含量的提高而提高, 在 Co/Nb 为 1 时达到了最大值, 说明在其中 Co 含量的影响因子大小要小于 O 的影响。而考虑到燃料电池电极材料中氧空位对材料导电性能有着至关重要的作用, 可以推断 Co 含量的提高, 并没有直接带来氧空位的增加。

### 2.4 本征 Co-Nb 缺陷影响

图 4 中的结构总能量计算结果表明, 含有反占位缺陷的结构总能量与正常结构的 SCNO 的总能量具有一定的差异, 其总能量在 1.878~1.656 eV 区间。在实验中是在一定温度下得到的晶体结构, 所以必然存在一定比例的 Co/Nb 反占位缺陷。图 5 为 Co 与 Nb 的 3d 轨道分波态密度, 图 5a 为 Co 在无缺陷 SCNO 与在具有 Co<sub>Nb</sub> 缺陷 SCNO 中的计算结果对比, 图 5b 为 Nb 在无缺陷 SCNO 与在具有 Nb<sub>Co</sub> 缺陷 SCNO 中的计算结果对比。图 5a、5b 显示了 Co 和 Nb 在 SCNO (阴影) 以及具有反占位缺陷的 SCNO (线) 中的 3d 轨道分波态密度。在具有反占位缺陷的超晶胞中, 可以看出 Co<sub>Nb</sub> 的 3d 轨道电子数目下降, 而 Nb<sub>Co</sub> 的 3d 轨道电子增加, 这意味着 Co<sub>Nb</sub> 以及 Nb<sub>Co</sub> 的价态由于不同

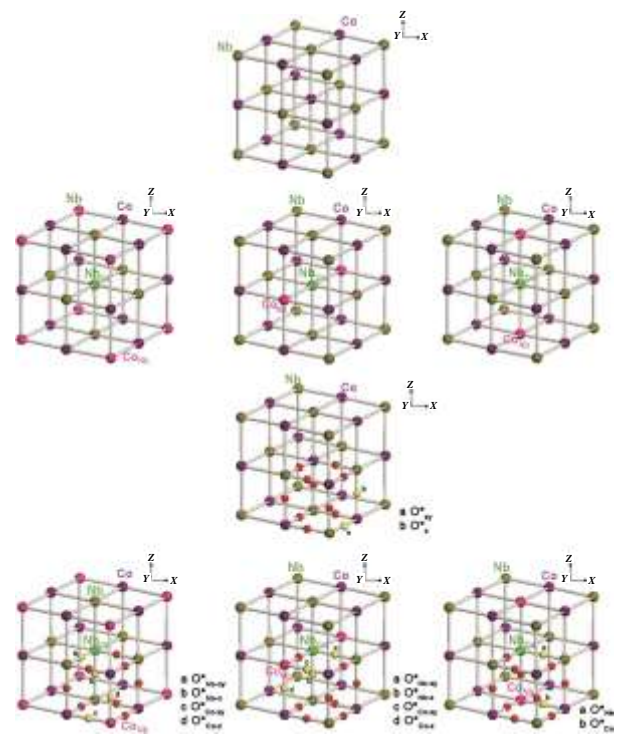


图 4 无缺陷超晶胞 SCNO 和 3 种不同反占位缺陷 SCNO 中 Co(紫色)和 Nb(橄榄绿)交错排列情况

Fig.4 Representation of interleaving Co (purple) and Nb (olive green) of the defect-free supercell of SCNO and three different antisite defects

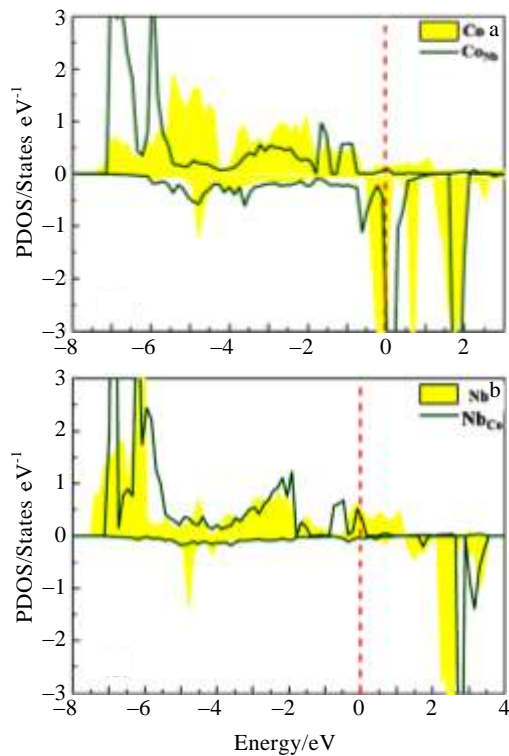


图 5 Co, Nb 3d 轨道分波态密度

Fig.5 PDOS plots of the Co (a) and Nb (b) 3d orbitals

的配位情况发生了变化。

结合结构总能量分析, 经过计算得到的结构能量显示, 在 SCN 材料体系中, 键能  $\text{Co}^{3+}\text{-O-Nb}^{5+}$  ( $\sim 3.28$  eV)  $>$   $\text{Co}^{2+}\text{-O-Co}^{3+}$  ( $\sim 2.73$  eV)  $>$   $\text{Nb}^{4+}\text{-O-Nb}^{5+}$  ( $\sim 2.14$  eV), 即生成氧空位所需能量排序为  $\text{Co}^{3+}\text{-O-Nb}^{5+}$   $>$   $\text{Co}^{2+}\text{-O-Co}^{3+}$   $>$   $\text{Nb}^{4+}\text{-O-Nb}^{5+}$ 。可以发现, 在具有 Co/Nb 反占位缺陷的 SCN 晶体结构中, 氧空位更易生成。在氧空位生成的同时, 也会出现大量的电子, 在 SCN 此类离子-电子混合半导体材料中, 氧空位越多, 其导电性能越优异。由此可知, 在 SCN 材料体系中, 阳离子无序缺陷通过降低氧空位生成能量来促进氧空位的形成, 进而改善了 SCN 的导电性能, 即阳离子无序程度越高, 电导率也越高。

### 3 结 论

1) GGA-PBE 和 GGA-PW91 与 SCNO 实验得到的结构参数的误差在可接受范围内, 且使用 GGA-PBE

计算用时较少, 使用 GGA-PBE 计算,  $U_{\text{Co}}=6$  eV,  $U_{\text{Nb}}=3$  eV 时, 最接近实验数据结果。

2) 在  $\text{Sr}_2\text{Co}_x\text{Nb}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$  中随 Co 含量的增多, SCNO 的电导率在  $x=1.0$  时出现了极大值, 其中在  $850$  °C 时电导率为  $6.26$  S·cm $^{-1}$ 。

3) SCNO 中 Co 以及 O 元素对其电导率影响贡献最大, 结合实验数据得出, O 元素起到了更为关键的作用。

4) 生成氧空位所需能量  $\text{Co}^{3+}\text{-O-Nb}^{5+}$   $>$   $\text{Co}^{2+}\text{-O-Co}^{3+}$   $>$   $\text{Nb}^{4+}\text{-O-Nb}^{5+}$ 。SCNO 中, 阳离子无序缺陷通过降低氧空位生成能量来促进氧空位的形成, 进而改善了 SCNO 的导电性能, 即阳离子无序程度越高, 电导率也越高。

### 参考文献 References

- [1] Minh N Q. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 1993, 76(3): 563
- [2] Yamamoto O. *Electrochimica Acta*[J], 2000, 45(15): 2423
- [3] Ormerod R M. *Chemical Society Reviews*[J], 2003, 34(16): 17
- [4] Cayan F N, Pakalapati S R, Elizalde-Blancas F *et al. Journal of Power Sources*[J], 2009, 192(2): 467
- [5] Lu Junbiao(卢俊彪), Zhang Zhongtai(张中太), Tang Zilong(唐子龙). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(8): 1177
- [6] Wachsman E D, Lee K T. *Science*[J], 2011, 334(6058): 935
- [7] Singhal S C. *Solid State Ionics*[J], 2002, s152-153: 405
- [8] Steele B C H. *Solid State Ionics*[J], 2000, 134(1-2): 3
- [9] Hauch A, Jensen S H, Mogensen M. *Proceedings of the 26th Risc International Symposium on Materials Science*[C]. Roskilde: Technical University of Denmark, 2005
- [10] Jensen S H, Hauch A, Mogensen M. *Proceedings of the 26th Risc International Symposium on Materials Science*[C]. Roskilde: Technical University of Denmark, 2005
- [11] Kim G, Wang S, Jacobson A J *et al. Journal of Materials Chemistry*[J], 2007, 17(24): 2500
- [12] Tarancón A, Burriel M, Santiso J *et al. Journal of Materials Chemistry*[J], 2010, 15(20): 3799
- [13] Goldschmidt V M. *Naturwissenschaften*[J], 1926, 14(21): 477
- [14] Blasse G. *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry*[J], 1965, 27(5): 993

## Influence of Co-Nb Defects on the Conductive Performance of $\text{Sr}_2\text{Co}_x\text{Nb}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ by the First Principles

Zhang Jian<sup>1,2</sup>, Ai Desheng<sup>2</sup>, Lin Xuping<sup>1,2</sup>, Xu Shun<sup>1,2</sup>, Ge Ben<sup>3</sup>

(1. Collaborative Innovation Center of Advanced Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(2. State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(3. China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China)

**Abstract:**  $\text{Sr}_2\text{Co}_x\text{Nb}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$  (SCN) was selected as the electrode materials. Due to the similar radii and small covalent difference between Co and Nb, cation disorder is intrinsic within this perovskite. A combination of first-principles and density-functional-theory (DFT) calculations were performed on both SCN and SCN with  $\text{Co}_{\text{Nb}}\text{-Nb}_{\text{Co}}$  antisite defects, focusing on the formation of bulk oxygen vacancies, which played a pivotal role in oxygen ion diffusion process. It is found that the covalent states are +2, +3 and +4 for Co (most is +3, and the ratio of +4 is very small) and +4 and +5 for Nb at their regular sites while in the antisite Co is +2 and Nb is +4. The oxygen vacancy formation energies follow the order  $\text{Co}^{3+}\text{-O-Nb}^{5+} > \text{Co}^{2+}\text{-O-Co}^{3+} > \text{Nb}^{4+}\text{-O-Nb}^{5+}$ . The more electron delocalization between  $\text{Co}^{2+}\text{-O-Co}^{3+}$  and  $\text{Nb}^{4+}\text{-O-Nb}^{5+}$  is beneficial to weaken the electronic repulsion and stabilize vacancies. Therefore, we can see that higher degree of cation disorder can enhance oxygen ionic conductivity.

**Key words:** SOFC; first principles; antisite defect; SCNO

---

Corresponding author: Lin Xuping, Ph. D., Associate Professor, Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China, Tel: 0086-10-89796117, E-mail: xplin@mail.tsinghua.edu.cn