

CaO 或 BaO 与 Sm₂O₃ 共掺杂 CeO₂ 体系电子结构 和氧离子迁移的 DFT+U 研究

吴铜伟¹ 贾桂霄^{*,1,2} 包金小^{1,2} 刘媛媛³ 安胜利^{1,2}

(¹ 内蒙古科技大学材料与冶金学院, 包头 014010)

(² 内蒙古自治区新型功能陶瓷与器件重点实验室, 包头 014010)

(³ 内蒙古科技大学化学与化工学院, 包头 014010)

摘要: 使用 GGA+U 方法研究了 CaO 或 BaO 与 Sm₂O₃ 共掺杂 CeO₂ 体系几何和电子结构及氧离子迁移。计算结果表明, Ba 和 Sm 均靠近氧空位时 BaSmCe₃₀O₆₃ 体系最稳定; Sm 靠近, Ca 远离氧空位时 CaSmCe₃₀O₆₃ 体系最稳定。BaSmCe₃₀O₆₃ 和 CaSmCe₃₀O₆₃ 体系中均不存在 Ce⁴⁺ 变价。对 CaSmCe₃₀O₆₃ 体系氧离子迁移的研究发现, 当氧离子迁移到空位时, 迁移能大小顺序为 $E_m(3 \rightarrow V) < E_m(1 \rightarrow V) < E_m(4 \rightarrow V) < E_m(2 \rightarrow V)$, 这一规律源于氧离子与低价掺杂离子产生负电势之间的排斥作用; 对 BaSmCe₃₀O₆₃ 体系氧离子迁移的研究发现, 当空位迁移到周围氧离子时, 迁移能大小顺序为 $E_m(V \rightarrow 3) < E_m(V \rightarrow 5) < E_m(V \rightarrow 1)$, 这一规律源于氧空位产生的正电势与低价掺杂离子产生的负电势之间的吸引作用。此外, CaSmCe₃₀O₆₃ 体系最小迁移能小于 SmCe₃₁O₆₃ 体系, 证实了 CeO₂-Sm₂O₃-CaO 体系离子电导率大于 CeO₂-Sm₂O₃ 体系的实验结果。

关键词: 二氧化铈; 掺杂; 电子结构; 氧离子迁移; 第一性原理

中图分类号: O641.12⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2016)08-1363-07

DOI: 10.11862/CJIC.2016.172

Electronic Structures and Oxygen Ion Migrations of the CaO or BaO and Sm₂O₃ Co-doped CeO₂ System: A DFT+U Study

WU Tong-Wei¹ JIA Gui-Xiao^{*,1,2} BAO Jin-Xiao^{1,2} LIU Yuan-Yuan³ AN Sheng-Li^{1,2}

(¹ School of Materials and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology,
Baotou, Inner Mongolia 014010, China)

(² Key Laboratory of New Functional Ceramics and Devices of Inner Mongolia
Autonomous Region, Baotou, Inner Mongolia 014010, China)

(³ School of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University of
Science and Technology, Baotou, Inner Mongolia 014010, China)

Abstract: Geometric and electronic structures and oxygen ion migrations of CaO or BaO and Sm₂O₃ co-doped CeO₂ systems were studied using a GGA+U method. The calculated results showed that the BaSmCe₃₀O₆₃ structure in which Ba and Sm were close to the oxygen vacancy was the most stable, and the CaSmCe₃₀O₆₃ structure was the most stable when Sm was close to the oxygen vacancy and Ca was far from it. There was no the valence change of Ce⁴⁺ in the CaSmCe₃₀O₆₃ and BaSmCe₃₀O₆₃ systems. In the CaSmCe₃₀O₆₃ system the order for migration energies of the six oxygen ions to oxygen vacancy, $E_m(3 \rightarrow V) < E_m(1 \rightarrow V) < E_m(4 \rightarrow V) < E_m(2 \rightarrow V)$, was obtained, which was due to the repulsion interaction between the oxygen ion and the negative potential induced from the doping of dopants with the low valence. In the CaSmCe₃₀O₆₃ system the order for migration energies of the oxygen

收稿日期: 2016-01-20。收修改稿日期: 2016-05-30。

国家自然科学基金(No.51474133)、内蒙古自然科学基金(No.2016MS0513)和内蒙古科技大学产学研(No.PY-201502)资助项目。

*通信联系人。E-mail: guixiao.jia@163.com

vacancy to six oxygen ions, $E_m(V \rightarrow 3) < E_m(V \rightarrow 5) < E_m(V \rightarrow 1)$, was obtained, which was due to the attractive interaction between the positive potential induced from oxygen vacancy and the negative potential induced from the doping of dopants with the low valence. In addition, the smallest migration energy of the $\text{CaSmCe}_{30}\text{O}_{63}$ system was smaller than that of the $\text{SmCe}_{31}\text{O}_{63}$ system, in agreement with the fact that the ion conductivity of the $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ system was higher than that of the $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ system in experiment.

Keywords: cerium dioxide; dope; electronic structure; oxygen ion migration; first principle

0 引言

二氧化铈(CeO_2) 由于具有高的离子电导率, 一直被认为最适合于作中低温($500\sim 750\text{ }^\circ\text{C}$)固体氧化物燃料电池(SOFC)的电解质材料^[1-2]。但纯 CeO_2 是一种混合型导体, 氧离子、电子和空穴导电对电导率的贡献几乎相同。大量研究表明, CeO_2 固体电解质的掺杂, 主要包括单掺^[3-4]和双掺^[5], 可提高其离子电导率, 降低电子电导及电池工作温度^[3]。

对单掺 CeO_2 (二元 CeO_2)体系, 实验上, 常加入碱土或稀土氧化物来生成具有一定氧空位浓度的 CeO_2 固溶体, 进而提高氧离子导电性^[4]。在碱土氧化物中, CaO 和 SrO 的掺杂对 CeO_2 基固体电解质电导率提高较大, BaO 和 MgO 则不显著^[5]。由于稀土氧化物有较多的选择余地, 且它们的掺杂使 CeO_2 电导率的提高较大, 因而对稀土氧化物的掺杂研究远较碱土氧化物多, 如对 $\text{Ce}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($\text{RE}=\text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Yb}$ 与 Dy)体系的研究^[4-17]。Yahiro^[9]研究发现, Sm_2O_3 和 Gd_2O_3 掺杂效果最佳, 尤其是 Sm_2O_3 , $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时, Sm^{3+} 掺杂 CeO_2 的电导率达 $0.12\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, Gd^{3+} 掺杂 CeO_2 的电导率为 $0.10\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。这些体系的掺杂能、电导率及离子迁移能受掺杂离子半径^[18-20]、缺陷缔合(掺杂离子和氧空位或氧空位之间形成的缔合)^[20]、掺杂离子价态^[21]及其在体系中微观结构^[22-23]和掺杂浓度等影响^[24]。

为进一步提高 CeO_2 离子电导率, 往往还引入第三类掺杂离子, 形成三元 CeO_2 体系。Inaba 等^[5]研究发现, $\text{Ce}_{0.78}\text{Sm}_{0.02}\text{Ca}_{0.02}\text{O}_{2-\delta}$ 体系离子电导率大于 $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ 体系。Dudek 等^[10]研究发现, $\text{CeO}_2\text{-M}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ ($\text{M}=\text{Sm}$ 和 Gd)体系离子电导率大于 $\text{CeO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$ 体系, 且用 CaO 全部或部分替换 Sm_2O_3 或 Gd_2O_3 能显著降低材料成本^[25-26]。有研究发现, 通过多种元素掺杂能抑制 Ce^{4+} 还原^[27-30], 如 Li 、 Ca 、 Cs 掺杂的 $\text{Sm}_{0.25}\text{Ce}_{0.75}\text{O}_{2-\delta}$ 体系^[28]。此外, $\text{CeO}_2\text{-BaO}$ 体系虽没表现出高离子电导率, 但由于较大离子半径的 Ba^{2+} 可抑

制 Ce^{4+} 还原成 Ce^{3+} , 因此 BaO 的掺杂有助于整体提高 CeO_2 电解质材料导电性能^[29-30]。

理论上, 对 CeO_2 体系掺杂能及氧离子迁移能进行了大量研究^[11,19-20]。Andersson 等^[19]使用广义梯度近似(GGA)方法研究了镧系中一系列稀土氧化物掺杂的 CeO_2 体系, 结果表明, 从 La 到 Er , 对位于 Pm 右边的掺杂元素, 在 CeO_2 体系中氧空位易于最邻近掺杂离子, 对位于 Pm 左边的掺杂元素, 氧空位易于次邻近掺杂离子, 且在二元 CeO_2 体系中, Pm 和 Sm 掺杂对应的氧离子迁移能最小。Nakayama 和 Martin^[20]采用密度泛函理论(DFT)对 $\text{CeO}_2\text{-RE}_2\text{O}_3$ ($\text{RE}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ 与 Lu)体系的研究发现, 氧离子迁移最有利路径是两个相邻氧离子位的直线迁移, 且迁移能主要依赖于掺杂离子半径大小。我们使用 $\text{DFT}+U$ (U 为 Hubbard 参数, 且 $U=6.0\text{ eV}$)方法研究了 CaO 、 BaO 、 Sm_2O_3 与 ZrO_2 在 CeO_2 体系中的掺杂能、缺陷形成能和氧离子迁移能, 研究发现, 它们受 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sm^{3+} 和 Zr^{4+} 离子半径和价态的影响, 其中, Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 和 Sm^{3+} 的掺杂均抑制了 Ce^{4+} 的变价^[11]。此外, 在不同压力下对掺杂 CeO_2 体系氧离子迁移激活能^[31]、 Ce^{4+} 的变价^[32]、不同氧空位浓度下空位形成能^[33]进行的研究表明, 氧空位迁移激活能随压力的增大而变小^[31], 变价 Ce^{4+} 均围绕氧空位周围形成^[32], 氧空位浓度越大空位形成能越大^[33]。

目前, 对双掺杂的理论研究比较欠缺, 基于我们以前对 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 或 Sm^{3+} 的掺杂研究^[11], 即 Ca^{2+} 和 Sm^{3+} 掺杂体系对应较小掺杂能, Ba^{2+} 掺杂体系的氧离子迁移能最小, 以及考虑到实验中 CaO 或 BaO 与 Sm_2O_3 共掺杂对 CeO_2 体系具有良好的导电性, 本文使用第一性原理方法研究了 CaO 或 BaO 与 Sm_2O_3 共掺杂 CeO_2 体系的几何和电子结构及氧离子迁移。

1 计算模型与方法

CeO_2 晶胞具有面心立方的萤石结构, 内含 4 个

Ce 和 8 个 O 原子。采用 GGA+U 计算方法(详见如下描述) 优化得到的 CeO_2 晶格常数为 0.548 nm, 与实验结果 0.541 nm 相符合。我们选取的超单胞大小为 $2 \times 2 \times 2$, 含有 96 个原子位, 其中阳离子位有 32 个, 阴离子位有 64 个, 见图 1。

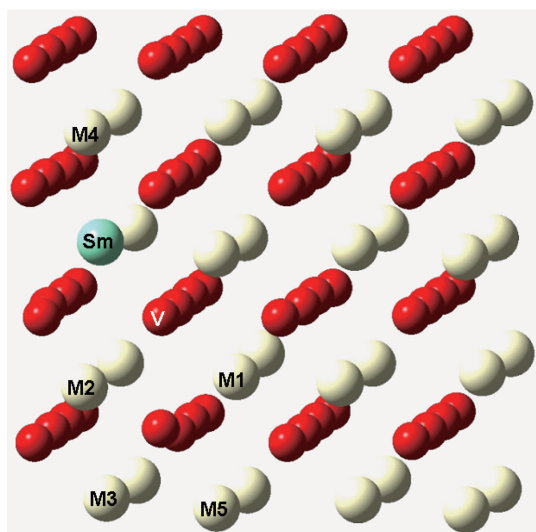


图 1 $\text{BaSmCe}_{30}\text{O}_{63}$ 或 $\text{CaSmCe}_{30}\text{O}_{63}$ 体系的几何结构, 其中 M1、M2、M3、M4 和 M5 表示 Ca^{2+} 或 Ba^{2+} 的掺杂位; 深色球表示 O, 浅色球表示 Ce, 下面其它图类似

Fig.1 Geometric structure of the $\text{BaSmCe}_{30}\text{O}_{63}$ or $\text{CaSmCe}_{30}\text{O}_{63}$ system, and M1, M2, M3, M4 and M5 note doped sites of Ca^{2+} or Ba^{2+} ; spheres with dark color note O atoms, ones with light color note Ce atoms, and there are similar notation in the following figures

我们早期对 $\text{SmCe}_{31}\text{O}_{63}$ 体系的研究发现, Sm^{3+} 与氧空位(V)最邻近时体系最稳定^[1], 因此, 本工作基于此结构, 通过考虑 Ce^{4+} 与氧空位及 Sm^{3+} 的位置关系来取代 Ce^{4+} 引入 Ca^{2+} 或 Ba^{2+} , 且选取了 5 种可能的掺杂位置, 见图 1。图 1 中标识的 M1、M2、M3、M4 或 M5 代表掺杂的 1 个 Ca^{2+} 或 1 个 Ba^{2+} , 且当在 M1 位置掺杂 1 个 Ca^{2+} 或 1 个 Ba^{2+} 时, 此结构表示为 M1; 当在 M2 位置掺杂 1 个 Ca^{2+} 或 1 个 Ba^{2+} 时, 此结构表示为 M2; 以此类推 M3、M4 和 M5 结构。M1 结构中, 掺杂位与氧空位、 Sm^{3+} 最邻近; M2 结构中, 掺杂位与氧空位次邻近, 与 Sm^{3+} 最邻近; M3 结构中, 掺杂位与氧空位次邻近, 与 Sm^{3+} 次邻近; M4 结构中, 掺杂位与氧空位较远, 与 Sm^{3+} 最邻近; M5 结构中, 掺杂位与氧空位、 Sm^{3+} 均较远。

本文所有计算采用基于赝势平面波基组的

VASP 程序^[34-35]来完成。计算中, $\text{Ce}5s5p5d4f6s$, $\text{O}2s2p$, $\text{Ba}5s5p6s$, $\text{Ca}3s3p4s$ 和 $\text{Sm}5s5p5d4f6s$ 电子组态作为价电子。电子交换关联势采用广义梯度近似法(Generalized Gradient Approximation, GGA) 中的 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)泛函^[36]。考虑到 Ce 和 Sm 含有高角量子数 $4f$ 电子而 DFT 方法对这些电子间相互作用描述不足的问题, 本文采用引入 Hubbard 参数 U 的方法^[37], 其中 Ce 的 U 值取 6.0 eV, 其他理论研究表明, Ce 的 U 值应大于 5.0 eV^[11,38], Sm 的 U 和 J 值参考 Feng 等的工作^[11,39], 且 U 值取 8.0 eV, J 取 0.65 eV。布里渊区采用 Monkhorst-Pack 方法选取 k 点, 且 k 网格大小为 $2 \times 2 \times 2$ 。原子结构优化中总能收敛性判据为 10^{-4} eV, Hellmann-Feynman 原子力收敛判据为 $0.2 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1}$, 平面波展开截止能为 400 eV。对氧空位周围其它 O^{2-} 向其方向的迁移, 我们通过采用 CI(climbing image)-NEB(nudged elastic band) 方法来寻找迁移活化能^[40], 类似之前对 Ca、Ba、Sm 与 Zr 单掺杂 CeO_2 体系的研究^[11]。

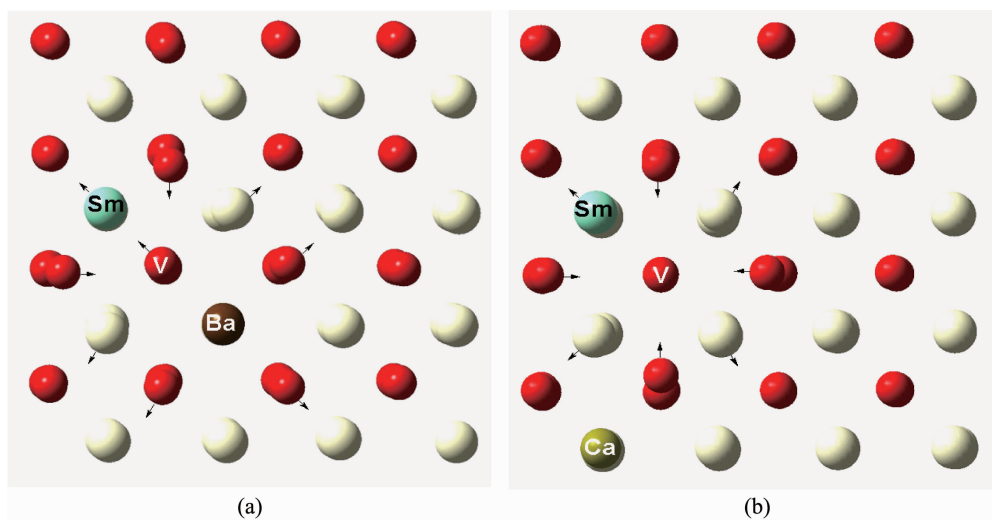
2 结果与讨论

2.1 几何结构

对上述 5 种掺杂模型结构进行了优化, 且结果表明, 对 $\text{BaSmCe}_{30}\text{O}_{63}$ 体系, 当 Ba^{2+} 与氧空位和 Sm^{3+} 最邻近时, 即 M1 模型, 体系能量最低; 对 $\text{CaSmCe}_{30}\text{O}_{63}$ 体系, 当 Ca^{2+} 与氧空位和 Sm^{3+} 次邻近时, 即 M3 模型, 体系能量最低。因此, 在这里我们分别给出了这 2 个模型的优化结构, 见图 2。从图 2(a) 我们可以看出, 当掺杂较大半径的 Ba^{2+} (0.142 nm) 时, Ba^{2+} 附近的 O^{2-} 均远离其, 从以前对 $\text{BaCe}_{31}\text{O}_{63}$ 体系的研究可知^[1], 这主要是由 O^{2-} 受到 Ba^{2+} 空间位阻引起, 同理, 由于 O^{2-} 的空缺, 在其附近产生的正电势对周围 O^{2-} 产生吸引, 而对周围的 Ce^{4+} 和 Sm^{3+} 产生排斥, 因此, 周围的 O^{2-} 向氧空位靠拢, 周围的 Ce^{4+} 和 Sm^{3+} 远离氧空位。对 $\text{CaSmCe}_{30}\text{O}_{63}$ 体系, 与 $\text{BaSmCe}_{30}\text{O}_{63}$ 体系不同的是, 由于 Ca^{2+} 半径 (0.112 nm) 较小, 且接近 Ce^{4+} (0.097 nm) 半径, 因此在其周围没有明显的空间排斥引起的原子位置移动。

2.2 电子结构

本文使用 GGA +U 方法计算了上述 $\text{BaSmCe}_{30}\text{O}_{63}$ 体系中 M1 和 $\text{CaSmCe}_{30}\text{O}_{63}$ 体系中 M3 体系态密度(DOS)和分波态密度(PDOS), 并将其与 $\text{SmCe}_{31}\text{O}_{63}$ 、 $\text{BaCe}_{31}\text{O}_{63}$ 、 $\text{CaCe}_{31}\text{O}_{63}$ 和 $\text{Ce}_{32}\text{O}_{63}$ 体系态密度进行比较, 见图 3。对 $\text{BaSmCe}_{30}\text{O}_{63}$ 体系, 在 2.0~

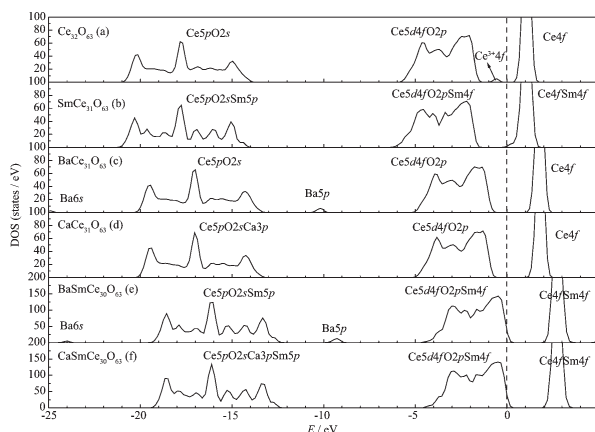


Oxygen ion vacancy is noted as V; Arrow directions indicate moving ones of atoms after the optimization

图 2 BaSmCe₃₀O₆₃ (a)和 CaSmCe₃₀O₆₃ (b)体系优化的最稳定几何构型

Fig.2 Most stable geometric structure of the BaSmCe₃₀O₆₃ (a) and CaSmCe₃₀O₆₃ (b) systems

3.5 eV 态主要来源于 Ce⁴⁺和 Sm³⁺的 4f 电子,在-4.5~0.5 eV 的态主要来自 O2p、Ce5d4f 和 Sm4f 电子,在更低能级-19.5~-12.5 eV 态主要来自 O2s、Ce5p 和 Sm5p 的电子,类似于 SmCe₃₁O₆₃ 体系,在-24.5~-23.5 eV 和-10.0~-8.7 eV 分别有来自 Ba6s 和 Ba5p 杂质态,类似于 BaCe₃₁O₆₃ 体系。BaSmCe₃₀O₆₃ 与 SmCe₃₁O₆₃ 体系相比,由于低价态 Ba²⁺的掺杂使 Fermi 能级发生了下移。对 CaSmCe₃₀O₆₃ 体系,与 BaSmCe₃₀O₆₃ 体系能量分布类似,不同的是,在-19.5~-17.0 eV 有来自 Ca3p 电子与周围 O2s 电子的相互作用态,类似于 CaCe₃₁O₆₃ 体系。同理,与 SmCe₃₁O₆₃ 体系相比,由于低价态 Ca²⁺的掺杂使 Fermi 能级发生了下移。这些体系与还原 Ce₃₂O₆₃ 体系相比,没有新态出现在 Fermi 能级和 Ce4f 之间,即-1.0~0 eV, XPS 和 XANES 谱实验结果^[41-43]及 Yang 等的理论模拟均发现^[39],这个新态由 Ce⁴⁺的变价引起,这说明与单掺杂 SmCe₃₁O₆₃ 和 CaCe₃₁O₆₃ 体系类似, CaO 或 BaO 与 Sm₂O₃ 双掺杂 CeO₂ 体系同样抑制了 Ce⁴⁺的变价,进而将抑制电子电导产生。这也可通过电荷密度直观反映,见图 4。从图 4 可以看出,电子均聚集在氧空位、Ca²⁺或 Ba²⁺和 Sm³⁺周围的 O²⁻上,在阳离子上没有聚集电荷,不同于还原 CeO₂ 和 Zr 掺杂 CeO₂ 体系^[41],在这些体系中,由于存在 Ce⁴⁺向 Ce³⁺变价,电荷聚集在氧空位周围两个变价 Ce³⁺上。由此可见, CaO 或 BaO 与 Sm₂O₃ 的共掺杂抑制了 CeO₂ 体系中 Ce⁴⁺的变价,即抑制了电子电导的产生,这将对 CeO₂ 作为固体电解质材料的导电性能是有利的,其中对氧离子的导电性,下面



Vertical dot-dashed line at $E=0$ eV represents the Fermi energy level

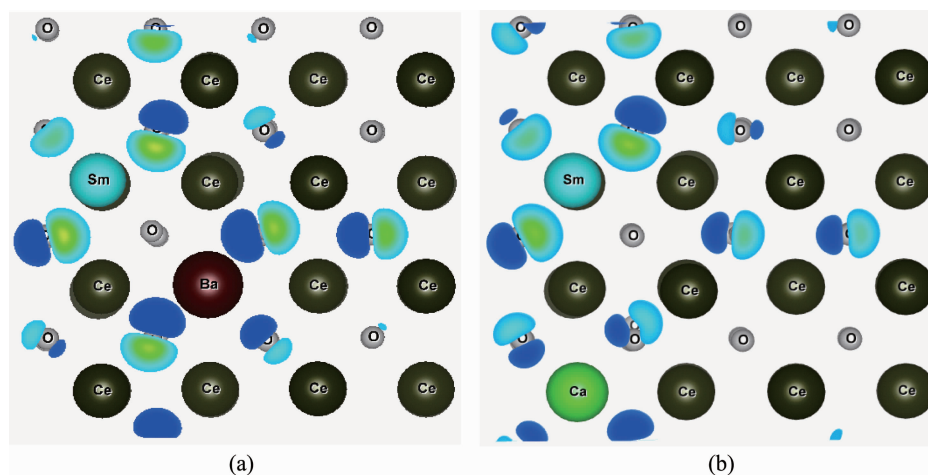
图 3 Ce₃₂O₆₃ (a)、SmCe₃₁O₆₃ (b)、BaCe₃₁O₆₃ (c)、CaCe₃₁O₆₃ (d)、BaSmCe₃₀O₆₃ (e) 和 CaSmCe₃₀O₆₃ (f) 体系态密度

Fig.3 Density of states (DOS) of Ce₃₂O₆₃ (a), SmCe₃₁O₆₃ (b), BaCe₃₁O₆₃ (c), CaCe₃₁O₆₃ (d), BaSmCe₃₀O₆₃ (e) and CaSmCe₃₀O₆₃ (f) systems

我们研究了氧离子迁移能。

2.3 离子迁移能

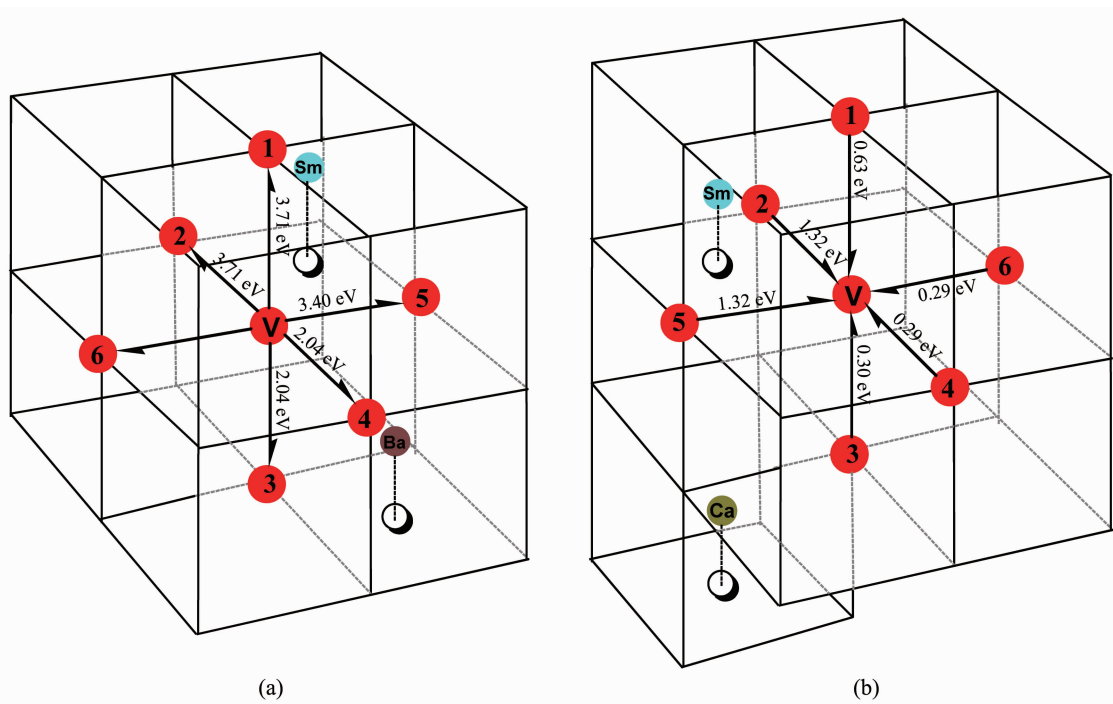
Nakayama 等^[20]研究表明,较远 O²⁻由于迁移时周围原子对其阻碍要大于靠近空位 O²⁻迁移,因此,本文仅考虑了 1 个氧空位(表示为 V)周围最近 6 个 O²⁻向其的迁移。对 BaSmCe₃₀O₆₃ 体系,根据 6 个 O²⁻与 Ba²⁺、Sm³⁺之间距离将其分为 4 类(见图 5a):1 与 2 为一类, O²⁻距 Sm³⁺最近,距 Ba²⁺较远;3 与 4 为一类,



Isosurface value used is $0.3 \text{ e}^- \text{nm}^{-1}$

图 4 $\text{BaSmCe}_{30}\text{O}_{63}$ (a) 和 $\text{CaSmCe}_{30}\text{O}_{63}$ (b) 体系电荷密度分布图

Fig.4 Electron density distribution for the $\text{BaSmCe}_{30}\text{O}_{63}$ (a) and $\text{CaSmCe}_{30}\text{O}_{63}$ (b) systems



Projection drawing for Ba or Ca on the adjacent bottom surface is noted as $\odot$

图 5 $\text{BaSmCe}_{30}\text{O}_{63}$ (a) 与 $\text{CaSmCe}_{30}\text{O}_{63}$ (b) 体系迁移路径及迁移能

Fig.5 Possible migration routes and corresponding energies for the $\text{BaSmCe}_{30}\text{O}_{63}$ (a) and $\text{CaSmCe}_{30}\text{O}_{63}$ (b) systems

O^{2-} 距 Ba^{2+} 最近, 距 Sm^{3+} 较远; **5** 为一类, O^{2-} 距 Sm^{3+} 和 Ba^{2+} 均最近; **6** 为一类, O^{2-} 距 Sm^{3+} 和 Ba^{2+} 均较远。因此, 我们以 **1**、**3**、**5** 和 **6** 原子为例研究 $\text{BaSmCe}_{30}\text{O}_{63}$ 体系中 O^{2-} 迁移。同理, 对 $\text{CaSmCe}_{30}\text{O}_{63}$ 体系, 根据 O^{2-} 与 Ca^{2+} 、 Sm^{3+} 之间距离将其分为 4 类 (见图 5b): **1** 为一类, O^{2-} 距 Sm^{3+} 最近, 距 Ca^{2+} 最远; **2** 与 **5** 为一类, O^{2-} 距 Sm^{3+} 最近, 距 Ca^{2+} 较远; **3** 为一类, O^{2-} 距 Ca^{2+} 最近, 距 Sm^{3+} 较远; **4** 与 **6** 为一类, O^{2-} 距 Sm^{3+} 和 Ba^{2+} 均

较远。因此, 我们以 **1**、**2**、**3** 和 **4** 为例研究 $\text{CaSmCe}_{30}\text{O}_{63}$ 体系中 O^{2-} 迁移。

对 $\text{BaSmCe}_{30}\text{O}_{63}$ 体系, O^{2-} 向 V 的迁移能 E_m 大于或等于 V 向 O^{2-} 的, 即, $E_m(1 \rightarrow V) > E_m(V \rightarrow 1)$ 、 $E_m(3 \rightarrow V) > E_m(V \rightarrow 3)$ 和 $E_m(5 \rightarrow V) = E_m(V \rightarrow 5)$, 因此, 我们重点讨论 $\text{BaSmCe}_{30}\text{O}_{63}$ 体系中 V 向周围 O^{2-} 迁移。对 $V \rightarrow 5$ 迁移, V 处于 **5** 位置时, 其结构等价于 **5** 位于 V 位置, 所以 $E_m(5 \rightarrow V) = E_m(V \rightarrow 5)$, 见图 5a 和表 1。对 $V \rightarrow$

表 1 BaSmCe₃₀O₆₃ 和 CaSmCe₃₀O₆₃ 体系的氧离子迁移能(E_m)Table 1 Migration energies (E_m) of oxygen ions for the BaSmCe₃₀O₆₃ and CaSmCe₃₀O₆₃ systems

Systems	Migration modes	E_m / eV	Migration modes	E_m / eV
BaSmCe ₃₀ O ₆₃	3→V	4.20	V→3	2.04
	5→V	3.40	V→5	3.40
	1→V	3.96	V→1	3.71
CaSmCe ₃₀ O ₆₃	3→V	0.30	V→3	3.48
	1→V	0.63	V→1	3.60
	2→V	1.32	V→2	1.32
	4→V	0.92	V→4	3.71

6 或 6→V 的迁移, 我们无法获得 V 位于 6 原子位结构, 这可能由于此结构中具有正电势 V 与具有负电势 Sm³⁺和 Ba²⁺距离较远时, 二者之间吸引作用无法平衡 O²⁻与 Sm³⁺和 Ba²⁺之间排斥作用, 因此, 实验中将可能不存在 V→6 或 6→V 迁移。对 CaSmCe₃₀O₆₃ 体系, O²⁻向 V 迁移能 E_m 小于或等于 V 向 O²⁻的, 即, $E_m(1\rightarrow V) < E_m(V\rightarrow 1)$ 、 $E_m(3\rightarrow V) < E_m(V\rightarrow 3)$ 、 $E_m(4\rightarrow V) < E_m(V\rightarrow 4)$ 和 $E_m(2\rightarrow V) = E_m(V\rightarrow 2)$, 对 2→V 迁移, V 处于 2 位置时, 其结构等价于 2 位于 V 位置, 所以 $E_m(2\rightarrow V) = E_m(V\rightarrow 2)$, 见图 5b 和表 1。因此, 我们重点讨论 CaSmCe₃₀O₆₃ 体系中氧空位周围 O²⁻向其的迁移。在这些迁移路径中, O²⁻到 V 迁移几乎沿一条直线进行, 与我们曾对单掺杂 CeO₂ 体系^[11]和 Nakayama 等^[20]研究结果一致。

BaSmCe₃₀O₆₃ 与 CaSmCe₃₀O₆₃ 体系相比, 其 V 向周围 O²⁻迁移能大于 CaSmCe₃₀O₆₃ 体系中氧空位周围 O²⁻向其迁移能, 且对 CaSmCe₃₀O₆₃ 体系, 最小迁移能仅为 0.30 eV, 小于 SmCe₃₁O₆₃ 体系的(0.35 eV)^[11], 证实了 CeO₂-Sm₂O₃-CaO 体系离子电导率大于 CeO₂-Sm₂O₃ 体系的实验结果^[10]。

2.3.1 BaSmCe₃₀O₆₃ 体系迁移能

对 V 向周围 O²⁻迁移, 迁移能大小顺序为 $E_m(V\rightarrow 3) < E_m(V\rightarrow 5) < E_m(V\rightarrow 1)$ 。我们知道, 当低价 Ba²⁺和 Sm³⁺取代四价 Ce⁴⁺时, 在低价离子周围产生了负电势, 且 Ba²⁺产生的负电势对具有正电势的 V 吸引大于 Sm³⁺的, 因此, 当 V 向周围 O²⁻位迁移时, V 更倾向于靠近 Ba²⁺, 且当具有负电势 Ba²⁺与 V 越近时, 它们之间的吸引越大。由图 5a 可知, Ba²⁺与位于 3 的 V 或位于 5 的 V 之间距离小于 Ba²⁺与位于 1 的 V 之间距离, 因此前者两种的吸引作用大于后者的, 即 $F_a(\text{Ba}^{2+}\text{-}3) > F_a(\text{Ba}^{2+}\text{-}1)$, $F_a(\text{Ba}^{2+}\text{-}5) > F_a(\text{Ba}^{2+}\text{-}1)$, 在这里 F_a 表示离子之间吸引力, 括号中表示相互作用的掺杂离子和 V, 且当 V 向位于 1 的 O²⁻迁移时, V 向

远离 Ba²⁺方向迁移, 因此, V→3 和 V→5 迁移比 V→1 较容易。由图 5a 可知, 对 V→3 和 V→5 迁移, Ba²⁺与位于 3 的 V 和位于 5 的 V 之间距离相同, 且当 V 向位于 3 或 5 的 O²⁻迁移时, V 向靠近 Ba²⁺方向迁移, 因此, 这两种迁移中 Ba²⁺对 V 吸引作用相同, 故需要分析 Sm³⁺与 V 相互作用。由图 5a 可知, Sm³⁺与位于 3 的 V 之间距离小于与位于 5 的 V 之间距离, 因此前者之间的吸引作用大于后者的, 即, $F_a(\text{Sm}^{3+}\text{-}3) > F_a(\text{Sm}^{3+}\text{-}5)$, 且从图 5a 还可知, V 向远离 Sm³⁺方向移动, 进而这个吸引作用不利于 V 的迁移, 所以 $E_m(V\rightarrow 3) < E_m(V\rightarrow 5)$ 。

2.3.2 CaSmCe₃₀O₆₃ 体系迁移能

对 CaSmCe₃₀O₆₃ 体系, 由于 V 到 O²⁻迁移能大于或等于 O²⁻到 V 的, 因此, 我们重点讨论后者的迁移能。对 O²⁻向 V 迁移, 迁移能顺序为 $E_m(3\rightarrow V) < E_m(1\rightarrow V) < E_m(4\rightarrow V) < E_m(2\rightarrow V)$ 。与 BaSmCe₃₀O₆₃ 体系情况类似, 当低价 Ca²⁺和 Sm³⁺取代四价 Ce⁴⁺时, 在低价离子周围产生了负电势, 且 Ca²⁺产生的负电势对周围 O²⁻排斥要大于 Sm³⁺的, 因此, 当 O²⁻向 V 迁移时, O²⁻倾向于远离 Ca²⁺, 且当具有负电势 Ca²⁺与 O²⁻越近时, 它们之间的排斥越大。由图 5b 可知, Ca²⁺对位于 3 的 O²⁻排斥 $F_r(\text{Ca}^{2+}\text{-}3)$ 最大, 在这里 F_r 表示离子之间排斥力, 括号中表示相互作用的两种离子, 且当位于 3 的 O²⁻向 V 迁移时, 位于 3 的 O²⁻向远离 Ca²⁺方向迁移, 二者之间的排斥力成为迁移推动力, 所以, 3→V 迁移最容易。由图 5b 可知, 对其它迁移, 与 3→V 不同的是, O²⁻向空位迁移时 O²⁻靠近 Ca²⁺, 从上面分析可知 O²⁻倾向于远离 Ca²⁺有利于其迁移, 因此, 离 Ca²⁺越远的 O²⁻越容易迁移。由图 5b 可知, 位于 1 的 O²⁻与 Ca²⁺之间距离大于位于 4 的 O²⁻与 Ca²⁺之间距离, 位于 4 的 O²⁻与 Ca²⁺之间距离大于位于 2 的 O²⁻与 Ca²⁺之间距离, 因此, $F_r(\text{Ca}^{2+}\text{-}1) < F_r(\text{Ca}^{2+}\text{-}4) < F_r(\text{Ca}^{2+}\text{-}2)$, 故, $E_m(1\rightarrow V) < E_m(4\rightarrow V) < E_m(2\rightarrow V)$ 。

3 结 论

本文对 CaO 或 BaO 与 Sm₂O₃ 共掺杂 CeO₂ 体系几何和电子结构及氧离子迁移进行了研究。Sm 靠近, Ca 远离氧空位时 CaSmCe₃₀O₆₃ 体系最稳定; Ba 和 Sm 靠近氧空位时 BaSmCe₃₀O₆₃ 体系最稳定。BaSmCe₃₀O₆₃ 与 CaSmCe₃₀O₆₃ 体系均不存在 Ce⁴⁺ 变价, 即没有电子电导产生。CaSmCe₃₀O₆₃ 体系氧离子向空位的迁移能 E_m 小于或等于空位向氧离子的, 且氧离子迁移能顺序为 $E_m(3 \rightarrow V) < E_m(1 \rightarrow V) < E_m(4 \rightarrow V) < E_m(2 \rightarrow V)$; BaSmCe₃₀O₆₃ 体系氧离子向空位的迁移能 E_m 大于或等于空位向氧离子的, 且空位迁移能顺序为 $E_m(V \rightarrow 3) < E_m(V \rightarrow 5) < E_m(V \rightarrow 1)$ 。不管是 BaSmCe₃₀O₆₃ 还是 CaSmCe₃₀O₆₃ 体系, 迁移能大小顺序均由电荷之间的静电相互作用决定。

参考文献:

- [1] Nam K W, Kim K B. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, **149**:A346-A354
- [2] SONG Xi-Wen(宋希文), ZHAO Yong-Wang(赵永旺), PENG Jun(彭军), et al. *J. Funct. Mater.*(功能材料), **2004**, **35**:988-990
- [3] ZHU Li-Li(朱丽丽), LIN Xiao-Min(林晓敏). *Physical Experiment of College*(大学物理实验), **2007**, **20**:18-22
- [4] JIANG Kai(蒋凯), MENG Jian(孟建), HE Zhi-Qi(何志奇), et al. *Sci. China Ser. B*(中国科学:B 辑), **1999**, **25**:121-125
- [5] Inaba H, Tagawa H. *Solid State Ionics*, **1996**, **83**:1-16
- [6] Gaetano C, Lorenzo M, Vincenzo M. *Solid State Ionics*, **2005**, **176**:1505-1512
- [7] Huang W, Shuk P, Greenblat M, et al. *Chem. Mater.*, **1997**, **9**:2240-2245
- [8] WEI Li(魏丽), CHEN Song-Ying(陈诵英), WANG Qin(王琴), et al. *Chin. J. Rare Metals*(稀有金属), **2003**, **27**:287-292
- [9] Yahiro H, Eguchi K, Arai H, et al. *Solid State Ionics*, **1989**, **36**:71-75
- [10] Dudek M, Rapacz-Kmita A, Mroczkowska M, et al. *Electrochim. Acta*, **2010**, **55**:4387-4394
- [11] JIA Gui-Xiao(贾桂霄), HAO Wen-Xing(郝文兴), PAN Fei(潘飞), et al. *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2013**, **71**:1668-1675
- [12] Eguchi K, Setoquchi T, Inoue T, et al. *Solid State Ionics*, **1992**, **52**:165-172
- [13] Wang S R, Takehisa K, Masayuki D I, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, **147**(10):3606-3609
- [14] Yan D T, Liu X M, Bai X Y, et al. *J. Power Sources*, **2010**, **195**:6486-6490
- [15] Kuharungrong S. *J. Power Sources*, **2007**, **171**:506-510
- [16] Liu G, Rodriguez J A. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, **105**:7762-7770
- [17] Henderson M A, Perkins C L, Engelhard M H, et al. *Surf. Sci.*, **2003**, **526**:1-18
- [18] Yoshida H, Deguchi H, Miura K, et al. *Solid State Ionics*, **2001**, **140**:191-199
- [19] Andersson D A, Simak S I, Skorodumova N V, et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2006**, **103**:3518-3521
- [20] Nakayama M, Martin M. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, **11**:3241-3249
- [21] Wei X, Pan W, Cheng L, et al. *Solid State Ionics*, **2009**, **180**:13-17
- [22] Yoshida H, Inagaki T, Miura K, et al. *Solid State Ionics*, **2003**, **160**:109-116
- [23] Nitani H, Nakagawa T, Yamanouchi M, et al. *Mater. Lett.*, **2004**, **58**:2076-2081
- [24] Frayret C, Villesuzanne A, Pouchard M, et al. *Int. J. Quantum Chem.*, **2005**, **101**:826-839
- [25] Guan X F, Zhou H P, Liu Z H, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2008**, **43**:1046-1054
- [26] Wang F Y, Chen S Y, Cheng S F, et al. *Electrochem. Commun.*, **2004**, **6**:743-746
- [27] Toshiyuki M, Hiroshi Y. *J. Mater. Synth. Process.*, **1998**, **3**:175-182
- [28] SUN Ming-Tao(孙明涛), SUN Jun-Cai(孙俊才), JI Shi-Jun(季世军), et al. *Rare Earth*(稀土), **2006**, **27**:78-81
- [29] Pikalova E Y, Maragou V I, Demina A N, et al. *J. Power Sources*, **2008**, **181**:199-206
- [30] Venkatasubramanian A, Gopalan P, Prasanna T R S, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2010**, **35**:4597-4603
- [31] Hinterberg J, Zacherle T. *Phys. Rev. Lett.*, **2013**, **110**:205901
- [32] Jan F J, Xiang S, Niklas N, et al. *Phys. Rev. Lett.*, **2011**, **106**:246801
- [33] Murgida G E, Ferrari V, Llois A M, et al. *Phys. Rev. B*, **2014**, **90**:115120
- [34] Kresse G, Hafner J. *Phys. Rev. B*, **1994**, **49**:14251
- [35] Kresse G, Furthmüller J. *Comput. Mater. Sci.*, **1996**, **6**:15-50
- [36] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M, et al. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, **77**:3865-3867
- [37] Anisimov V I, Zaanen J, Andersen O K. *Phys. Rev. B*, **1991**, **44**:943
- [38] Yang Z X, Woo T K, Hermansson K, et al. *J. Chem. Phys.*, **2006**, **124**:224704
- [39] Feng J, Xiao B, Wan C L, et al. *Acta Mater.*, **2011**, **59**:1742-1760
- [40] Jónsson H, Mills G, Jacobsen K M. *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*. Berne B J, Ciccotti G, Coker D F Ed. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., **1998**:385-404
- [41] Liu G, Rodriguez J A, Hrbek J, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, **105**:7762-7770