

青年园地

$\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ 基 Li^+/H^+ 共传导中低温电解质

李翊宁, 魏 涛

(济南大学材料科学与工程学院, 山东 济南 250022)

摘 要: 固体氧化物燃料电池技术已历经近 150 年的发展史, 但目前仍在努力步入市场化进程中。过高的工作温度[氧化钇稳定的氧化锆(YSZ)基 $>800\text{ }^\circ\text{C}$]是限制其商业化推广的主要原因, 而研发低温电解质是降低其工作温度的关键步骤。本研究通过第一性原理计算, 报道了一种中低温($200\sim600\text{ }^\circ\text{C}$)基质子传输电解质 $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ (LZG), 建立了质子在 LZG 内传输分子动力学模型。通过理论模拟, 提出 LZG 为中低温基锂离子/质子混合传导电解质, 质子经锂离子/质子交换机制, 通过 LZG 内存在的锂离子空位而引入, 并模拟了质子与锂离子在锂离子空位的传导机制。进一步通过计算得出, 质子在 LZG 电解质内部以较高的离子迁移系数通过锂离子空位进行传输, 并得到不同位点锂离子与质子迁移系数随温度变化曲线。最后给出不同离子在 LZG 电解质内迁移的电子态密度。本研究为新型电解质的研发提供了理论指导, 有益于将固体氧化物燃料电池(SOFCs)工作温度从中高温区($>600\text{ }^\circ\text{C}$)向中低温区($200\sim600\text{ }^\circ\text{C}$)推进。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 中低温; 锂离子传导; 质子传导; Li^+/H^+ 交换机制

中图分类号: TM911.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2017)09-0653-06

Theoretical Calculation of an Intermediate-Temperature H^+/Li^+ Conducting Electrolyte: $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$

LI Yining, WEI Tao

(School of Material Science and Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China)

Abstract: SOFCs can convert chemical energy directly to electric energy efficiently with minimum emissions. Unfortunately, the existing SOFC technologies are still too expensive for commercial use due to the high operating temperature. A critical step toward low-cost SOFC technologies is to develop materials with high conductivity of oxygen ions or protons (O^{2-} or H^+) at lower temperatures. Li^+ in some lithium ion conductors can be replaced by H^+ through a reversible ion-exchange (even just in water solution), implying that it is possible to turn a lithium-ion conductor to a proton conductor by H^+/Li^+ exchange. Here we demonstrate that $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ (LZG) exhibits not only lithium ion (for LIBs) but also protons (for SOFCs). In order to elucidate the mechanism of Li^+ and H^+ conduction in LZG electrolyte, *ab-initio* molecular dynamics computation was used to investigate Li^+ and H^+ transport trajectories, the diffusivity and the electronic density of states (e-DOS) for each type of ions in $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$. And in turn, the obtained calculating data can guide future design for $200\sim600\text{ }^\circ\text{C}$ based proton conductor.

Key words: SOFCs; low and intermediate temperature; lithium ion conduct; proton conduct; mechanism of Li^+/H^+ exchange

1 前 言

能源与环境问题已经成为现今世界人类所必须共同面对的两项重大挑战, 能源是人类社会维持与改善生活

质量的必要保障, 源源不断的能源供应是人类社会赖以生存与发展的必要条件^[1]。随着人类社会不断向前发展与对自然界的进一步开发利用, 大量使用传统能源等引起日益严重的环境问题已引起各国政府和人民普遍关注^[2]。为了解决当前能源和环境危机, 当务之急是大力开发高效、清洁的能源体系, 寻找新型可替代能源和高效率能量转换技术^[3]。清洁、节约、高效的新型能源与装置显然是全人类共同努力的目标和方向, 也是衡量一个国家科技发展水平和人民生活水平的重要指标之一。

收稿日期: 2016-09-08

第一作者: 李翊宁, 女, 1995 年生, 硕士研究生

通讯作者: 魏 涛, 男, 1982 年生, 教授, Email: mse_weit@ujn.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.09.07

作为现代化学电源的一种, 燃料电池技术是一种能够持续不断将化学能转化为电能电化学装置, 外界只要能够持续供给燃料和氧化剂, 就可以源源不断地提供电能, 不存在容量的限制。燃料电池以其高效率、低污染、大能量密度、环境友好等特点在发展清洁能源过程中扮演着光明的角色, 作为一种新型能源的技术储备, 为人类能源安全、技术提高、可持续发展提供了新思路, 具有重要的战略意义。固体氧化物燃料电池作为燃料电池家族的重点研究对象, 具有造价低廉、制备方便、安全性高以及燃料广泛等优点, 受到各国政府以及研究机构的广泛关注。SOFCs(固体氧化物燃料电池)关键材料包括阳极、阴极、电解质、密封材料以及连结材料等等, 其中电解质材料是整个 SOFC 核心部件, 电池工作温度、功率输出等直接受到电解质材料的影响, 电极材料和连接材料等的选择也受限于电解质, 这意味着燃料电池的电极以及辅助材料必须围绕电解质进行制备和设计^[4]。电解质材料的特点是具有高离子电导和可忽略的电子电导。按照电解质类型划分, 目前研究的比较成熟的固体氧化物燃料电池主要有以下三种类型, 分别为以氧离子导体、质子导体、质子和氧离子混合导体作电解质的电池^[5-8]。

固体氧化物燃料电池的发展面临着降低生产价格的巨大挑战。现在, 世界各国的科学家们越来越意识到必须降低电池操作温度, 实现中温化(500 ~ 800 °C)甚至低温化(低于 500 °C)工作, 才能降低电池各部件(包括阴极、阳极、电解质、连接材料和封接材料等)生产价格, 低温化更重要的优势是可以降低电池操作成本、维护成本, 以及实现电池快速启动等等^[9-12]。虽然人们已经意识到低温化技术才是 SOFCs 商业化所需的必经之路, 但迄今为止电池低温化技术仍然有许多基础研究上的问题尚未得到妥善解决。例如, 在低温下(如低于 600 °C): ①现有 SOFCs 电解质的离子电导率过低; ②非贵金属基电极材料对燃料/氧气的催化活性大幅度下降等。鉴于以上分析, 低温化电解质技术的发展对 SOFCs 的商业化推进具有非常重要的意义。目前, 关于如何提高现有电解质低温下离子电导率, 以及研发中低温(200 ~ 600 °C)下具有高离子电导率的新型电解质对推进 SOFCs 的商业化起到至关重要的作用。总体来说, 在中低温化电解质的研发方面, 目前有些课题组已经在优化现有电解质或寻找新电解质材料等方面有了一定的研究。

2 质子传输机制

Iwahara 等^[13]的研究首先发现, 钙钛矿型 BaZrO_3 基氧化物在中温且含有氢元素(如 H_2 、 H_2O 等)的测试气氛

中, 质子经由氧离子及氧空位辅助进行传输, 成为主要的导电载流子。且此类电解质的工作温度较低(在 600 ~ 800 °C), 以及离子迁移活化能明显低于传统氧离子导体 YSZ 电解质, 使得此类质子传导电解质燃料电池很快进入大规模研究阶段。 BaCeO_3 基质子传导电解质是一类独特的电解质材料, 它们本身并不存在释放质子的组分, 而是通过晶格氧与周围的 H_2O 或 H_2 发生缺陷反应而获得质子, 并且质子借助于晶体内晶格氧以及氧空位进行传输。图 1a 是立方钙钛矿 BaCeO_3 电解质的质子传输机制示意图, 氢离子与其次近邻的 8 个氧离子键合组成 8 配位的 OH^\bullet 离子^[13]。其质子载流子可以表述为 $\text{OH}_0^\bullet (\text{H}_i^\bullet)$, 具体描述为, 此电解质材料在含氢环境下(如含有 H_2 、 H_2O 等)通过氧离子缺陷点位来输运带有正电荷的 H^+ 载流子。首先, 气态质子源(如气相 H_2 、 H_2O)吸附到含有氧空位的电解质表面; 其次, 吸附的水分子被解离为 OH^- 和 H^+ , OH^- 离子填充到电解质内氧空位处, 而质子和材料内的晶格氧通过共价键结合; 最后, 两个 OH^- 替代一个 O^{2-} 离子, 从而形成两个带正电的质子缺陷 (OH_0^\bullet)。在含 H_2O 或 H_2 的工作气氛中, 导体中氧离子空位与质子的结合以及质子电导率的大小均有直接关系。类似于氧离子传导电解质的优化工艺, 此类质子传导电解质也可以通过掺杂等手段来增加电子空穴和氧离子空位等, 从而促进质子吸收, 提高材料的质子传导电导率^[14]。对于低温基(低于 100 °C)高分子膜类质子传导电解质, 其质子传导机制和 BaCeO_3 基质子传导电解质有着明显的不同。图 1b 给出的是在中度水含量环境下, 质子在 Nafion 高分子电解质膜的传输轨迹。Nafion 电解质内疏水性全氟高分子聚合物用于组成电解质骨架, 但不能提供质子传导通道。亲水性磺酸基团和电解质架通过共价键结合, 并且在骨架内部形成一个连续的网状结构, 为质子传输提供通道。水分子首先吸附到 Nafion 电解质界面, 经电离后的水分子(H_3O^+)和亲水性磺酸基通过共价键结合形成 ($-\text{SO}_3\text{H}_2^+$) 基团, 此基团经由磺酸基进行跳跃, 为质子传输提供通路^[15]。

人们对 SOFCs 商业化应用的迫切需求使得低温化电解质的研发进一步加速。但低温化电解质的核心要求: 高离子电导率, 仍然没有达到令人满意的水平。中低温下高离子电导 SOFCs 电解质的研发, 目前还面临着非常大的挑战。事实上, 最近几十年关于中低温下高离子电导电解质的研发遇到了难以突破的瓶颈。比如, 早在几十年前就已报道的 Sm 掺杂的 CeO_2 (SDC) 电解质, 在 600 °C 下其氧离子电导率可达 0.018 S/cm, 但最近几十年对新型中低温基高离子电导率电解质的研究一直鲜有突破。造成这一瓶颈的主要原因是: ①对于传统氧离

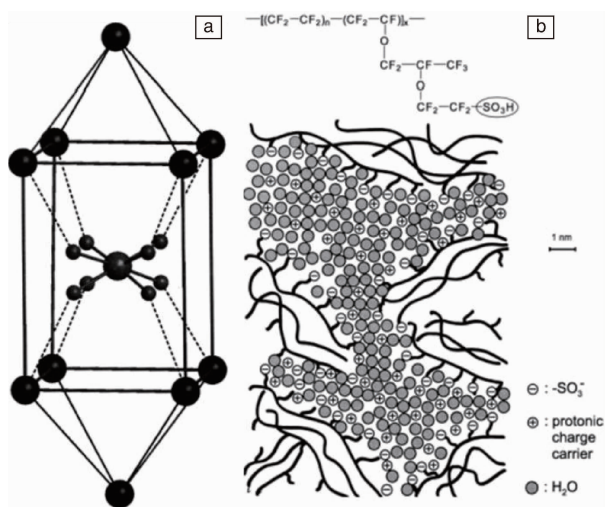


图1 BaCeO_3 基电解质质子传导机制示意图(a); Nafion 高分子膜电解质的质子传输机制示意图(b)^[13]

Fig. 1 Proton conduction mechanism of BaCeO_3 -based electrolyte (a); Proton conduction mechanism of Nafion polymeric membrane film electrolyte (b)^[13]

子传导电解质, 氧离子质量偏重且半径过大, 氧离子经氧空位传输过程中需要较大的活化能; ②目前主要氧离子传输电解质均依靠氧空位进行传输, 在较低温度下(低于 $600\text{ }^\circ\text{C}$), 电解质内氧空位容易产生“缺陷缔合”, 使氧空位不能在电解质内均匀分布, 从而使载流子因局部缺少迁移通道而造成电导率显著降低; ③最近鲜有新型中低温基高离子电导率电解质的发现和报道。

全世界范围内关于中低温基($600\text{ }^\circ\text{C}$ 以下)SOFCs 电解质的研究正处于起步阶段, 此方面的报导还相对较少或者不够成熟。目前中低温电解质的研究所表现出的主要问题有离子电导率过低、材料稳定性差等。其主要原因是: ①在中低温下, 载流子从外界获得的能量较低, 这使离子迁移需要更多能量消耗, 从而造成离子迁移速度下降; ②电解质选材不够理想, 容易和周围的环境如空气、氢气等气氛发生反应, 甚至自身容易发生分解(如 BaH_2 基 H^- 离子导体)。

相对于质量较重、离子半径较大的 O^{2-} 载流子, H^+ 载流子质量轻、半径小, 这意味着其传输(旋转)速度更快, 活化能更低, 这使质子传导电解质在中低温 SOFCs 的应用方面更具优势^[16]。本课题组从探索中低温基新型高电导率电解质方向入手, 试图找到一种在 $200\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内仍具有较高质子电导率的电解质材料。Hong 等的工作首先证明了 $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ (LZG) 作为超级锂离子导电材料, 是一类具有高锂离子电导率的全固态电解质, 从室温到 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内均具有较高锂离子电导率^[17]。在

以上工作基础上, 对 $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ (LZG) 基材料作质子传输电解质进行了初步研究。通过前期研究, 本课题组初步认为在 LZG 基电解质内, 质子通过 Li^+/H^+ 交换机制进入电解质, LZG 内本身存在的锂离子空位可以为质子传输提供通道, 使 LZG 表现出很高的质子传输能力。此结果初步证明了 LZG 作为质子传导电解质的发展潜力, 具有作为中低温化 SOFCs 质子传导电解质的可行性。

3 计算结果

3.1 晶体结构的构筑

首先构建 LZG 电解质晶体结构, 用于质子在 LZG 电解质内传输路径、传导机制的 *ab-initio* 分子动力学模拟 (AIMD)。在 LZG 晶体结构中, 以静电场理论排列 Li、Zn 结构占位, 基于 Ewald 求和法, 计算每一个晶格位点的静电场。最高静电场位设定为锂离子空位最易移动点位, 最低静电场位设定为 Zn^{2+} 占位。Li、Zn、Ge、O 以及锂离子空位排列在 $2\times 2\times 2$ 的斜方晶系 LZG 单胞内 320 个可能的晶格位点。如图 2a 所示, 最初 LZG 晶体结构是 320 个晶格点位被完全填满的, 图 2b 是按照能量最低原理对 Zn 以及锂离子空位重排后晶体结构示意图。从 c -轴方向, 以最小化 $\text{Zn}^{2+}-\text{Zn}^{2+}$ 离子间的库伦排斥为原则, Zn 离子以随机分布的方式排列在 LZG 晶胞内。非骨架锂离子处的空位排布依据是锂离子空位处具有最高的静电场。实际中, 基于 Ewald 求和法, Zn 仅占据 $\text{LiZn}2$ (8d) 位点, 而锂离子空位全占满 32 个 $\text{Li}2$ (4a) 位点和额外 8 个 $\text{Li}1$ (4c) 位点。为简化计算步骤, 此工作中忽略了其他能量的影响, 离子的静电能主要基于电子对的相互作用。此处构筑的计算模型符合 Zn 以及锂离子空位的分布规律: 锂离子空位主要分布在 $\text{Li}2$ 与 $\text{Li}1$ 位点, 而且 $\text{Li}2$ 位点处的空位数多于 $\text{Li}1$ 位点处, Zn 离子在 $\text{Li}2$ 与 $\text{Li}1$ 处没有分布。

3.2 理论计算

Venkataraman 等^[18,19]的工作论证了在水溶液或稀酸环境下, LZG 基电解质会发生 Li^+ 和 H^+ 离子间的交换反应。非骨架结构位点的 $\text{Li}1$ 和 $\text{Li}2$ 离子较易和 H^+ 离子发生可逆交换, 而对 LZG 晶体没有明显的结构破坏, 而对于骨架结构内的锂离子更稳定, 不易与 H^+ 发生置换反应。Weppner 等^[20]的研究工作证明, 对于一些锂离子传导电解质材料, 如石榴石基 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$, 其晶粒及晶界锂离子电导率的大小严重依赖于晶格内锂离子迁移通道的宽度。而大离子半径元素(如 Ba 和 Sr)的掺杂/取代原有晶体骨架的小半径离子, 可以有效拓宽锂离子传输通道, 从而提高锂离子电导率。因 LZG 电解质本身存在 Li^+/H^+ 交换机制, 为更加合理构建 Li^+ 与 H^+ 在 LZG 内

传输路径,首先随机放置一个质子在 Li(1) 位点处,取代原有 Li 离子。根据爱因斯坦的布朗运动方程,计算了每一个晶格的均方位移(包含本课题组置入的质子),以及离子的扩散系数。其计算公式定义如式(1):

$$\text{MSD} = \frac{\sum_{i=1}^N \langle (x_i(t_0 + t) - x_i(t_0))^2 \rangle}{N} \quad (1)$$

$$2dDt = \text{MSD}$$

这里 MSD 表示每一个指定晶格点位的均方位移。

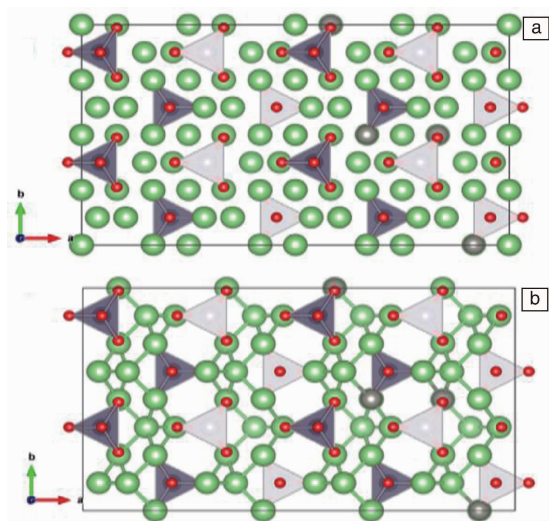


图2 c -轴方向下, $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ 电解质晶体结构示意图, 320 个晶格点被全化学计算比完全填满的 LZG 晶体(a)。按照能量最低原理,部分 Zn 以及 Li 位被取代,对 Zn 以及锂离子空位重排后晶体结构示意图(b),绿球代表 Li,绿棒示意 Li 可能的传输通道;红球代表 O,红色的 O 与紫色的 Ge 组成 GeO_4 四面体结构;古铜色球代表 Zn

Fig. 2 $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ with full stoichiometry before operation (a) and with green bonds illustrating ion transport tunnels(b); Red sphere is O, forming GeO_4 tetrahedron with purple sphere Ge; Bronze sphere is Zn

在构筑的计算系统中,存在四个不同锂离子位点,分别为 Li1, Li2, LiZn1 与 LiZn2, 且用一个质子取代一个 Li^+ 占据 Li1 点位。 $x_i(t_0)$ 以及 $x_i(t_0 + t)$ 分别为离子(i)在初始时间 t_0 以及截止 $t_0 + t$ 时的卡迪尔系数。 N 代表每一种晶格格点的点位数目(Wyckoff position),例如 Li1 与 Li2 占据 23 个点位,质子占据一个点位, LiZn1 占据 32 个点位, Ge 占据 32 个点位,氧离子占据 128 个点位,剩余的 56 个点位被 LiZn2 与 8 个 Zn 占据。 d 代表锂离子与质子传输路径的维度。 D 表示在 m^2/s 单位内的离子扩散系数。 t 表示离子的随机抽样时间。

在 VASP (Vienna *ab-initio* simulation package) 软件下进行锂/质子在 LZG 电解质内传输的分子动力学模拟,投影缀加波法(PAW)用作赝势的计算。每个元素的价电

子态可表示为: $\text{Li} - 1s^2 2s^1$, $\text{Ge} - 3d^{10} 4s^2 4p^2$, $\text{Zn} - 3d^{10} 4s^2$, $\text{O} - 2s^2 2p^4$, $\text{H} - 1s^1$ 。测试温度与实验温度保持一致,分别为 500, 600, 700, 800 和 900 K。构建的 LZG 模型在测试前,用超过 1 ps 的模拟时间用于结构稳定,测试过程中进一步用超过 1 ps 的时间采集扩散系数。

在 LZG 单胞空间结构中,每一个 Ge^{4+} 与 4 个 O^{2-} 组成四面体结构配位,锂离子在 LZG 内分布于 4 个不同的位点,分别命名为 LiZn1 (4c sites), LiZn2 (8d sites), Li1 (4c sites) 以及 Li2 (4a sites)。为了阐述 Li^+ 以及 H^+ 在 LZG 基电解质的传导机制,通过分子动力学模拟离子传输轨道,及计算其离子扩散系数。图 3a 与 3b 中首先给出了锂离子传输轨道,图中显示四种不同点位的锂离子都表现出明显的在三维空间传输特性。对四种不同位点锂离子传输路径进一步比较,相比于 bc 面, ac 面表现出更大的均方位移。此外,非骨架(间隙)锂离子经由非骨架处三维网状结构的锂离子空位进行传输,表现出更明显的扩散特性。对于质子传输路径的研究,因质子可以通过 Li^+/H^+ 交换机制与非骨架处锂离子进行交换,却不易跟四面体位的锂离子交换。图 3c 中给出了质子在 LZG 传输的模拟轨迹,因 4a 与 4c 位点处 Li1 与 Li2 离子的占有率仅仅为 55% 和 16%,且剩余的间隙锂离子空位相互连通,组成空间 3D 网状结构(更大的倾向性是沿 c 轴方向),质子以及锂离子均可以沿间隙锂离子空位组成的三维网状结构传输。

图 4 中给出理论计算的不同位点 Li^+ 与 H^+ 迁移系数随温度变化曲线。对于所有位点处的锂离子,其迁移系数与测试温度表现出完美的线性关系,表明所有锂离子的迁移都是受热激活控制过程。在整个测试温度范围内,四个不同位点的锂离子均表现出可比拟的迁移率。但存在 $D_{\text{Li1, Li2}} > D_{\text{LiZn1}} > D_{\text{LiZn2}}$ 迁移数大小关系,这主要是 Li1、Li2 处存在更高浓度的锂离子空位,这为锂离子的跳跃提供了更多的位点。本课题组初步的研究发现四个不同位点处锂离子载流子活化能(线性斜率)非常类似,这意味着不同位点处锂离子载流子分享相似的迁移环境,锂离子空位浓度是其迁移率的决定性因素。基于本课题组目前对 $\text{Li}^+ - \text{H}^+$ 交换机制的理解,仅置入一个质子在 Li1/Li2 位点处进行质子迁移率计算,所以在计算过程中锂离子与质子以及质子间的关联性可以忽略。相比于四个不同位点处的锂离子载流子,质子表现出更高的迁移活化能,初步解释为 H^+ 与 O^{2-} 之间具有更强的静电吸引力。在较高工作温度下,质子迁移率明显高于锂离子迁移率,本课题组初步认为这主要归因于质子的离子半径比较小。简而言之,在较低的工作温度下, H^+ 与 O^{2-} 之间的强静电吸引力对质子的传输具有一定的限制作用;而在较高

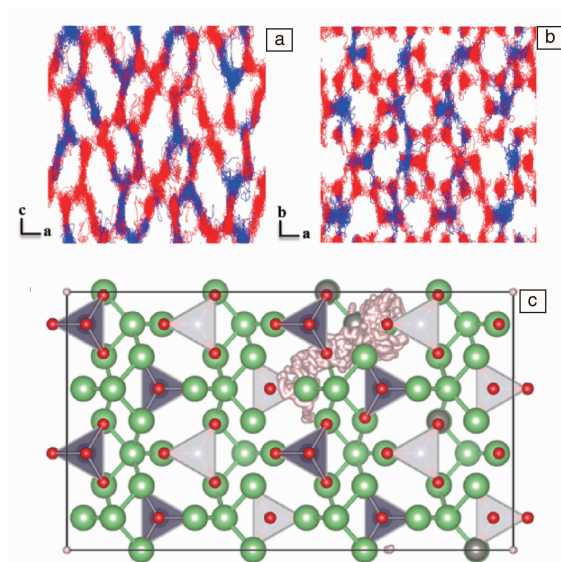


图3 锂离子与质子经 *ab-initio* 分子动力学模拟后的离子迁移轨迹图。锂离子迁移路径图(红色代表 LiZn1 , LiZn2 轨道, 蓝色代表 Li1 , Li2 轨道, 为了便于观察, 忽略 GeO_4 四面体结构)在 ac 面(a), bc 面(b)。 H^+ (淡品红色路径) 迁移路径, 紫色四面体表示 GeO_4 , 绿色大球代表 Li^+ , 红色小球代表 O^{2-} (c)

Fig. 3 Proton transport trajectories from *ab-initio* molecular dynamics simulations. Transport trajectories of the Li^+ ions (red = LiZn1 , LiZn2 , blue = Li1 , Li2 trajectory, GeO_4 tetrahedron are omitted) at Li^+ ions transport trajectories from ac plane (a) and from bc plane (b). H^+ (light magenta trajectories) diffusion trajectory in LSZG crystal structure, purple tetrahedron is GeO_4 , large green sphere is Li^+ and small red sphere is O^{2-} (c)

的温度下, 高温为质子传输提供了足够的能量来克服静电吸引力, 从而使小离子半径的质子表现出更高的迁移率。

此外, 电子态密度的值可以用于评估电解质材料的击穿电压, 高击穿电压可以极大的提高电池工作过程中的安全性, 对于燃料电池电解质的应用具有重要的现实意义。如图5中所示, 对于 LZG 基电解质材料, 其计算的击穿电压, 即此电解质的带隙能大约在 4.2 eV 附近。对于 SOFCs, 其最高理论电压值在 1.2 V 左右, 计算的电子态密度结果确保了 LZG 电解质在燃料电池应用过程中的安全电压窗口。

4 结论

基于对传统 SOFCs 电解质传导机制的分析, 本课题组从探索中低温基新型高电导率电解质方向入手, 论证了一种在 200 ~ 600 °C 温度范围内仍具有较高质子电导率

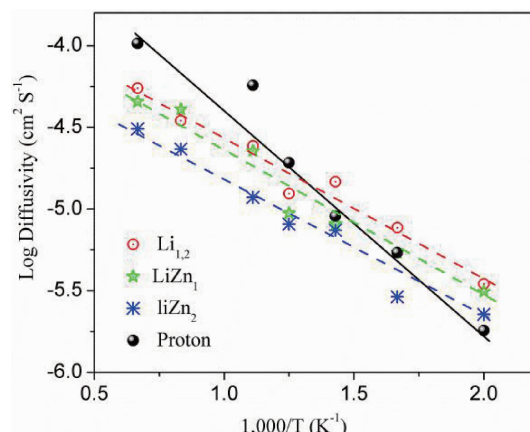


图4 不同晶格位点处 Li^+ 与 H^+ 关于离子扩散率对数与温度的倒数关系曲线。在 500 ~ 1500 K 测试温度区间, 对 Li1 , Li2 , LiZn1 , LiZn2 以及 H^+ 进行离子迁移率计算

Fig. 4 Logarithmic diffusivity of H^+ and Li^+ ions in various lattice sites, with respect to inverse temperature. The calculated diffusivities of Li1 , Li2 , LiZn1 , LiZn2 and H^+ between 500 ~ 1500 K

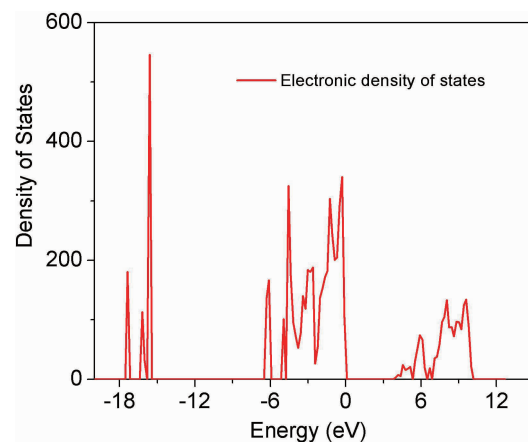


图5 每一个类型的离子在 $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ 电解质中的电子态密度计算结果

Fig. 5 Electron density of states for each type of ions in $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$. Zero energy refers to valence band maximum w. r. t the Fermi level

的电解质材料 LZG。在 VASP 软件下进行锂/质子在 LZG 电解质内传输的分子动力学模拟, 计算了 Li^+ 与 H^+ 在晶体内的传输路径, 得到不同晶格位点处 Li^+ 与 H^+ 离子扩散率与温度的关系, 对 H^+ 进行离子迁移率计算, 最后以电子态密度评估电解质材料的击穿电压。上述研究结果对于燃料电池新型质子传导电解质的寻找具有重要的指导意义。

参考文献 References

- [1] Subhash C, Singhal K. *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*(高温固体氧化物燃料电池:原理、设计和应用)[M]. Beijing: Science Press, 2007.
- [2] Wang linshan (王林山), Li Ying (李 瑛). *Fuel Cell*(燃料电池)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005.
- [3] Liu Fengjun (刘凤君). *Environment Protection and Application of Fuel Cell Power Generation System with High Efficiency*(高效环保的燃料电池发电系统及其应用)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006.
- [4] Li Jian(李 箭). *Journal of Functional Materials and Devices*(功能材料与器件学报)[J], 2007, 13: 683.
- [5] Wachsman E D, Lee K T. *Science*[J], 2011, 334: 935.
- [6] Yang L. *Science*[J], 2009, 326: 126.
- [7] Lin B. *Journal of Power Sources*[J], 2009, 186: 446.
- [8] Kang S. *Electrochemistry Communications*[J], 2011, 13: 374.
- [9] Atkinson A. *Nature Materials*[J], 2004, 3: 17.
- [10] McLarty D, Brouwer J, Ainscough C. *Energy and Buildings*[J], 2016, 113: 112.
- [11] Winkless L. *Materials Today*[J], 2015, 18: 473.
- [12] Richardson I A. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2015, 40: 8122.
- [13] Iwahara H. *Solid State Ionic* [J], 1981, 3: 359.
- [14] Iwahara H. *Solid State Ionics*[J], 1996, s86: 9.
- [15] Kreuer K D. *Chemical Reviews*[J], 2004, 35: 4637.
- [16] Münch W. *Solid State Ionics*[J], 1996, 6: 647.
- [17] Hong Y P. *Materials Research Bulletin*[J], 1978, 13: 117.
- [18] Truong L, Thangadurai V. *Chemistry of Materials* [J], 2011, 23: 3970.
- [19] Sebastian L, Jayashree R S, Gopalakrishnan J. *Journal of Materials Chemistr*[J], 2003, 13: 1400.
- [20] Murugan R, Thangadurai V, Weppner W. *Journal of The Electrochemical Society*[J], 2008, 155: A90.

(编辑 吴 琛)

青年园地



特约撰稿人冉千平



特约撰稿人魏 涛



特约撰稿人耿凤霞



特约撰稿人周佩珩

冉千平:男,1973年生,博士,研究员级高级工程师,江苏苏博特新材料股份有限公司总工程师兼高性能土木工程材料国家重点实验室首席科学家。长期从事高性能建筑化学外加剂研究,累计完成及正承担包括“973”计划在内项目27项。成果在田湾核电、京沪高铁、三峡大坝、港珠澳大桥等国家重点重大工程得到广泛应用,获国家技术发明二等奖1项(排第2)、国家科技进步二等奖1项(排第3),省部级科技进步一等奖3项(排第

1、2、5),中国专利优秀奖2项;获授权国家发明专利84件;发表论文180余篇,其中SCI收录50余篇,EI收录60余篇。入选“万人计划”科技创新领军人才、科技部中青年科技创新领军人才、百千万人才工程国家级人选、江苏省“333工程”第一层次和江苏省“杰出青年基金”培养对象;获求是杰出青年成果转化奖、中国青年科技奖、国务院特殊津贴专家等荣誉。

魏 涛:男,1982年生,济南大学教授。研究重点包括用于能量

存储和转换的固态电化学装置(如燃料电池和锂/钠离子电池)的开发,电池结构的设计、制造和测试;SOFC关键材料的制备和优化;离子和电子导体中电荷和质量输运的建模和原位表征;陶瓷膜、薄膜和涂层的制作和评价;新型全陶瓷钠离子电池的设计。发表论文29篇,他引次数近700次。

耿凤霞:女,1980年生,苏州大学教授、博士生导师,中组部“千人计划”青年人才。2006年和2009年先后于中国科学院金属研究所和日

本筑波大学获硕士和博士学位,2009~2014年在日本国立材料科学研究所(NIMS)及其所属的国际青年科学家中心(ICYS)从事博士后研究。在层状材料的膨胀/剥离机制、新结构解析以及应用探索等方面取得了一批在国际上有重要影响的原创性成果,在国际权威学术期刊如*Adv Energy Mater*, *ACS Nano*, *Nano Lett*, *Nat Commun*, *ACC Chem Res*等杂志上发表SCI论文20余篇,授权日本专利3项。所设计合成并解析的10种新的层状晶体

化合物,被作为标准参考数据收录进国际衍射数据中心出版发行的X射线粉末衍射数据库中。

周佩珩:女,1981年生,电子科技大学教授。2009年获电子科技大学材料物理与化学博士学位。2014年入选教育部新世纪优秀人才计划。主要从事电磁材料及电磁辐射控制技术研究,在高磁导率吸波材料、磁谐振吸波机理以及周期结构电磁辐射控制材料等方面取得系列重要成果,获得国家技术发明二等奖1项、国防科技进步一等奖及其他多项省部级奖励。发表SCI论文60余篇,申请专利20余项;主持国家自然科学基金面上项目、青年基金项目、总装探索、总装预研等多项科研项目。