第 49 卷第 6 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 6
2021 年 6 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　June，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20200817

固体氧化物燃料电池阴极材料氧缺陷形式及迁移过程第一性原理计算

常希望[1]，陈　宁[2]，杜志鸿[2]，王丽君[3]，赵海雷[2]，周国治[1]

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

摘　要：采用第一性原理方法研究了层状阴极材料 $LaSrCoO_{4\pm\delta}$ 及 $PrBaMn_2O_{5+\delta}$ 的电子结构、缺陷形成能及氧离子迁移能，针对 La/Sr、Pr/Ba 等 *A* 位原子分层有序排列和交替混合排列 2 种结构，系统地分析了其对电子结构、氧空位及间隙氧缺陷的影响。结果表明：对于 $LaSrCoO_{4\pm\delta}$，La/Sr 分层有序排列更利于间隙氧离子的形成和迁移，对于 $PrBaMn_2O_{5+\delta}$，Pr/Ba 交替混合排列更有利于氧空位的形成和迁移。结合电子密度实空间密度分布，进一步分析了不同体系氧缺陷的形成和氧离子的迁移差异的原因，为该材料的研究和优化提供了具体的微观图像。

关键词：固体氧化物燃料电池；阴极；层状结构；第一性原理
中图分类号：TM911.4　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)06–1105–06
网络出版时间：2021–04–06



Formation and Migration of Oxygen Defects in Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cell by First Principle Calculation

CHANG Xiwang[1], *CHEN Ning*[2], *DU Zhihong*[2], *WANG Lijun*[3], *ZHAO Hailei*[2], *ZHOU Guozhi*[1]
(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: The layered-structure materials of $LaSrCoO_{4\pm\delta}$ and $PrBaMn_2O_{5+\delta}$ as cathode materials for solid oxide fuel cell were analyzed by the first principle method. Effect of *A* site atom arrangement (*i.e.*, layered and mixed) on the electronic structure, defect forming energy and oxide ion migrating energy was investigated. The results show that for $LaSrCoO_{4\pm\delta}$, La/Sr atoms layered arrangement favors the formation and migration of interstitial oxygen ions , and for $PrBaMn_2O_{5+\delta}$, Pr/Ba mixing arrangement benefits the formation and migration of oxygen vacancy. The electronic density distribution in real space was calculated. The results also indicate the reason for different oxygen defects (interstitial ions or vacancy) forming and migrating in each structure and provide a specific micro-image for the material research and optimization.

Keywords: solid oxide fuel cell; cathode; layered structure; first principle

固体氧化物燃料电池(SOFCs)是一种电化学转化装置，可以将燃料的化学能转化为电能，具有清洁、高效、燃料适应性广等特点[1–3]。传统 SOFCs 运行温度在 800~1 000 ℃，高的工作温度带来电池密封困难，电池性能衰减较快，极大地阻碍了其实际应用。若将 SOFCs 操作温度降低到中低温区间(600~800 ℃)，可延长其寿命，对推进其商业应用具有重大意义[4]。降低操作温度可提高 SOFCs 的稳定性，同时电解质中氧离子/氧空位的迁移速率会大幅降低，导致电池的欧姆阻抗升高；电极反应(阳极催

收稿日期：2020–11–02。　修订日期：2020–11–20。
基金项目：北京市自然科学基金(2192033)；国家重点专项计划(2016YFB0700503-7)；国家自然科学基金(21805006)。
第一作者：常希望(1986—)，男，博士研究生。
通信作者：陈　宁(1963—)，男，博士，副教授。

Received date: 2020–11–02.　**Revised date:** 2020–11–20.
First author: CHANG Xiwang (1986–), male, Doctoral candidate.
E-mail: changxiwang2006@126.com
Correspondent author: CHEN Ning (1963–), Ph.D., Associate Professor.
E-mail: nchen@sina.com

化氧化及阴极氧还原反应)速率也会随温度降低而变慢，导致电极极化电阻显著增加；以上因素综合作用导致电池输出功率下降。SOFCs 的阴极氧还原反应 $(2e^- + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow O^{2-})$ 受温度影响最严重，阴极极化电阻会随温度降低而显著增大[5]。因此，需要研发可用于中低温条件的新型阴极材料。

最近，具有层状结构的阴极材料表现出良好的性能，如双钙钛矿结构的 $PrBaMn_2O_5$(PBMO)以及 K_2NiF_4 结构的 $LaSrCoO_{4\pm\delta}$(LSCO)等。PBMO 具有双钙钛矿结构，是一种良好的离子/电子混合导体[6–8]。Kwon 等[9]报道 PBMO 阴极在 800 ℃电导率可达 83.3 S/cm；Gu 等[10]报道 PBMO 阴极在 800 ℃面电阻为 0.25 Ω·cm^2，功率密度可达 245 mW/cm^2，加 Pr_6O_{11} 修饰后，面电阻仅为 0.016 Ω·cm^2，功率密度可达 423 mW/cm^2。LSCO 具有 Ruddlesden-Popper 结构，是一种良好的中温 SOFCs 阴极材料[11–15]。Li 等[5]报道 LSCO 阴极在 800 ℃面电阻为 0.095 Ω·cm^2，650 ℃功率密度可达 188 mW/cm^2；与 $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ 形成核–壳结构后，面电阻可达 0.03 Ω·cm^2，650 ℃功率密度可达 340 mW/cm^2，800 ℃功率密度可达 960 mW/cm^2[5]。Megn 等[16]报道 LSCO 电导率在 800 ℃可达 138.7 S/cm，功率密度可达 688 mW/cm^2。上述 2 种阴极表现出了较好的性能，其共同特点是 *A* 位原子(LSCO 可看作 A_2BO_4 结构，PBMO 可看作 $A_2B_2O_{5\pm\delta}$ 结构)存在层状有序化排列及交替混合排列 2 种方式，这 2 种排列方式对材料性能有显著的影响，仍需要深入研究。

总之，目前 SOFC 正面临着降低操作温度的需求，所涉及的核心问题在于关键材料的氧离子扩散方式和激活能，其主要影响因素源于体系各种轨道相互作用，因此借助量子力学第一性原理方法，可以从更全面的角度、更细致地了解它们的变化规律，进而指导开发新材料和优化关键材料核心性质。当今，量子力学计算已经成为新材料开发和优化实用利器，能够有效地促进材料的开发，特别是推进量子微观层次的优化和设计，成为未来材料设计的核心竞争力。但是，目前还有很多具体的结构模型和计算参数需要明确，仍有很多未知的研究模式需要调整和探索，本研究采用第一性原理计算方法，从原子尺度出发，研究了不同 *A* 位离子排列对 LSCO 和 PBMO 两类材料在稳定性、电导性(态密度)、氧空位形成能及迁移能的影响，解释其结构与性能之间的联系，对量子力学方法的应用和实践有积极的帮助，同时也对燃料电池关键材料——阴极材料的开发和优化有着明确的实际意义。

1 计算参数

采用第一性原理计算方法，利用 Materials Studio 的 Cambridge sequential Total energy package 模块对 PBMO 及 LSCO 两个体系进行了研究。对于 LSCO 体系，选择了空间群为 *Cmcm*(*A* 位原子混合排列，图 1a)及 *I*4/*mmm* (*A* 位原子分层排列，图 1b)2 类晶格结构模型；对 PBMO 体系，选择了 Pr/Ba 混合排列的立方结构 $Fm\bar{3}m$ 模型(图 1c)及 Pr/Ba 分层排列 *P*4/*mmm* 模型(图 1d)，在这些模型基础上，在 LSCO 体系中添加间隙氧原子，在 PBMO 体系中引入氧空位，并建立离子迁移模型，对模型的总能量、能带结构及氧离子迁移过渡态进行了计算，根据得到的结果进行了对比分析。

在计算时，选用 GGA-PBE 泛函[17]，Fine 等级精度，ultra-soft 赝势[18]，*k* 点网格为 2×2×2，截断能为 420 eV，收敛条件为单个原子能量变化小于 1.0×10^{-5} eV，最大应力小于 0.3 eV/Å，最大位移小于 0.000 1 nm。选用自旋极化选项。在进行过渡态计算时，任务栏选择 TS search[19]，精度设置与之前相同。

2 结果与分析

2.1 电子结构

2.1.1 LSCO 的态密度(DOS)图 根据计算结果，如图 1a 和图 1b 所示，LSCO 的总态密度呈现金属性，比较符合实验结果[14]。因此主要选取 Fermi 面附近–10~3 eV 的 DOS 进行分析。Fermi 面附近的态密度由 Co 和 O 两种元素构成。间隙氧原子的引入导致 O 的 2*p* 轨道在 Fermi 面附近的有处波谷被填平，可推测间隙氧的存在导致 Co—O 相互作用变强，也增加了材料导电性。

LSCO–*Cmcm* 的 DOS 图中(图 1a)，各元素与 LSCO–*I*4/*mmm* 区别不大，基本相同，间隙氧原子的作用也基本相同，说明不同的 La–Sr 原子排列方式对材料电子结构影响不大，因此，主要作用还是集中在缺陷形成和离子迁移上。

2.1.2 PBMO 的态密度图 如图 1c 和图 1d 所示，PBMO 的总态密度也呈现金属性，与其在实验中表现出较高电导率情况基本相符[9]。因此主要选取 Fermi 面附近–10~3 eV 的 DOS 进行分析。由 PBMO–$Fm\bar{3}m$ 的 DOS 图可见(图 1c)，Fermi 面附

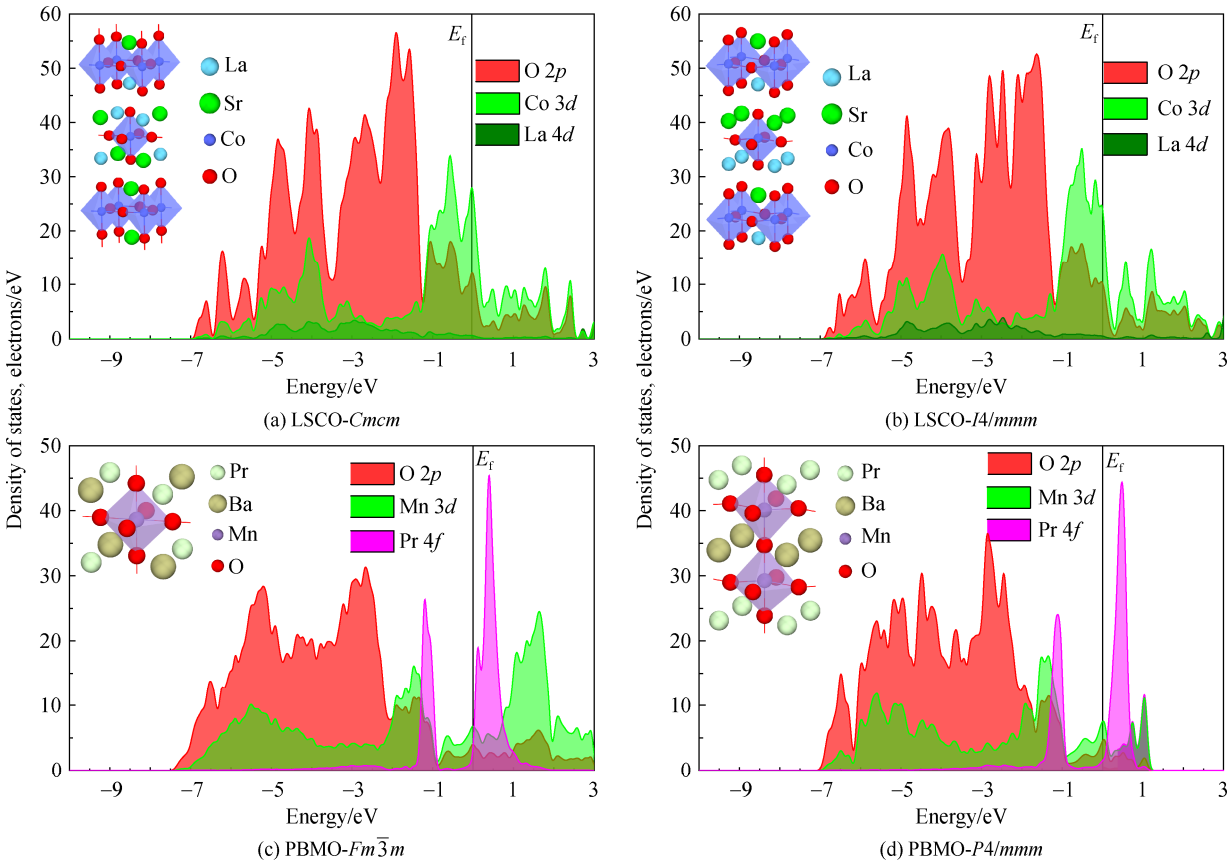


图 1　$LaSrCoO_{4\pm\delta}$(LSCO)及 $PrBaMn_2O_5$(PBMO) 4 个结构的 DOS 图

Fig. 1　Density of state (DOS) of 4 kinds of crystal structure of $LaSrCoO_{4\pm\delta}$(LSCO) and $PrBaMn_2O_5$(PBMO)

表 1　$LaSrCoO_{4\pm\delta}$(LSCO)及 $PrBaMn_2O_5$(PBMO)电导率、活化能、面电阻及功率密度

Table 1　Conductivity, activated energy, area specific resistance (ASR), and power density (PD) of $LaSrCoO_{4\pm\delta}$(LSCO) and $PrBaMn_2O_5$(PBMO)

Space group	Conductivity/(S·cm^{-1})(Temperature/℃)	Activated energy/eV	ASR/(Ω·cm^2)/(at 800 ℃)	PD/(mW·cm^{-2})(at 800 ℃)
LSCO–*I4/mmm*		1.34	0.095	550[20]
LSCO–*I4/mmm*	160.00(900)[21]	1.14	0.180	710[5]
LSCO–*I4/mmm*	138.70(800)		0.108	688[16]
PBMO–*Fm* $\bar{3}$ *m*	91.50(800)[7]	1.60[10]	0.250[10]	245[10]
PBMO–*P4/mmm*	8.16(800)[7]	1.48[10]	0.460[10]	

近由 Mn 的 3*d* 轨道、O 的 2*p* 轨道及 Pr 的 4*f* 轨道共同贡献，其中峰由 O 的 2*p* 轨道与 Mn 3*d* 轨道峰出现了重叠，表明彼此间有相互作用。

由 PBMO–*P4/mmm* 的 DOS 图可见(图 1d)，Pr 的 4*f* 轨道峰，Mn 的 3*d* 轨道峰与 O 的 2*p* 轨道峰均有重叠，但比 PBMO–*Fm* $\bar{3}$ *m* 中相应峰高略低，可能是 Pr，Mn 与 O 的相互作用有所减弱导致。

2.2　结合能、缺陷形成及迁移过渡态

对原始结构模型进行了几何结构优化，以使其总能量分别达到最低值，且每个原子应力及迭代最大位移均满足收敛条件，结果见表 2。

2.2.1　LSCO 的结合能、缺陷形成能及迁移能　从体系的结合能上看，LSCO–*I4/mmm* (以下简称 *I4/mmm*)为–51.169 eV/cell，LSCO–*Cmcm* (以下简称 *Cmcm*)为–51.080 eV/cell，前者能量更负，稳定性也更强。

表 2　结合能、间隙氧/氧空位生成能、氧离子迁移能结果

Table 2　Binding energy (E_b), formation energy (E_f), migrating energy (E_m) of each space group model

Space group model	E_b/(eV·cell^{-1})	E_f/eV	E_m/eV
LSCO–*I4/mmm*	–51.169	Interstitial 0.594	0.346
LSCO–*Cmcm*	–51.080	Interstitial 0.280	0.772
PBMO–*Fm* $\bar{3}$ *m*	–72.887	Vacancy 2.557	0.277
PBMO–*P4/mmm*	–73.259	Vacancy 3.434	0.367

间隙氧缺陷结构计算如图 2 所示，从间隙氧缺陷形成能上看，*Cmcm* (0.280 eV)比 *I4/mmm* (0.594 eV)更容易生成间隙氧，对于 LSCO 体系，在 *I4/mmm*

模型中加入了 1 个间隙氧原子后，由于氧离子之间互相排斥，Co—O 八面体发生了畸变，一方面整体上出现了倾角，另一方面，沿 *z* 方向的 O—Co—O 键也从 180°变为约 174°，与间隙氧最近邻的 4 个氧原子均出现了这样的移动。同时 Co—O 键长也发生了变化，由不含间隙氧时的 0.195 0 nm 缩短为 0.188 6 nm，表明 Co—O 键作用加强了，这也与 DOS 图中(图 1)，Co 3*d* 轨道峰与 O 2*p* 轨道峰重叠范围增多相符合。在 *Cmcm* 模型中也可观察到类似现象。

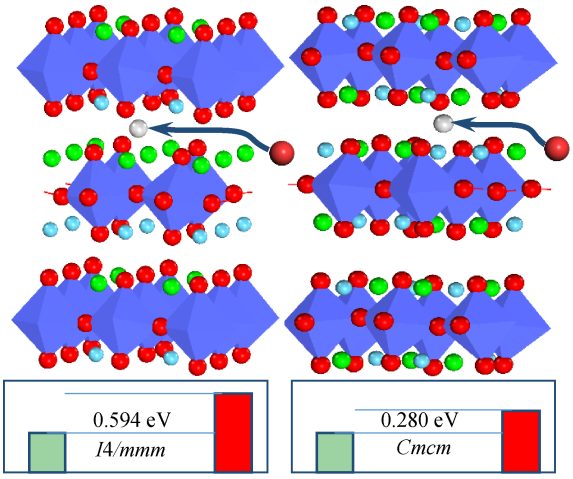
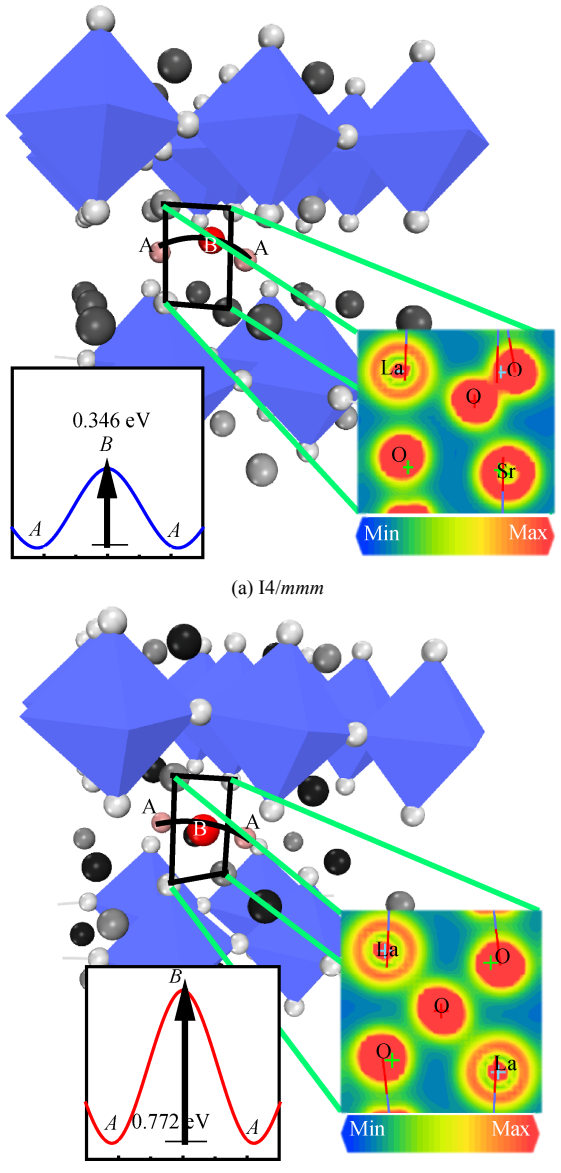


图 2 LSCO 体系 *I4/mmm* 与 *Cmcm* 生成间隙氧结构示意

Fig. 2 Image of interstitial oxygen ion formation in LSCO with space groups *I4/mmm* and *Cmcm*

氧离子迁移能计算结果如图 3 所示，从迁移能上看，*I4/mmm* 迁移能为 0.346 eV，而 *Cmcm* 为 0.772 eV，*I4/mmm* 显著低于 *Cmcm*，其原因为：1) *I4/mmm* 中氧离子要穿越的关口由 O—La—O—Sr 组成，而 *Cmcm* 中，则是 O–La–O–La 或 O–Sr–O–Sr，即异价阳离子-氧离子构成的关口更有利于氧离子穿越；2) 虽然 *I4/mmm* 中，迁移位移为 0.278 3 nm，而 *Cmcm* 中为 0.271 7 nm，*Cmcm* 中更小，但这样的差异可能不足以引起迁移能的增加，故 *I4/mmm* 中迁移能更小。

过渡态计算结果表明，*I4/mmm* 中，初始态时，由于间隙氧离子的存在，其附近 4 个最近邻氧离子都向外移动了一定位移，在迁移过程的开始后，间隙氧离子离开间隙位置的同时，4 个最近邻氧离子回复至没有间隙氧时的位置，接着在氧离子穿过关口时，关口周围的原子(包括阳离子和氧离子)均向外移动了一定距离，为氧离子的穿越留足了空间，而在氧离子穿越之后，这些离子又回到了原来的位置上。氧离子越过过渡态位置进入末态位置的同时，另一边 4 个最近邻氧离子开始向外移动，为间隙氧离子留出空间。由此可知，LSCO 中间隙氧离子的迁移是一个缺陷周围离子都参与的过程。从缺陷形成能及迁移能 2 项计算结果对比来看，*I4/mmm* 明显比 *Cmcm* 更据优势，因此其电导率更高。现有实验



Black, gray and white balls represent Sr, La and O atoms, respectively. Red balls represent interstitial O atoms. Blue polyhedrons represent Co–O octahedrons. Characters '*A*' represent the initial point and final point of ion migration, and Characters '*B*' represent the transition states of ion migration, characters meaning in downside curve graph is the same with main structure graph. Colored slice insert figures represent electron density distribution of the neck of ion migration, it can be seen that *I4/mmm* structure on the left has a larger neck, and is easier to oxide ion migration.

图 3 LSCO 体系 *I4/mmm* 与 *Cmcm* 结构离子迁移能对比示意图

Fig. 3 Image of oxygen ion migration in in LSCO in *I4/mmm* and *Cmcm* space groups

结果暂未对 2 种结构进行区分，一般均认为 La/Sr 是随机混排状态，未来可进行相关实验研究，为 LSCO 体系性能优化提供指导方向。

2.2.2　PBMO 的结合能、缺陷形成能及迁移能

对于 PBMO 体系，对于体系的结合能，PBMO–$Fm\bar{3}m$ (以下简称 $Fm\bar{3}m$)为–72.850 eV/cell，PBMO–*P4/mmm* (以下简称 *P4/mmm*)为–73.259 eV/cell，后者能量更负，稳定性也更强。

PBMO 体系 $Fm\bar{3}m$ 与 *P4/mmm* 生成氧空位缺陷结构如图 4 所示。从氧空位形成能上看，$Fm\bar{3}m$ 模型中，平均氧空位形成能为 2.633 eV，而 *P4/mmm* 中为 3.434 eV，$Fm\bar{3}m$ 中更低，即更容易生成氧空位。

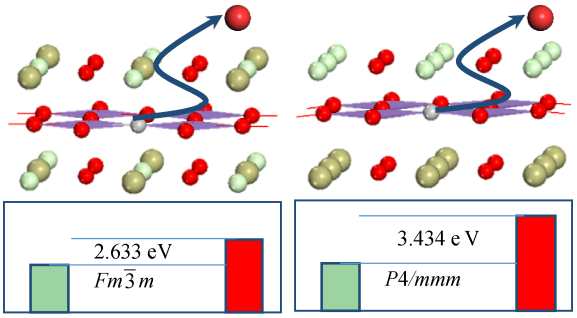
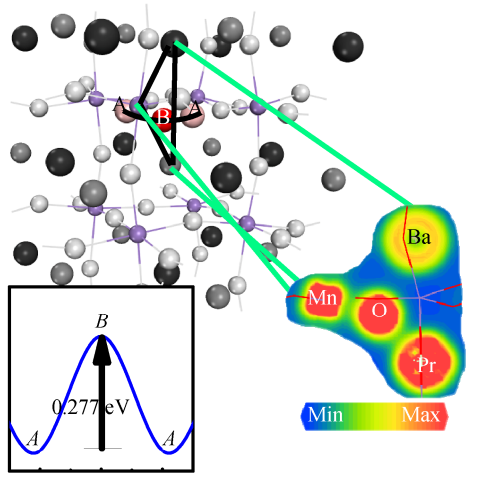


图 4　PBMO 体系 $Fm\bar{3}m$ 与 *P4/mmm* 生成氧空位缺陷结构示意

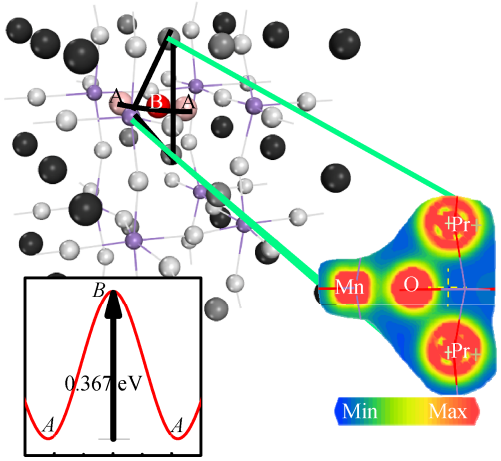
Fig. 4　Oxygen vacancy formation in PBMO with space groups $Fm\bar{3}m$ and *P4/mmm*

如图 4 所示，在 $Fm\bar{3}m$(图 4a)中，产生氧空位后，Mn—O 八面体也发生了畸变，O—Mn—O 键发生了弯折，不再保持 180°。如图 5 所示，氧空位附近的氧离子也更趋向空位附近的 Pr 离子，或者说，氧空位最近邻的 8 个氧原子中的 6 个，均向空位处偏移，而另外 2 个向远离空位方向偏移。在 2 个空位附近均发生了这样的情况。这与 DOS 图中(图 1)，Pr 的 *f* 轨道与 O 的 *p* 轨道有重叠相呼应。而在 *P4/mmm* 中，由于氧空位仅出现在 Pr—O 层，因而 Mn—O 八面体中垂直于 *c* 轴的平面内的氧原子均向 Pr—O 层偏移，而沿 *c* 轴方向上 O—Mn—O 保持了 180°。

过渡态搜索结果如图 5 所示，由于 $Fm\bar{3}m$(图 5a)氧离子迁移能(0.277 eV)较 *P4/mmm*(图 5b)中更低(0.367 eV)，$Fm\bar{3}m$ 更利于氧离子迁移。迁移时，由于 Mn 离子已经向外侧移动，如图 5a 所示，电荷密度关口处更少，氧离子容易通过，也没有看到 LSCO 中关口扩张的情况。但是，氧离子与 Ba 和 Pr 的距离不相等，迁移时更靠近 Pr。根据 Shannon 离子半径[22]、Ba 与 Pr 离子半径分别为 0.142 nm 和 0.114 nm，Pr 半径更小，可为氧离子的穿越提供更大的关口。在



(a) I4/*mmm*



(b) *Cmcm*

Black, gray and white balls represent Ba, Pr and O atoms, respectively. Red balls represent migrating O atoms. Characters '*A*' represent the initial point and final point of ion migration, and Characters '*B*' represent the transition states of ion migration, characters meaning in downside curve graph is the same with main structure graph. Colored slice insert figures represent electron density distribution of the neck of ion migration.

图 5　PBMO 体系 $Fm\bar{3}m$ 与 *P4/mmm* 结构离子迁移能对比示意图

Fig. 5　Oxygen ion migration in PBMO with space groups $Fm\bar{3}m$ and *P4/mmm*

P4/mmm 结构中，氧离子迁移会经过 Pr—O 层，从 Pr—O 层穿越致 Mn—O 层时，或者从原钙钛矿结构的 BO_6 八面体中顶点位置穿越至平面位置时，遇到的主要是 Pr 和 Mn 离子，由于 Mn 离子随着氧离子的移动出现了一定外移，留下了足够的空间，迁移过程也未再见到关口扩张。

此外，对比 $Fm\bar{3}m$ 与 *P4/mmm* 中 Pr 与迁移氧离子的距离可发现，$Fm\bar{3}m$ 中 Pr—O 距离为 0.216 5 nm，而 *P4/mmm* 中为 0.226 2 nm/0.230 3 nm，*P4/mmm* 中 Pr—O 距离更远，作用更弱，Pr 对氧离子迁移的促进作用不如 $Fm\bar{3}m$，故迁移能更高。与 LSCO 中情况

类似，$Fm\bar{3}m$ 模型中，氧离子穿越的是 Pr—Ba—Mn 构成的关口，即 2 种不同 *A* 位阳离子参与构成的关口，而 *P4/mmm* 中，氧离子穿越的是 Pr—Pr—Mn 构成的同种 *A* 位阳离子关口。由此可推测，由多种互异的阳离子构成的关口，更有利于氧离子的穿越。

以上分析可以得到一些实验的支持，如表 1 中所示，在 Gu 等[10]的研究中，800 ℃、*P4/mmm* 结构面电阻为 0.46 Ω·cm^2，而 $Fm\bar{3}m$ 结构为 0.25 Ω·cm^2；在 Sengodan 等[7]的研究中，800 ℃、*P4/mmm* 结构电导率为 8.16 S/cm，而 $Fm\bar{3}m$ 结构为 91.5 S/cm，均表明 $Fm\bar{3}m$ 结构在性能上优于 *P4/mmm* 结构。

3 结论

对 LSCO 及 PBMO 体系的各自 2 种 A 位原子排序方式进行了第一性原理计算，结果发现：DOS 计算中，LSCO 及 PBMO 体系的各自 2 种构型均显示出金属性，与实验中各自表现出较高电导率的情况比较符合；LSCO 体系 *I4/mmm* 空间群和 PBMO 体系 *P4/mmm* 空间群结合能更大，更稳定；LSCO 体系 *Cmcm* 空间群和 PBMO 体系 $Fm\bar{3}m$ 空间群间隙氧\氧空位形成能更低，更利于间隙氧及氧空位等缺陷的形成；LSCO 体系 *I4/mmm* 空间群和 PBMO 体系 $Fm\bar{3}m$ 空间群氧离子迁移能更低，更利于氧离子的迁移，因此在测试中表现出更好的性能。

总之，以上计算结果表明：电子态密度分布能够正确预测电子导电优劣，同时，结合能也判断出了 2 个体系氧离子的不同扩散方式。此外，中间态模拟更是展现出量子力学方法的优势，不仅给出了扩散激活能，而且，从电荷密度分布的角度，也给出了不同体系差异的明确答案。

参考文献:

[1] STEELE B C H, HEINZEL A. Materials for fuel-cell technology[J]. Nature, 2001, 414: 345–352.

[2] XU X M, WANG W, ZHOU W, et al. Recent advances in novel nanostructuring methods of perovskite electrocatalysts for energy-related applications[J]. Small Methods, 2018, 2: 1800071.

[3] SUNARSO J, HASHIM S S, ZHU N, et al. Perovskite oxides applications in high temperature oxygen separation, solid oxide fuel cell and membrane reactor: A review[J]. Prog Energ Combust, 2017, 61: 57–77.

[4] GAO Z, MOGNI L V, MILLER E C, et al. A perspective on low-temperature solid oxide fuel cells[J]. Energy Environ Sci, 2016, 9: 1602–1644.

[5] LI F S, XU Y X, CHENG F X, et al. Composite fibers of $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$-$LaSrCoO_{4\pm\delta}$ with high catalytic activity toward oxygen reduction reaction [J]. Ceram Int, 2020, 46: 6191–6198.

[6] JUN A, KIM J, SHIN J, et al. Achieving high efficiency and eliminating degradation in solid oxide electrochemical cells using high oxygen-capacity perovskite[J]. Angew Chem, 2016, 55: 12512–12515.

[7] SENGODAN S, CHOI S, JUN A, et al. Layered oxygen-deficient double perovskite as an efficient and stable anode for direct hydrocarbon solid oxide fuel cells[J]. Nat Mater, 2015, 14: 205–209.

[8] CHOI S, SENGODAN S, PARK S, et al. A robust symmetrical electrode with layered perovskite structure for direct hydrocarbon solid oxide fuel cells: $PrBa_{0.8}Ca_{0.2}Mn_2O_{5+\delta}$[J]. J Mater Chem A, 2016, 4: 1747–1753.

[9] KWON Y J, KANG S M, BAE J. Development of a $PrBaMn_2O_{5+\delta}$-$La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.85}Mg_{0.15}O_{3-\delta}$ composite electrode by scaffold infiltration for reversible solid oxide fuel cell applications[J]. Int J Hydrogen Energy, 2020, 45: 1748–1758.

[10] GU Y H, ZHANG Y L, ZHENG Y F, et al. $PrBaMn_2O_{5+\delta}$ with praseodymium oxide nano-catalyst as electrode for symmetrical solid oxide fuel cells[J]. Appl Catal, B, 2019, 257: 117868.

[11] HUAN Y, CHEN S, ZENG R, et al. Intrinsic effects of Ruddlesden-Popper-based bifunctional catalysts for high-temperature oxygen reduction and evolution[J]. Adv Energy Mater, 2019, 9: 1901573.

[12] TEALDI C, FERRARA C, MUSTARELLI P, et al. Vacancy and interstitial oxide ion migration in heavily doped $La_{2-x}Sr_xCoO_{4\pm\delta}$[J]. J Mater Chem, 2012, 22: 8969–8975.

[13] YASHIRO K, NAKAMURA T, SASE M, et al. Composite cathode of perovskite-related oxides, $(La, Sr)CoO_{3-\delta}$/$(La, Sr)_2CoO_{4-\delta}$, for solid oxide fuel cells[J]. Electrochem Solid State Lett, 2009, 12: B135–B137.

[14] ZHOU J, CHEN G, WU K, et al. $La_{0.8}Sr_{1.2}CoO_{4+\delta}$-CGO composite as cathode on $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$ electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2013, 232: 332–337.

[15] PENG B, CHEN G, WANG T, et al. Hydride reduced $LaSrCoO_{4-\delta}$ as new cathode material for $Ba(Zr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2})O_3$ based intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2012, 201: 174–178.

[16] MEGN F, SUN C M, SHI J C, et al. Facile synthesis of uniform $LaSrCoO_4$ using amino acid-derived surfactant and its utilization as an excellent cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cell[J]. Int J Hydrogen Energy, 2019, 44: 1122–1129.

[17] PERDEW J. P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Phys Rev Lett, 1996, 77(18): 3865–3868.

[18] VANDERBILT D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism[J]. Phys Rev B, 1990, 41(11): 7892–7895.

[19] GOVIND N, PETERSEN M, FITZGERALD G, et al. A generalized synchronous transit method for transition state location[J]. Comput Mater Sci, 2003, 28: 250–258.

[20] LI F S, XU Y X, XIA S B, et al. $LaSrCoO_{4\pm\delta}$@$La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ core–shell hybrid as the cathode materials for solid oxide fuel cells[J]. J Alloys Compd, 2020, 819: 152996.

[21] VASHOOK V V, ULLMANN H, OLSKEVKAYA O P, et al. Composition and electrical conductivity of some cobaltates of the type $La_{2-x}Sr_xCoO_{4.5-x/2\pm\delta}$[J]. Solid State Ionics, 2000, 138: 99–104.

[22] SHANNAN R D, PREWITT C T. Effective ionic radii in oxides and fluorides[J]. Acta Cryst, 1969, B25: 925–946.