

Ni 与钇稳定的氧化锆 (111) 表面相互作用以及界面活性的第一性原理研究

董珊 张岩星 张喜林 许晓培 毛建军 李东霖 陈志明 马款 范政权 魏丹丹 杨宗献

The first-principles study on the interaction of Ni with the yttria-stabilized zirconia and the activity of the interface

Dong Shan Zhang Yan-Xing Zhang Xi-Lin Xu Xiao-Pei Mao Jian-Jun Li Dong-Lin Chen Zhi-Ming Ma Kuan Fan Zheng-Quan Wei Dan-Dan Yang Zong-Xian

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 65, 068201 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.068201

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.068201>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I6>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

表面氢化双层硅烯的结构和电子性质

[Structural and electronic properties of hydrogenated bilayer silicene](#)

物理学报.2015, 64(7): 076801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.076801>

表面氢化的双层氮化硼的结构和电子性质

[Structural and electronic properties of hydrogenated bilayer boron nitride](#)

物理学报.2014, 63(1): 016801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.016801>

沸石类咪唑骨架材料吸附分离天然气的分子模拟

[Molecular simulations of adsorption and separation of natural gas on zeolitic imidazolate frameworks](#)

物理学报.2013, 62(17): 176802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.176802>

Ag 反点阵列修饰 TiO₂ 薄膜的制备及光催化性能研究

[Ag antidot array modified TiO₂ film and its photocatalysis performance](#)

物理学报.2012, 61(22): 228201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.228201>

Ni与钇稳定的氧化锆(111)表面相互作用以及界面活性的第一性原理研究*

董珊 张岩星 张喜林 许晓培 毛建军 李东霖 陈志明 马款
范政权 魏丹丹 杨宗献†

(河南师范大学物理与电子工程学院, 新乡 453007)

(2015年11月25日收到; 2015年12月17日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 系统研究了Ni原子在钇稳定的氧化锆(YSZ)(111)和富氧的YSZ(YSZ+O)(111)表面不同位置的吸附, 以及CO和O₂分子在Ni₁(单个镍原子)/YSZ和Ni₁/YSZ+O表面吸附的几何与电子结构特征. 结果表明: 1) 单个Ni原子倾向于吸附在O原子周围, 几乎不吸附在Y原子周围, 且Ni原子在氧空位上吸附最稳定; 2) 和YSZ相比, 单个Ni原子在YSZ+O表面易发生氧化现象, Ni原子失去1.06 e电子, 被氧化成了Ni⁺, 吸附能力更强; 3) 被氧化的Ni催化活性大幅下降, 大大减弱了表面对O₂和CO等燃料气体的吸附作用.

关键词: Ni/钇稳定的氧化锆, CO吸附, 第一性原理

PACS: 82.45.Jn, 68.43.-h, 71.15.Mb

DOI: 10.7498/aps.65.068201

1 引言

固体氧化物燃料电池(SOFC)具有非常高的能量转化率、低污染和避免贵金属的使用等优点, 因而受到了广泛研究. SOFC的成功应用可以缓解人类目前面临的严重的能源危机和环境污染问题^[1-3]. 和其他燃料电池相比, SOFC最大的优点是燃料使用范围非常广泛, 包含CO、生物燃料和醇类等. 尽管SOFC作为能量转换技术有很多优点, 但和其他的燃料发电的商业竞争中仍然有一些问题需要克服. SOFC存在的主要问题是阳极硫中毒, 结构稳定性差和催化剂易被氧化. 传统的阳极材料是由包含Ni纳米颗粒和钇稳定的氧化锆组成的Ni/YSZ金属陶瓷^[1,4], 其中YSZ有很高的催化活性、良好的机械/化学稳定性和电解液兼容性^[5], 金属镍具有卓越的反应催化活性、优越的热力学稳定性以及优良的电学特性, Ni提供了很好

的电导率, YSZ提供了很好的氧离子传导速率^[6]. 为了维持YSZ体系的电荷平衡, 当用三价的Y离子替代四价Zr离子时, 应该相应产生氧空位, 即本征氧空位. 在SOFC的实际运行条件下, 氧空位通过扩散机制进行移动以实现氧离子的传导, 氧离子通过YSZ晶格迁移并可以随时填充本征氧空位, 这就形成了一个短暂的氧富裕YSZ表面, 即YSZ+O(111). 填充到氧空位的O²⁻来自于阴极处通入的氧气所发生的电化学反应, 这依赖于SOFC阳极极化装置中燃料气体的实际操作条件和极化条件^[7,8].

实验上, 对于Ni的氧化现象已经有部分研究. Young等^[9]研究发现, 当阳极暴露在氧化条件下, 阳极的镍催化剂将会被氧化成NiO, 燃料电池的性能也会随之下降. Geng等^[10]也对镍的氧化现象做了详细的报道. 此外, Sasaki等^[11]在研究硫中毒的同时, 也观察到了由此引发的Ni氧化现象. 研究发现在较高的硫浓度, 或在较低的操作温度下, S原

* 国家自然科学基金(批准号: 11174070, 11474086)和河南师范大学“大学生创新创业训练计划”(国家级)(批准号: 201310476036)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yzx@henannu.edu.cn

子阻塞了氧离子的传输通道, YSZ 因此变得富氧, Ni 和多余的氧离子结合发生了氧化现象. Wang 和 Liu^[12] 在研究硫中毒的 Ni 表面再生过程中发现, O₂ 容易和再生的 Ni 发生反应, 导致 Ni 的再氧化. SOFC 实际操作中, 不理想的燃料利用率也可能导致界面富氧, 破坏 Ni 和 NiO 之间的平衡转化条件, 随着 NiO 的形成和增加, 基底和阳极结构发生改变, 电池性能下降, 甚至完全失活^[13]. 虽然实验上已经证实硫中毒现象会造成氧离子在界面聚集, 使 YSZ 界面富氧, 镍催化剂氧化失活. 但是, 理论上关于 Ni 如何在富氧的 YSZ 表面吸附氧化尚未见报道.

Ni/YSZ 复合材料的性能与 Ni 在金属陶瓷上分布的微观结构密切相关^[14]. 第一性原理方法已经被广泛用来模拟 Ni/YSZ 表面^[15], 但是系统地研究 Ni 原子在含氧空位 YSZ 表面和氧富裕 YSZ(YSZ+O) 表面的吸附是很少的. 深刻理解 Ni 原子与 YSZ 和 YSZ+O 之间的相互作用机理以及燃料气体在阳极表面的吸附对提高 Ni/YSZ 阳极性能、设计出高活性的催化剂具有重要意义.

2 计算方法与模型

文中所有的计算均采用基于密度泛函理论的 VASP (Vienna *ab initio* package) 软件包^[16], 芯电子的作用由投影缀加平面波方法描述, 电子间交换关联作用采用广义梯度近似下的 Perdew-Burke-Ernzerhof 泛函^[17] 描述. 平面波展开的截止能量是 408 eV, 布里渊区积分采用以 Γ 点为中心的 $3 \times 3 \times 1$ 的布里渊区采样网格, 由 Monkhorst-Pack 方案自动产生的不可约 k 点做自洽计算. 考虑到

NiO 的强关联性和 d 轨道电子的强相互作用, 采用 Dudarev 等^[18] 发展的 DFT+ U 方法, Ni-3d 的 U 值选为 4.6 eV. 原子力的收敛判据为 0.02 eV/Å, 所有的体系都考虑了自旋极化.

吸附能的计算采用如下定义:

$$E_{\text{ads}} = E_{(\text{Ni})} + E_{(\text{Support})} - E_{(\text{Ni/Support})}, \quad (1)$$

其中, $E_{(\text{Ni})}$ 指的是在一个 $10 \times 10 \times 10$ Å 大小的超胞中进行模拟的单个镍原子的能量; $E_{(\text{Support})}$ 和 $E_{(\text{Ni/Support})}$ 分别指 Ni 吸附前后体系的总能量.

对 CO 和 O₂ 分子和 Ni/YSZ 体系的相互作用进行了研究, 其吸附能定义如下:

$$E_{\text{ads}} = E_{(X)} + E_{(\text{Ni/Support})} - E_{(X\text{-Ni/Support})}, \quad (2)$$

$E_{(\text{Ni/Support})}$ 和 $E_{(X\text{-Ni/Support})}$ 分别指的是纯净的衬底和有 CO 或 O₂ 吸附时体系的能量, $E_{(X)}$ 指的是一个气相的 CO 或 O₂ 分子的能量. 根据公式中 E_{ads} 的定义, E_{ads} 值越大, 吸附作用越强.

差分电荷密度图 ($\Delta\rho$ 图) 描述 CO 或 O₂ 吸附后产生的电子密度重新排布, 可用下式进行计算:

$$\Delta\rho(r) = \rho_{(X/\text{Support})} - \rho_{(\text{Support})} - \rho_{(X)}. \quad (3)$$

3 结果与讨论

优化得到的 YSZ 超原胞 (如图 1 所示), 是由 9 个原子层组成的 ZrO₂ 薄层 (其中 6 层 O, 3 层 Zr), 里面加入两个 Y 原子取代两个 Zr 原子, 相应地形成一个氧空位, 由原本的组合方式 Zr₁₂O₂₄, 形成了浓度为 9.1% 的 (ZrO₂)₁₀(Y₂O₃), 与氧气在 SOFC 阳极传输的最佳浓度 (8%—10%) 相符合. 如图 1 (a) 所示, Y 原子位于顶层和次层的 O-Zr-O 中,

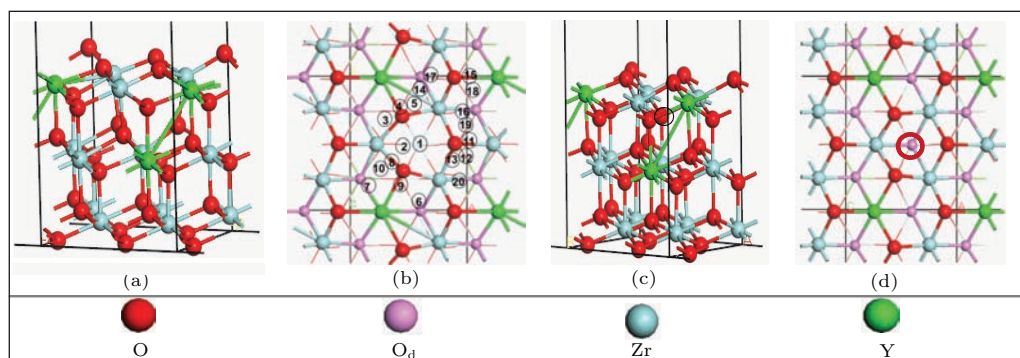


图 1 (网刊彩色) YSZ 模型 (a) 侧视图; (b) 顶视图; 其中显示出了优化后镍原子稳定的 20 个吸附位; (c), (d) 分别为模拟的 YSZ+O 的侧视图和俯视图, 圆圈标注的为氧空位处填充的氧原子

Fig. 1. (color online) Side view (a) and top view (b) of YSZ surfaces. Twenty stable sites for a Ni adatom are also shown in (b). Side view (c) and top view (d) of YSZ+O surfaces with an additional oxygen atom filling the vacancy site indicated by the circle.

这个模型和先前的模型类似^[19]. 为了得到富氧的表面, 需要在YSZ的本征氧空位处填充一个氧原子(如图1(c), 1(d)所示). 在实际应用中, YSZ+O体系的形成依赖于实际的SOFCs燃料气体操作条件和阳极极化装置中的极化条件^[7,8].

3.1 Ni在YSZ和YSZ+O表面的吸附

我们检验了Ni原子可能存在的全部吸附位置, 包括表面的氧离子(O_u), 锆离子、钇离子的顶部, 次表面氧离子的顶部(O_d), 以及可能的O_u-O_u, Zr-O_u, Zr-O_d, O_u-O_d之间的桥位等44个初始位置, 经过优化, 得到Ni原子20个较稳定的吸附位

置如图1(b)所示. 从图1(b)可以看出Ni趋向于在氧空位(O_{-vac})和O原子周围吸附. 根据表1的吸附能计算可知, Ni优先吸附在O_{-vac}上如图2(a)所示, 在远离Y原子的氧原子周围也能保持相对稳定, Ni在YSZ上得到0.03 e电子, 类似于中性原子, 最稳定的吸附能为2.85 eV. 图3(a)和(b)给出了Ni₁/YSZ界面的态密度, Ni和Ni附近的表面O, Y, Zr的分态密度也一并给出. 我们发现在费米能级附近出现三个主峰, 这三个主峰主要来自O 2p, Ni 3d和Zr 4d轨道, 其中Y 4d轨道对峰值的贡献最小, 这和我们的Bader电荷分析结果一致. 同时, 在不富氧的条件下, 由于存在氧空位, 镍没有被氧化, 因此在导带的下方所有的β态都被占据.

表1 Ni原子在YSZ(111)面上不同位置的吸附能(E_{ads}), Ni—O, Ni—Zr, Ni—Y(d_{Ni-O} , d_{Ni-Zr} , d_{Ni-Y})之间的键长和Ni向YSZ转移的电子数(Ni-chg)

Table 1. Adsorption energies (E_{ads}) of Ni on YSZ(111) and the bond lengths of Ni—O, Ni—Zr, Ni—Y(d_{Ni-O} , d_{Ni-Zr} , d_{Ni-Y}), and the number of electrons transferred (Ni-chg(e)) from the Ni atom to the support for different adsorption sites.

	E_{ads}	$d_{Ni-O}/\text{Å}$	$d_{Ni-Zr}/\text{Å}$	$d_{Ni-Y}/\text{Å}$	Ni-chg/e
Ni/YSZ					
1	2.85	2.03, 1.93, 1.90	2.50, 2.76, 2.44		0.03
2	2.66	1.91, 1.82	2.37, 2.70		0.16
3	2.40	1.89	2.76	3.25	0.02
4	2.36	1.89		2.97	0.03
5	2.35	1.89	2.96	3.02	0.02
6	1.87	1.97, 1.96	2.37	2.83	0.19
7	1.44	2.10, 2.05	2.88, 2.91		0.15
8	2.44	1.89	2.73		0.02
9	2.43	1.88		2.99	0.03
10	2.43	1.88	2.82	3.27	0.02
11	1.97	1.90	2.79		0.08
12	2.30	1.89	2.89		0.02
13	2.28	1.89	2.86		0.03
14	1.86	1.97, 1.96	2.36	2.84	0.19
15	2.44	1.89		2.96	0.06
16	1.89	2.03, 1.90	2.37, 2.97	3.19	0.19
17	2.07	1.90	2.99, 2.95		0.05
18	2.45	1.88		2.93	0.05
19	2.30	1.90	2.84		0.03
20	2.00	1.89, 2.07	2.86, 2.43	3.22	0.21

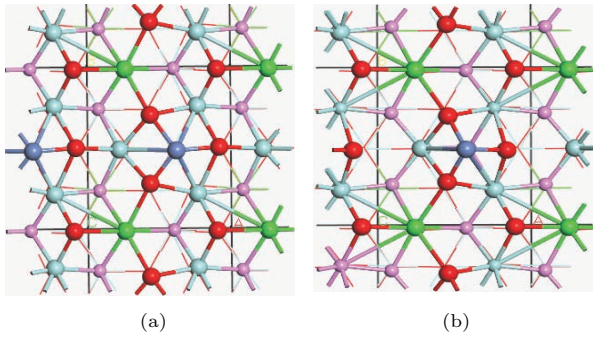


图2 (网刊彩色) (a), (b) 分别为 Ni₁/YSZ 和 Ni₁/YSZ+O 的顶视图

Fig. 2. (color online) (a) Top view of Ni₁/YSZ surface; (b) top view of Ni₁/YSZ+O surface.

我们进一步研究了单个镍原子在 YSZ+O 表面的吸附, 最稳定的吸附构型如图 2(b) 所示, Ni

原子倾向于远离钇原子, 停留在填充氧原子的正上方. 计算的吸附能 (7.81 eV) 远远大于 Ni₁/YSZ (2.85 eV), 同时镍原子也失去更多的电子 (1.06 e vs 0.03 e), 这也说明当界面处于富氧条件下, Ni 原子和基底之间的相互作用增强. 图 3(c) 和 (b) 给出了 Ni₁/YSZ+O 界面最稳定构型的总态密度和分波态密度. 在费米能级附近的峰值贡献情况和 Ni₁/YSZ 相类似. 但是, 由于填充氧原子的作用, Ni 和表面氧原子的轨道重叠范围大大增加, Ni 和 O 的相互作用增强, 进而被氧化成 Ni⁺. 由于 Ni 3d 和 O 2p 轨道的相互作用, 在 Ni₁/YSZ+O 表面, 距费米能级 2.2 eV 附近, 出现了未被占据的 β 态, 这也说明了 Ni 和 O 的电子缺失.

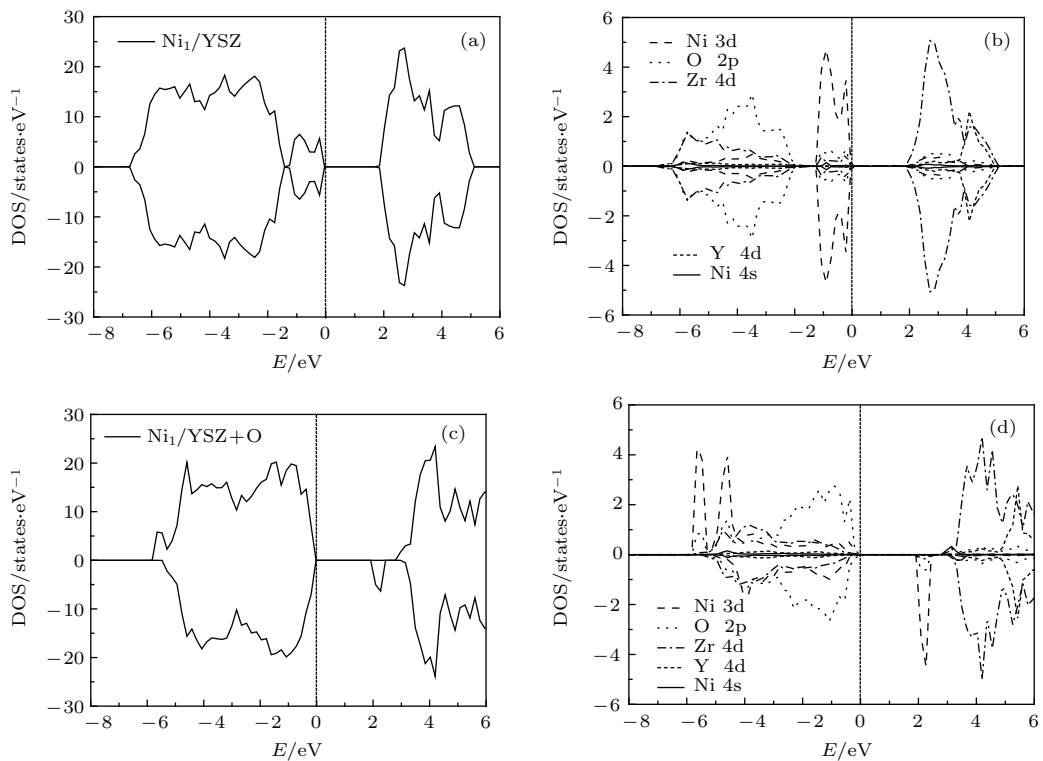


图3 (a), (b) Ni₁/YSZ 的态密度, 以及费米能级附近的三个详细峰值; (c), (d) Ni₁/YSZ+O 的态密度和费米能级附近详细的峰值

Fig. 3. (a), (b) The density of states of Ni₁/YSZ and detailed three peaks near the Fermi energy, respectively; (c), (d) the density of states of Ni₁/YSZ+O and detailed three peaks near the Fermi energy, respectively.

3.2 CO 在 YSZ 和 YSZ+O 表面的吸附

CO 在 YSZ 表面以物理吸附的形式吸附在 Zr 原子顶位. 和在 YSZ 表面的吸附不同, CO 在 YSZ+O 表面被直接氧化, 吸附的 CO 分子通过和表面的氧原子结合, 形成 CO₂, 这个结果和 Alexandr 等^[7]的研究结果一致. 从表 2 中可以看到, CO 在 YSZ 和 YSZ+O 上面的吸附作用都比较

弱 (0.11 eV vs 0.67 eV), 都得到较少的电子 (0.06 e vs 0.04 e), 但是 YSZ+O 表面更活跃, 有利于 CO 氧化. 图 4 中新生成的 CO₂ 的分态密度 PDOS 峰值 (红线) 与自由的 CO₂ (黑线) 是非常相似的, 图 4 中的插图给出了生成的 CO₂ 分子的电子局域函数 (ELF) 的平面图, 表明 C 与表面的 O 之间形成了共价键.

表2 单个Ni原子在YSZ(111)和YSZ+O面上不同位置的吸附能(E_{ads}), CO分子在YSZ和YSZ+O, Ni_1/YSZ 和 $\text{Ni}_1/\text{YSZ}+\text{O}$ 面上的吸附能, $\text{Ni}-\text{O}(d_{\text{Ni}-\text{O}})$, $\text{Ni}-\text{C}(d_{\text{Ni}-\text{C}})$ 之间的键长和CO, O_2 向基底上转移的电子数(CO-chg)

Table 2. Adsorption energies (E_{ads}) of Ni atom and CO on YSZ(111) and on Ni/YSZ, the bond lengths of $\text{Ni}-\text{O}(d_{\text{Ni}-\text{O}})$ and $\text{Ni}-\text{C}(d_{\text{Ni}-\text{C}})$, the number of electrons transferred from the Ni atom to the support (Ni-chg) and the number of electrons transferred from the CO molecule to the support (CO-chg).

	E_{ads}/eV	$d_{\text{Ni}-\text{O}}/\text{\AA}$	$d_{\text{Ni}-\text{C}}/\text{\AA}$	Ni-chg/e	CO-chg/e/ O_2 -chg/e
Ni_1/YSZ	2.85	2.03, 1.93, 1.90		0.03	
$\text{Ni}_1/\text{YSZ}+\text{O}$	7.81	1.92, 1.94, 1.86		-1.06	
CO-YSZ	0.11				0.06
CO-YSZ+O	0.67				0.04
O_2 - Ni_1/YSZ	2.57	1.94, 2.02, 1.77		-0.98	1.15
O_2 - $\text{Ni}_1/\text{YSZ}+\text{O}$	0.31	1.93, 1.98, 1.85, 2.01		-1.23	0.24
CO- Ni_1/YSZ	1.78	2.16, 1.99	1.68	-0.36	0.34
CO- $\text{Ni}_1/\text{YSZ}+\text{O}$	0.42	2.00, 2.06, 1.81	1.86	-1.04	0.07

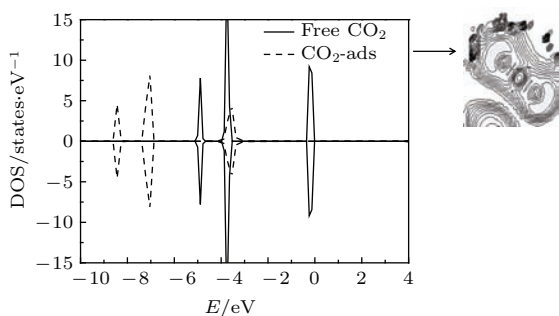


图4 自由的 CO_2 分子(实线)和生成的 CO_2 分子(虚线)的电子态密度, 插图所示为生成 CO_2 的ELF平面图

Fig. 4. The free CO_2 molecule (solid line), as well as the molecularly adsorbed CO_2 on the support. The inset illustration shows a contour map of the electron localization function (ELF).

3.3 CO在 Ni_1/YSZ 和 $\text{Ni}_1/\text{YSZ}+\text{O}$ 表面的吸附

一般而言, 催化剂的价态对结构稳定性以及吸附物和基底的结合强度发挥着重要的作用[20]. 镍原子在这里作为一个电子贡献者的角色, 给CO和基底提供电子. 镍原子的电子得失会改变本身的活性, 从而影响对CO分子的吸附. 我们详细地研究了CO分子在不同价态的 Ni_1/YSZ 和 $\text{Ni}_1/\text{YSZ}+\text{O}$ 表面的吸附. 结果表明, CO分子倾向于吸附在镍原子的顶位, 最佳的CO- Ni_1/YSZ 构型如图5(a)所示. 表2表明CO- Ni_1/YSZ 表面发生了较大弛豫, 其中位移波动最大的是顶层. $\text{Ni}-\text{C}$ 之间的强相互作用削弱了 $\text{Ni}-\text{O}$ 的相互作用, 表现为 $\text{Ni}-\text{O}$ 键长

增大了约0.13 Å, Ni整体向C原子附近移动. CO和YSZ的相互作用非常弱, 吸附的CO从YSZ基底上得到0.06个电子, 但是当在 Ni_1 -YSZ上吸附的时候得到0.34个电子, 吸附能也相应的从0.11 eV增大到1.78 eV(表2), 表明CO和Ni的相互作用远远大于和YSZ的相互作用, 这和以前报道的CO在镍表面形成积碳相一致[21,22]. CO在 $\text{Ni}_1/\text{YSZ}+\text{O}$ 的最稳定吸附构型如图5(b)所示. 如表2所列, 当CO在 Ni_1/YSZ 表面吸附时, Ni失去0.36个电子, 却提供更多的电子给CO(0.34 e), 只有很少的电子提供给了YSZ(0.02 e). 而在 $\text{Ni}_1/\text{YSZ}+\text{O}$ 表面吸附时, Ni失去更多的电子(1.04 e), 被氧化成 Ni^+ , 其中仅有0.07 e提供给了CO, 剩下的0.97 e电子则提供给了YSZ+O. 由于CO得到更少的电子, YSZ+O体系得到更多的电子, 从而大大减弱了CO和Ni的相互作用, 减小了CO的吸附能(0.42 vs 1.78 eV), 增强了 $\text{Ni}_1/\text{YSZ}+\text{O}$ 结构的稳定性. 此外, 由于Ni与O之间的相互作用增强, Ni和C之间的相互作用减弱, $\text{Ni}-\text{O}$ 键长减小了0.16 Å, $\text{Ni}-\text{C}$ 键长伸长了0.18 Å.

根据过渡金属d带理论的分析, 镍原子的d态在不同的相互作用条件下会发生改变, 影响它和吸附物间的相互作用. 一般来说, 过渡金属表面的d带中心(ϵ_d)越靠近费米能级, 它就会和吸附物结合得越强. 与 Ni_1/YSZ 表面中性的镍原子($\epsilon_d = -1.53$ eV)相比, $\text{Ni}_1/\text{YSZ}+\text{O}$ 表面 Ni^+ 的d

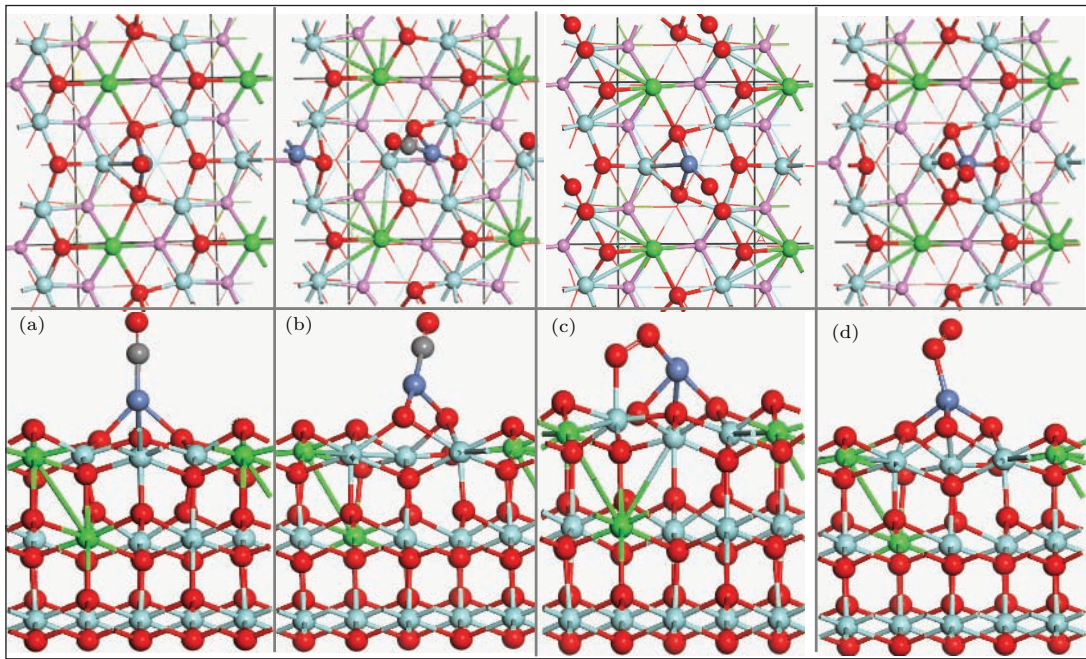


图5 (网刊彩色)(a)—(d) 示出了 CO 和 O₂ 在 Ni₁/YSZ 和 Ni₁/YSZ+O 最稳定吸附结构

Fig. 5. (color online) (a)–(d) The optimal adsorption configuration of CO and O₂ on Ni₁/YSZ and Ni₁/YSZ+O surfaces.

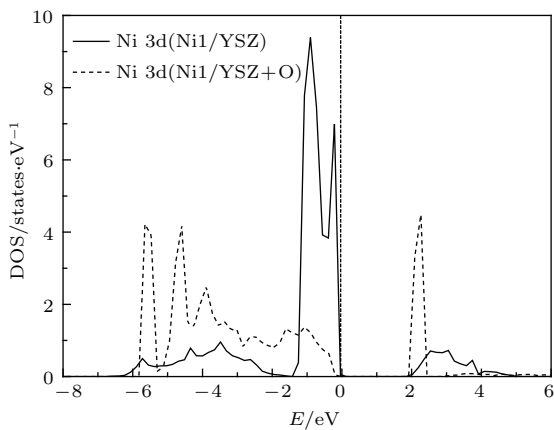


图6 Ni₁/YSZ 和 Ni₁/YSZ+O 表面 Ni 的 3d 轨道的态密度 (垂直的虚线代表费米能级)

Fig. 6. The density of states of Ni 3d in Ni₁/YSZ and Ni₁/YSZ+O (the vertical dash line represents the Fermi level).

带中心更加远离费米能级 ($\epsilon_d = -3.69$ eV), 因此 Ni₁/YSZ+O 基底减弱了镍原子的活性, 从而减小了 CO 分子的吸附. 正如图 6 所示, 当从镍原子上移走 1.06 e 电子时, 在费米能级附近, 低于费米能处的 Ni⁺ 的 3d 轨道的峰值变小, d 带中心也相应的向远离费米能级的位置移动 (-1.53, -3.69 eV). 因此, 吸附的镍原子失去电子, 改变其化合价, 将会减弱 CO 分子的吸附.

3.4 O₂ 在 Ni₁/YSZ 和 Ni₁/YSZ+O 表面的吸附

O₂ 与表面的相互作用, 主要是在金属原子上的化学吸附. 当 O₂ 在 Ni₁/YSZ 和 Ni₁/YSZ+O 吸附时, 计算得到的最稳定的吸附结构分别如图 5 (c) 和 (d) 所示, 计算得到的吸附能分别为 2.57 和 0.31 eV. 其中 O₂ 在 Ni₁/YSZ+O 表面的吸附构型和 O₂ 在 Pt 原子的吸附构型类似 [23]. 由表 2 可得, 当 O₂ 在 Ni₁/YSZ 表面吸附时, Ni 原子失去 0.98 e 电子. 但是, 当 O₂ 在 Ni₁/YSZ+O 表面吸附时, Ni 原子失去更多的电子 (1.23 e), 且 Ni 原子也被氧化成了 Ni⁺. 这个结果也说明了加氧之后 Ni₁/YSZ 表面电荷重新分布, 造成 Ni 原子化合价改变, 这也和 d 带中心降低, 从而降低镍的活性, 减弱吸附物吸附的结论相一致.

我们也同时给出了六个不同表面的电荷差分密度图 (如图 7 所示). 蓝色和黄色分别代表电荷减少和增加, 表明 CO 或 O₂ 吸附前后电子的转移情况. 从图中可以清楚地看到 CO 在 YSZ+O 表面得到更多的电子形成 CO₂, CO 和 O₂ 燃料气体在 Ni₁/YSZ+O 表面得到很少的电子. 这和我们之前做的 DOS 分析和 Bader 分析的情况相一致.

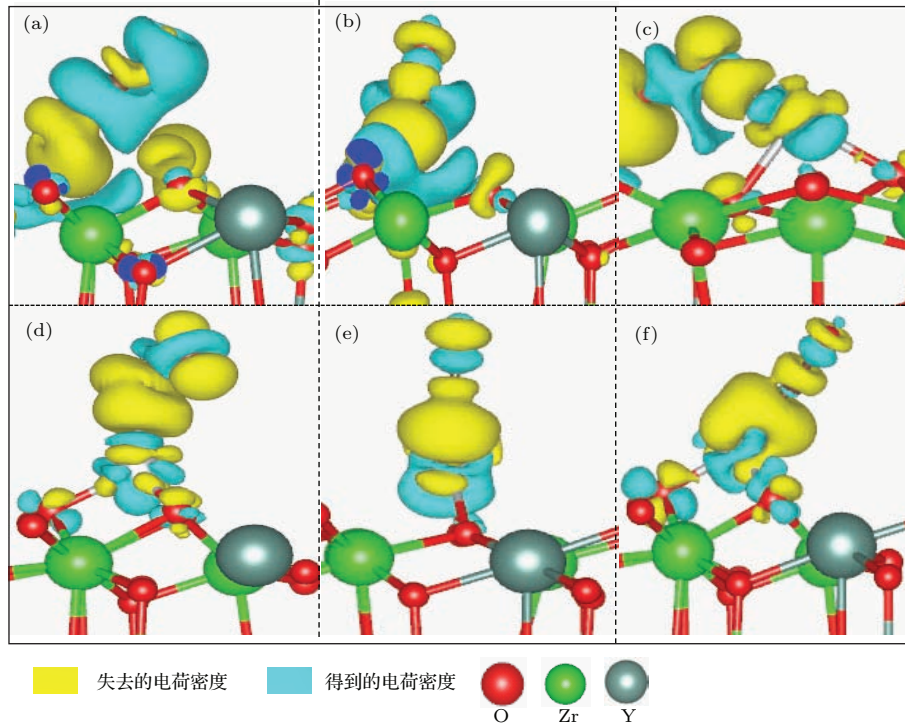


图7 (网刊彩色) (a)–(f) 分别为CO吸附在YSZ+O, YSZ, CO和O₂分别吸附在Ni₁/YSZ, Ni₁/YSZ+O六个表面的差分电荷密度

Fig. 7. (color online) (a)–(f) Calculated electron-density differences for CO adsorbed on the YSZ+O, YSZ surfaces, CO and O₂ adsorbed on the Ni₁/YSZ, Ni₁/YSZ+O surfaces.

4 结 论

基于密度泛函理论, 计算并分析了单个镍原子在钇稳定的氧化锆表面和富氧的钇稳定的氧化锆表面的吸附情况. 结果表明, 单个Ni原子在YSZ(111)面上氧空位顶端吸附最稳定, 吸附能为2.85 eV. YSZ表面富氧能够增强YSZ表面活性, 造成Ni的氧化. 通过对O₂和CO吸附的研究得知氧气的吸附会引起Ni原子化合价的改变, Ni被氧化成Ni⁺, 同时对O₂和CO等燃料气体的吸附作用也大大减弱. 这一结果说明了Ni原子的氧化是Ni/YSZ阳极催化剂失活的主要原因.

本文计算工作得到河南师范大学高性能计算中心的支持, 特此致谢.

参考文献

- [1] Muñoz M C, Gallego S, Beltrán J I, Cerdá J 2006 *Sur. Sci. Rep.* **61** 303
- [2] Williams M C, Strakey J P, Surdoval W A, Wilson L C 2006 *Solid State Ionics* **177** 2039
- [3] Lin H Y, Fan Y, Kang Z F, Xu Y B, Bao Q R, Ding T Z 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 236801 (in Chinese) [刘华艳,

- 范悦, 康振锋, 许彦彬, 薄青瑞, 丁铁柱 2015 *物理学报* **64** 236801]
- [4] Peng S P, Han M F, Yang C B, Wang Y Q 2004 *Physics* **33** 0 (in Chinese) [彭苏萍, 韩敏芳, 杨翠柏, 王玉倩 2004 *物理* **33** 0]
- [5] Zhang Y W, Wang X, Liu S Y, Tang M X, Zhao Z Q, Zhang P, Wang B Y, Cao X D 2014 *Chin. Phys. B* **23** 066105
- [6] Laosiripojana N, Wiyaratn W, Kiatkittipong W, Arpornwichanop A, Soottitantawat A, Assabumrungrat S 2009 *Eng. J.* **13** 65
- [7] Gorski A, Yurkiv V, Bessler W G, Volpp H R 2011 *ECS Trans.* **35** 727
- [8] Perumal T P, Sridhar V, Murthy K, Easwarakumar K, Ramasamy S 2002 *Physica A* **309** 35
- [9] Young J L, Vedahara V, Kung S, Xia S, Birss V 2007 *ECS Trans.* **7** 1511
- [10] Geng S J, Zhu S L, Wang F H 2003 *J. Chin. Soc. Corros. Rrot.* **23** 335 (in Chinese) [耿树江, 朱圣龙, 王福会 2003 *中国腐蚀与防护学报* **23** 335]
- [11] Sasaki K, Haga K, Yoshizumi T, Minematsu D, Yuki E, Liu R, Uryu C, Oshima T, Ogura T, Shiratori Y, Ito K, Koyama M, Yokomoto K 2011 *J. Power Sources* **196** 9130
- [12] Wang J H, Liu M 2008 *J. Power Sources* **176** 23
- [13] Sarantaridis D, Atkinson A 2007 *Fuel Cells* **7** 246
- [14] Kim S D, Moon H, Hyun S H, Moon J, Kim J, Lee H W 2006 *Solid State Ionics* **177** 931
- [15] Clotide S, Cucinotta, Marco B, Michele P 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 206103

- [16] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **54** 11169
- [17] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [18] Cococcioni M, Gironcoli S 2005 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **71** 035105
- [19] Chu X, Lu Z, Zhang Y, Yang Z 2013 *Int. J. Hydrogen Energy* **38** 8974
- [20] Tang Y, Yang Z, Dai X 2012 *J. Nanopart. Res.* **14** 844
- [21] Rostrup N J, Trimm D L 1977 *J. Catal.* **48** 155
- [22] Holstein W L 1995 *J. Catal.* **152** 42
- [23] Zhang X, Lu Z, Xu G, Wang T, Ma D, Yang Z, Yang L 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 20006

The first-principles study on the interaction of Ni with the yttria-stabilized zirconia and the activity of the interface*

Dong Shan Zhang Yan-Xing Zhang Xi-Lin Xu Xiao-Pei Mao Jian-Jun Li Dong-Lin
Chen Zhi-Ming Ma Kuan Fan Zheng-Quan Wei Dan-Dan Yang Zong-Xian[†]

(College of Physics and Electronic Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

(Received 25 November 2015; revised manuscript received 17 December 2015)

Abstract

Solid oxide fuel cell (SOFC) is expected to be a crucial technology in future power generation due to its advantages of high efficiency, fuel adaptability, all-solid state, modular assembly, and low pollution. The Ni/YSZ (yttrium-stabilized zirconia) cermet is the most popular anode material in SOFCs. However, a major problem is that it can be easily oxidized, thus resulting in the decline of long-term stability and activity as an anode catalyst. A better performance of the Ni/YSZ cermet can be obtained by improving its microstructure as well as the Ni distribution in it. Interactions between Ni and the yttria-stabilized zirconia (YSZ) (111) or oxygen-enriched YSZ(111) (YSZ+O) surface are studied in terms of the first-principles method based on the density functional theory with particular focus put on the activity of the Ni atom at the interface. The geometric and electronic structures of CO and O₂ on the Ni₁ (the single Ni atom)/YSZ and Ni₁/YSZ+O surfaces are also studied. It is found that the Ni atom tends to be adsorbed to O sites and away from the Y atoms on both the surfaces. The most favorable adsorption site is the oxygen vacancy, which has an adsorption energy of 2.85 eV. Compared with YSZ, the single Ni atom loses 1.06 electrons and is oxidized as Ni⁺ on YSZ+O, which produces a strong interaction between the Ni atom and YSZ+O. Strong adsorption is mainly attributed to the interaction between Ni 3d and O_v 2p orbitals. And the oxidation of Ni can lead to the decrease of electrocatalytic activity of the Ni catalyst. The d-band DOS (density of states) peaks of the Ni₁/YSZ+O are lower than that of the Ni₁/YSZ, and the corresponding d-band centers are shifted away from the Fermi level to lower energy with the ϵ_d value of -3.69 eV; therefore the CO and O₂ adsorption is weakened. While the adsorption energy for CO on the Ni₁/YSZ+O (0.42 eV) is much lower than that on the Ni₁/YSZ surface (1.78 eV). In addition, the adsorbed CO gains 0.07 electrons, less than those on the Ni₁/YSZ surface (0.34 e). The adsorption energy of O₂ on Ni₁/YSZ+O also decreases (0.34 eV) and gains fewer electrons (0.24 e) as compared with the corresponding values (2.57 eV, 1.15 eV) on Ni₁/YSZ. Results would improve our understanding on the mechanism of oxidation of Ni on the Ni/YSZ anode of SOFCs and would be of great importance for designing highly active catalysts used for fuel cells.

Keywords: Ni/yttrium-stabilized zirconia, CO adsorption, first-principles study

PACS: 82.45.Jn, 68.43.-h, 71.15.Mb

DOI: 10.7498/aps.65.068201

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos.11174070,11474086), the National College Students' Innovative Entrepreneurial Training, China (Grant No. 201310476036).

† Corresponding author. E-mail: yzx@henannu.edu.cn