

Oxygen Vacancy Formation and Migration in $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ with Different Crystal Structures

Feixiang Zhang¹, Jian Wang¹, Xingyuan Tian¹, Haijie Sun²

¹College of Physics and Electronic Engineering, Zhengzhou Normal University, Zhengzhou Henan

²College of Chemistry and Chemical Engineering, Zhengzhou Normal University, Zhengzhou Henan

Email: 1558608466@qq.com, 1423008530@qq.com, 2656652763@qq.com, sunhaijie406@163.com

Received: Jul. 6th, 2020; accepted: Jul. 20th, 2020; published: Jul. 27th, 2020

Abstract

The first-principles method based on density functional theory (DFT) was used to study oxygen vacancy formation and migration energy of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) with different crystal symmetry (cubic, rhombohedral, orthogonal and monoclinic structures). The results show that the cubic LSGM has the smallest oxygen vacancy formation energy and migration barrier, while LSGMs with the other three structures have larger vacancy formation energy and migration barrier, which means that in LSGM systems with four different crystal structure, the cubic LSGM has the best oxygen ion conductivity. The calculation results in this paper can not only explain the difference in oxygen ion conductivity observed in the experiment in the LSGM systems with different crystal symmetry, but also predict the most ideal crystal structure in the application of solid oxide fuel cell electrolyte to a certain extent.

Keywords

Solid Oxide Fuel Cell (SOFC), Oxygen Vacancy Formation Energy, Oxygen Vacancy Migration Energy

不同晶体结构的 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 体系氧空位的形成和迁移研究

张飞翔¹, 王建¹, 田星原¹, 孙海杰²

¹郑州师范学院, 物理与电子工程学院, 河南 郑州

²郑州师范学院, 化学化工学院, 河南 郑州

Email: 1558608466@qq.com, 1423008530@qq.com, 2656652763@qq.com, sunhaijie406@163.com

文章引用: 张飞翔, 王建, 田星原, 孙海杰. 不同晶体结构的 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 体系氧空位的形成和迁移研究[J]. 化学工程与技术, 2020, 10(4): 322-328. DOI: 10.12677/hjct.2020.104041

收稿日期: 2020年7月6日; 录用日期: 2020年7月20日; 发布日期: 2020年7月27日

摘要

采用基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理方法研究了具有不同晶体对称性(立方、斜方六面体、正交和单斜结构)的 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM)体系的氧空位形成和迁移能。结果显示立方结构的LSGM具有最小的氧空位形成能和迁移势垒, 而其他三种结构的空位形成能和迁移势垒都比较大, 这意味着在四种不同晶体结构的LSGM体系中, 立方结构的LSGM具有最好的氧离子电导。本文的计算结果不仅能够解释实验观察到的不同晶体对称性LSGM体系氧离子电导行为的差异, 而且能够在一定程度上预言在固体氧化物燃料电池电解质的应用中最理想的晶体结构。

关键词

固体氧化物燃料电池(SOFC), 氧空位形成能, 氧空位迁移能

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

氧离子导体在氧泵、氧传感器和固体氧化物燃料电池领域都有着广阔的应用前景, 因此是目前重要的研究材料之一。目前已经广泛地认识到钙钛矿型氧化物具有高的氧离子扩散率。近年来 Sr、Mg 掺杂的 LaGaO_3 材料由于比传统的氧离子导体氧化钇稳定氧化锆(YSZ)具有更高的氧离子电导和宽的氧分压范围内的稳定性引起了人们的广泛注意[1]-[6], 有望成为 SOFC 固体电解质的理想材料之一。

作为 SOFC 的电解质材料, 要求其氧离子电导尽可能高而电子电导尽可能低甚至可以忽略。氧离子电导主要由氧空位形成能和迁移能决定, 与晶体结构有着密切的关系。然而, 目前文献报道 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 在室温下有立方相[1] [2]、正交相[3] [4]和单斜相[5] [6]三种晶体结构。Feng [1]和 Trofimenko [2]证实 LSGM 在室温下为立方结构, 空间群 $Pm\bar{3}m$ (No. 221); Lerch *et al.* [4]通过粉末中子衍射分析得出 LSGM 在室温下为正交结构(空间群 $Imma$, No. 74), 而在 1073K 为立方结构(空间群 $Pm\bar{3}m$, No. 221)的结论。Slater *et al.* [5]则发现了更加复杂的结构变化, 他们认为 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 在室温下具有单斜结构(空间群 $I2/a$, No.15), 在 723 and 1273 K 温度范围发生两相转变: 单斜结构(假正交)-单斜结构(假斜方六面体)-斜方六面体结构($R3c$)。因此, 有关 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 晶体结构的问题目前仍未解决, 没有形成一致性的结论。这种晶体结构的不确定性使得有关该材料氧离子电导和晶体结构内在关系的研究也变得困难重重。

基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理计算是从细节上理解电子和氧空位输运机制的重要手段[7]-[14]。人们已经针对 LaGaO_3 基氧离子导体进行了许多模拟计算来研究其缺陷形成能[7]和氧空位迁移能[8], 这些前期的工作成功地再现了实验观察到的趋势。本文通过密度泛函理论计算系统地研究了立方、斜方六面体、正交和单斜结构 LSGM 的氧空位形成能和迁移能, 目的是为了阐明不同晶体结构 LSGM 氧离子电导的内在机制。

2. 计算方法

我们采用了基于密度泛函理论(DFT)的 DMol3 计算程序包。在 Dmol3 软件包中所提供的 LDA 泛函

有 VWN 和 PWC 两种, 所提供的 GGA 泛函有 PW91、BP、BOPBLYP、VWN-BP、PBE、RBPE 和 HCTC 等几种。根据其他类似钙钛矿材料的文献报道[7] [9], 我们选用广义梯度近似(GGA)中的 Perdew-Wang (PW91)泛函来描述电子交换相关能。DFT 半核赝势(DSPP)是全电子计算中的局域赝势, 其核内电子的效应由包含一定程度相对论效应的简单势来描述。对于 Sr、Mg 在 LaGaO_3 中少量掺杂我们采用虚晶近似(VCA)的方法来建模, 虚晶近似的方法至少在原理上能够用于研究和预言掺杂作用, 并且已经证明对于钙钛矿固溶体是此种方法的研究是准确的。VCA 计算是根据占有率的大小来确定赝势的贡献比例的。不同晶体结构的分数原子坐标和原子间距来源于文献报道[4] [5], 在本章的研究中共涉及立方(C-LSGM)、斜方六面体(R-LSGM)、正交(O-LSGM)和单斜(M-LSGM)四种晶体结构。为了达到绝对能量收敛($\leq 0.5 \text{ meVatom}^{-1}$), 基于 Monkhorst-Pack scheme, 四种晶体结构原胞中布里渊区 k 点的选取分别为 C-LSGM: $6 \times 6 \times 6$ (10 个不可约点), R-LSGM: $4 \times 4 \times 4$ (32 个不可约点), O-LSGM: $4 \times 5 \times 4$ (40 个不可约点)和 M-LSGM: $4 \times 4 \times 4$ (32 个不可约点)。每种晶体结构原胞的晶格参数和内部坐标都按照残余力 residual force $\leq 0.1 \text{ eV}\text{\AA}^{-1}$ 的收敛标准进行充分优化。

含有一个氧空位的超胞用充分优化的四种原胞模型 C-LSGM、R-LSGM、O-LSGM 和 M-LSGM 构建, 超胞大小分别为 C-LSGM: $2 \times 2 \times 4$, R-LSGM、O-LSGM 和 M-LSGM: $2 \times 2 \times 2$, 每个含有氧空位的超胞都包含 79 个原子。超胞能量收敛标准与原胞相同($\leq 0.5 \text{ meVatom}^{-1}$), k 点的选取分别为 C-LSGM: $3 \times 3 \times 1$, O-LSGM: $2 \times 3 \times 2$, R-LSGM 和 M-LSGM: $2 \times 2 \times 2$, 超胞的结构弛豫限制在一个以缺陷位置为中心半径为 3.2 \AA 的球形区域。对于气态氧分子总能量的计算, O_2 分子被放置在一个与 O-LSGM 超胞尺寸相同的真空盒子中, k 点设置为 $2 \times 2 \times 2$ (4 个不可约点), 同时需要考虑自旋极化。我们采用 DMOL³ 程序包中的 Complete LST/QST (Linear Synchronous Transit/Quadratic Synchronous Transit)方法来搜索过渡态, 此方法能够以一种简单的方式显示过渡态并能够直接得到氧空位氧空位迁移势垒(E_m)。

3. 计算模型及结构参数

图 1(a)~(d)分别显示了立方($Pm\bar{3}m$)、斜方六面体($R3c$)、正交($Imma$)和单斜($I2/a$)结构 LSGM 原胞的球棍模型图。 $Pm\bar{3}m$ 是一个完美的立方钙钛矿结构, $R3c$ 、 $Imma$ 和 $I2/a$ 则是由共顶角的 GaO_6 八面体组成的, 属于旋转扭曲的钙钛矿家族。

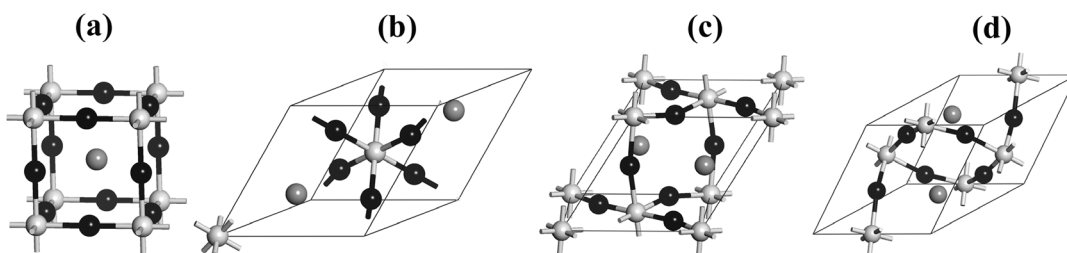


Figure 1. Ball-and-stick primitive cell models of LSGMs with different crystal symmetries (the grey, white and black spheres represent La/Sr, Ga/Mg and O ions, respectively): (a) C-LSGM ($Pm\bar{3}m$); (b) R-LSGM ($R3c$); (c) O-LSGM ($Imma$); (d) M-LSGM ($I2/a$)

图 1. 不同晶体对称性 LSGM 原胞的球棍模型(灰、白和黑色球分别代表 La/Sr, Ga/Mg 和 O 离子): (a) C-LSGM ($Pm\bar{3}m$); (b) R-LSGM ($R3c$); (c) O-LSGM ($Imma$); (d) M-LSGM ($I2/a$)

在计算氧空位之前, 不同晶体对称性的 LSGM 原胞都通过能量最小化方法进行优化模拟, 优化后的晶格参数列在表 1 中, 并且和对应的实验值进行了对比, 计算晶格参数与实验值非常接近, 说明了后面的缺陷模拟是可靠的和有效的。

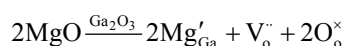
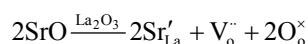
Table 1. Calculated and experimental structural parameters of cubic, rhombohedral, orthorhombic and monoclinic LSGM
表 1. 立方、斜方六面体、正交和单斜四种结构 LSGM 计算和实验的结构参数

LSGM 体系	晶格参数	
	Calc.	Expt.
立方结构 LSGM	$a = 3.9000 \text{ \AA}$	$a = 3.9760 \text{ \AA}$
	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
	$a = 5.5903 \text{ \AA}$	$a = 5.5592 \text{ \AA}$
斜方六面体结构 LSGM	$c = 13.6776 \text{ \AA}$	$c = 13.4354 \text{ \AA}$
	$\alpha = \beta = 90^\circ$	$\alpha = \beta = 90^\circ$
	$\gamma = 120^\circ$	$\gamma = 120^\circ$
	$a = 5.5085 \text{ \AA}$	$a = 5.5179 \text{ \AA}$
	$b = 7.7973 \text{ \AA}$	$b = 7.8200 \text{ \AA}$
正交结构 LSGM	$c = 5.5756 \text{ \AA}$	$c = 5.5394 \text{ \AA}$
	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
	$a = 7.8135 \text{ \AA}$	$a = 7.8160 \text{ \AA}$
	$b = 5.5742 \text{ \AA}$	$b = 5.5393 \text{ \AA}$
单斜结构 LSGM	$c = 5.5108 \text{ \AA}$	$c = 5.5147 \text{ \AA}$
	$\alpha = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \gamma = 90^\circ$
	$\beta = 90.121^\circ$	$\beta = 90.060^\circ$

4. 结果及讨论

4.1. 氧空位的形成能

在 Sr、Mg 掺杂的 LaGaO₃ (LSGM)系统中主要的运输机制是氧空位的迁移, 氧空位的形成主要通过如下缺陷反应产生:



其中 V_o'' 代表氧空位, O_o^\times 代表晶格氧。电导活化能总体上包括氧空位的形成能和迁移能。

氧空位的形成能通过如下方程计算得到:

$$E_f(\text{V}_\text{o}'') = E_{\text{V}_\text{o}''} + \frac{1}{2}E_{\text{O}_2} - E_{\text{perfect}}$$

其中 $E_{\text{V}_\text{o}''}$ 表示每个包含一个氧空位的超胞总能量计算值, $\frac{1}{2}E_{\text{O}_2}$ 表示氧气分子中一个氧原子能量计算值, E_{perfect} 则对应于相同超胞的完美晶体总能量计算值。

图 2 显示了计算得到立方、斜方六面体、正交和单斜四种结构 LSGM 中一个氧空位的形成能, 在立方和斜方六面体结构 LSGM 中氧空位的位置仅有一种情况, 因为所有的氧原子位置是等价的, 而在正交和单斜结构 LSGM 中由于存在两种不等价的氧原子位置(O_1 和 O_2 位), 因此对应有两个氧空位形成能, 其中 O_2 位的形成能高于 O_1 位, 但是差别很小, 仅有 0.06~0.07 eV。图 2 显示立方结构 LSGM 的氧空位形成能为 3.96 eV, 远远小于斜方六面体、正交和单斜结构, 后三种结构 LSGM 的氧空位形成能大约为 5.50 eV, 这意味着立方结构 LSGM 中的氧离子或许更容易被激发解离出来参与运输过程。

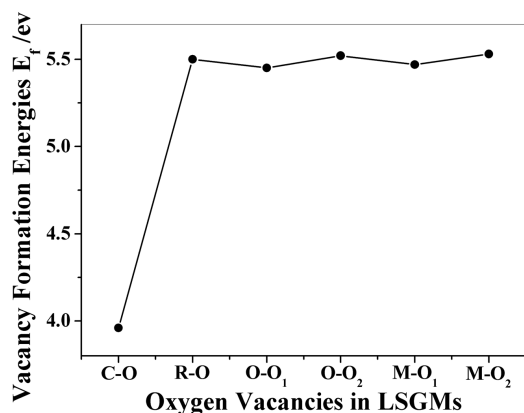


Figure 2. Calculated vacancy formation energies (E_f) of LSGMs with respect to the calculated energy $(1/2)E_{O_2}$ for an oxygen atom in the molecule. C-O and R-O corresponds to oxygen vacancy in cubic and rhombohedral LSGM, respectively. O-O₁, O-O₂, M-O₁ and M-O₂ correspond to oxygen vacancy at O₁ or O₂ site in orthorhombic and monoclinic LSGM, respectively

图 2. 计算不同晶体结构 LSGM 的氧空位形成能(E_f), 其中氧原子能量 $(1/2)E_{O_2}$ 从氧气分子计算得到。C-O 和 R-O 对应于立方和斜方六面体结构中氧空位, O-O₁, O-O₂, M-O₁ 和 M-O₂ 则对应于正交和单斜结构中 O₁ 或 O₂ 位的氧空位

4.2. 氧空位的迁移能

对于立方和斜方六面体结构 LSGM 来讲, 仅需要考虑一种空位迁移路径, 而对于正交和单斜结构则需要考虑 O₁-O₂ 和 O₂-O₂ 两种空位迁移路径。在正交和单斜结构中由于两个最近邻的 O₁ 位距离太远(超过 3.9 Å), 因此两个 O₁ 位之间的迁移是不可能出现的[10], 这里无需考虑。

我们使用 DMOL³ 程序包中的 complete LST/QST 方法来搜索过渡态(TS), 首先使用同步线性转变最大化[linear synchronous transit (LST)], 再沿着能量反应路径共轭的方向使用能量最小化的方法, 然后对近似的过渡态再使用二次同步转变[quadratic synchronous transit (QST)]最大化。在此基础上另外一种方法——共轭梯度最小化被采用, 此循环周而复始直到找到静态点, 就这样搜索到过渡态并直接得到氧空位迁移的能量势垒。

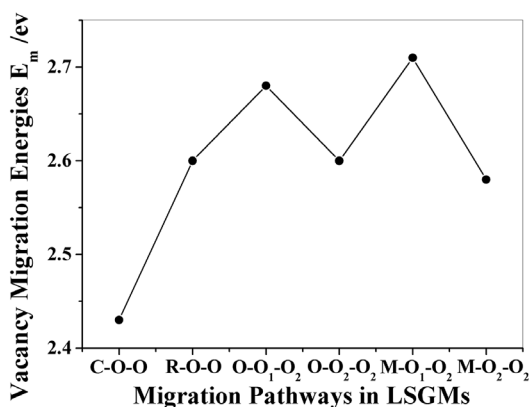


Figure 3. Calculated vacancy migration energies (E_m) of LSGMs along different migration pathways, C-O-O and R-O-O corresponds to the migration pathways of oxygen vacancy between two neighboring oxygen sites in cubic and rhombohedral LSGM, respectively. O-O₁-O₂, O-O₂-O₂, M-O₁-O₂ and M-O₂-O₂ correspond to the migration pathways of oxygen vacancy between neighboring O₁ and O₂ sites or two O₂ sites in orthorhombic and monoclinic LSGM, respectively

图 3. 四种结构中沿着不同迁移路径的氧空位迁移能(E_m), C-O-O 和 R-O-O 分别对应于立方和斜方六面体结构 LSGM 中两个近邻氧位之间的空位迁移能, O-O₁-O₂、O-O₂-O₂、M-O₁-O₂ 和 M-O₂-O₂ 分别对应于正交和单斜结构 LSGM 中 O₁ 和 O₂ 位之间及两个近邻 O₂ 位之间的空位迁移能

对于立方和斜方六面体结构 LSGM 来说, 氧离子在两个等价的氧空位之间发生迁移, 对于正交和单斜结构 LSGM 来说, 氧离子可以在两个近邻的 O_2 位或者 O_1 和 O_2 位之间发生迁移。图 3 显示了计算得到四种结构中沿着每个迁移路径氧空位的迁移能。从图中可以清楚地看出立方结构 LSGM 的氧空位迁移能要远低于其他三种结构, 迁移能按如下顺序增加 $E_m^C \ll E_m^R < E_m^O < E_m^M$ (E_m^O 和 E_m^M 为沿着 O_1 - O_2 和 O_2 - O_2 两种迁移路径的平均值)。不同结构的空位迁移能出现一个明显的趋势: 晶格越扭曲(对称性越低), 迁移能就越大, 这与文献报道其他钙钛矿材料的结论一致[8] [11]。同时在正交和单斜结构 LSGM 中两个近邻 O_2 位之间的空位迁移能要明显低于 O_1 和 O_2 位之间的迁移能, 这表明在低温区氧空位的迁移在两个近邻 O_2 位之间要比 O_1 和 O_2 位之间更容易发生, 也有可能仅有前一种迁移路径发生迁移。

根据以上计算结果, 立方结构 LSGM 中空位形成能和迁移能都远远小于其他三种结构, 因此可以推测立方结构 LSGM 在四种结构中具有最高的氧离子电导。氧离子电导按如下顺序增加 $\sigma_M \leq \sigma_O \leq \sigma_R \ll \sigma_C$, 也就是说出现一个明显的趋势: 晶格越接近完美立方对称, 电导率越高。

5. 结论

我们采用密度泛函理论研究了立方、斜方六面体、正交和单斜四种结构 $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$ 电解质的氧空位形成能和迁移能。总结如下:

1) 空位形成能和迁移能: 计算结果显示立方结构 LSGM 与斜方六面体、正交和单斜结构相比, 具有最小的空位形成能和迁移能, 而另外三种结构的空位形成能和迁移能相似且都比较大。

2) 空位迁移能的变化规律: 计算的平均空位迁移能按如下顺序增加: $E_m^C \ll E_m^R < E_m^O < E_m^M$, 呈现一个明显的变化趋势: 晶格越扭曲(对称性越低), 迁移能越高。在正交和单斜结构的 LSGM 中, 两个近邻 O_2 位之间的迁移能要明显低于 O_1 和 O_2 位之间的迁移能, 这表明在正交和单斜结构的 LSGM 中与 O_1 - O_2 路径相比, 被解离后的氧空位更容易沿 O_2 - O_2 路径发生迁移。

3) 最佳晶体结构: 与其他三种结构相比, 立方结构的 LSGM 具有最低的空位形成能和迁移能, 因此在四种结构中立方结构 LSGM 具有最好的氧离子电导。氧离子电导随对称性的变化趋势为: 晶格越接近完美立方对称, 氧离子电导就越高。

我们计算并比较了立方、斜方六面体、正交和单斜四种结构 $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$ 电解质的氧空位形成能和迁移能, 探讨了氧离子电导随对称性的变化趋势: 晶格越接近完美立方对称(对称性越高), 氧离子电导就越高, 此趋势与文献报道其他钙钛矿材料一致, 并且预言了立方结构 LSGM 在四种结构中具有最好的氧离子电导。

基金项目

本项目由 2017 河南省科技计划项目(No.172102210115); 2018 河南省科技计划项目(No.182102210140); 2018 河南省重点研发与推广专项(No.182102210564); 河南省高校科技创新人才计划(No.18HASTIT030); 河南省大学生创新训练计划项目(201912949007); 郑州师范学院科技创新团队支持计划; 郑州师范学院大学生创新性实验计划(DCZ2018020 and DCZ2019028)提供经费支持。

参考文献

- [1] Feng, M. and Goodenough, J.B. (1994) A Superior Oxide-Ion Electrolyte. *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, **31**, 663-672.
- [2] Trofimenko, N. and Ullmann, H. (1999) Transition Metal Doped Lanthanum Gallates. *Solid State Ionics*, **118**, 215-227. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00464-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00464-0)
- [3] Drennan, J., Zelizko, V., Hay, D., et al. (1997) Characterisation, Conductivity and Mechanical Properties of the Oxygen-Ion Conductor $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-x}$. *Journal of Materials Chemistry*, **7**, 79-83.

- <https://doi.org/10.1039/a604563d>
- [4] Lerch, M., Boysen, H. and Hansen, T. (2001) High-Temperature Neutron Scattering Investigation of Pure and Doped Lanthanum Gallate. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **62**, 445-455. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(00\)00078-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(00)00078-0)
- [5] Slater, P.R., Irvine, J.T.S., Ishihara, T., *et al.* (1998) High-Temperature Powder Neutron Diffraction Study of the Oxide Ion Conductor $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$. *Journal of Solid State Chemistry*, **139**, 135-143. <https://doi.org/10.1006/jssc.1998.7821>
- [6] Vasylechko, L., Vashook, V., Savytskii, D., *et al.* (2003) Crystal Structure, Thermal Expansion and Conductivity of Anisotropic $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-2x}\text{Mg}_{2x}\text{O}_{3-y}$ ($x=0.05, 0.1$) Single Crystals. *Journal of Solid State Chemistry*, **172**, 396-411. [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(03\)00016-1](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(03)00016-1)
- [7] Akihida, K. and Isao, T. (2004) First Principles Calculation of Defect Formation Energies in Sr- and Mg-Doped LaGaO_3 . *The Journal of Physical Chemistry B*, **108**, 9168-9172. <https://doi.org/10.1021/jp049808m>
- [8] Islam, M.S. (2000) Ionic Transport in ABO_3 Perovskite Oxides: A Computer Modelling Tour. *Journal of Materials Chemistry*, **10**, 1027-1038. <https://doi.org/10.1039/a908425h>
- [9] Nolan, M., Fearon, J.E. and Watson, G.W. (2006) Oxygen Vacancy Formation and Migration in Ceria. *Solid State Ionics*, **177**, 3069-3074. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.07.045>
- [10] Jones, A. and Islam, M.S. (2008) Atomic-Scale Insight into LaFeO_3 Perovskite: Defect Nanoclusters and Ion Migration. *The Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 4455-4462. <https://doi.org/10.1021/jp710463x>
- [11] Souza, D., Islam, R.A. and Ivers-Tiffée, E.M.S. (1999) Formation and Migration of Cation Defects in the Perovskite Oxide LaMnO_3 . *Journal of Materials Chemistry*, **9**, 1621-1627. <https://doi.org/10.1039/a901512d>
- [12] Fan, H.W., Wu, T.W., Liu, Y.Y., *et al.* (2019) Effects of Doping and Oxygen Vacancy Concentrations on Oxygen Ion Migration in $\text{Sm}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$: A DFT + U Study. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, No. 6, 893-900.
- [13] Lan, C.F., Luo, J.T., Dou, M.F., *et al.* (2019) First-Principles Calculations of the Oxygen-Diffusion Mechanism in Mixed Fe/Ti Perovskites for Solid-Oxide Fuel Cells. *Ceramics International*, **45**, 17646-17652. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.330>
- [14] Roohandeh, T. and Saievar-Iranizad, E. (2019) A Study on the Formation and Migration of Oxygen Vacancies in $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ Perovskite Surfaces by First-Principles Modelling. *Materials Chemistry and Physics*, **226**, 371-377. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.01.046>