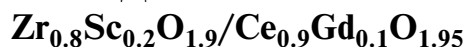


ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КРИСТАЛЛОВ

УДК 541.136

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГЕТЕРОСИСТЕМЫ



© 2019 г. А. К. Иванов-Шиц^{1,*}, И. Ю. Готлиб², М. З. Галин³, Г. Н. Мазо⁴, И. В. Мурин²

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

³ Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

⁴ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

* E-mail: alexey.k.ivanov@gmail.com

Поступила в редакцию 26.04.2018 г.

После доработки 26.04.2018 г.

Принята к публикации 15.05.2018 г.

Двухслойная гетеросистема $\text{Zr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{1.9}/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ моделировалась методом молекулярной динамики в ячейке, содержащей около 27 тысяч атомов. Показано, что в целом в системе сохраняются кристаллографические характеристики слоев допированных оксидов циркония и церия со структурой флюорита. Искажения кристаллической структуры наблюдаются в узком граничном слое толщиной несколько ангстрем. Анализ парных корреляционных функций указывает на разупорядоченность кислородной подрешетки в гетеросистеме. Рассчитанные значения послонных коэффициентов диффузии кислорода, а также энергии активации диффузии сравниваются с данными как прямых физических, так и компьютерных экспериментов.

DOI: 10.1134/S0023476119030123

ВВЕДЕНИЕ

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) по сравнению с традиционными источниками энергии обладают такими преимуществами, как высокая эффективность и низкий уровень выброса загрязняющих веществ [1–6]. В качестве твердого электролита в ТОТЭ чаще всего используется стабилизированный иттрием (YSZ) или скандием (ScSZ) диоксид циркония, который характеризуется высокой кислород-ионной проводимостью как в окислительной, так и в восстановительной атмосфере и при этом сохраняет хорошие физико-химические и механические свойства. Отметим, что эффективность топливных элементов во многом определяется свойствами электродных материалов [3, 5]. Для улучшения характеристик анода предлагается использовать [7, 8] легированный оксид церия, например, с гадолинием в качестве допанта (GDC). Слой GDC играет защитную роль: подавляет диффузию катионов и предотвращает протекание химических реакций на границе анод–материал электролита. Кроме того, в восстановительной атмосфере в допированном оксиде церия отмечается смешанная электронно-ионная проводимость [9, 10], которая “расширяет” реакционную зону и тем самым повышает эффективность анодных материалов.

Аналогичная ситуация отмечается для катодных материалов, использующих сложные оксиды лантана–стронция [11–13]. На межфазной границе катод–электролит возможно образование таких непроводящих фаз, как $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и/или SrZrO_3 [13–15]. В этом случае на твердоэлектролитную мембрану также наносят слой допированного гадолинием или самарием оксида церия [16–18], который в зависимости от толщины и микроструктуры границы раздела и рабочей температуры улучшает характеристики катода ТОТЭ [19, 20].

Настоящая работа является продолжением серии работ по компьютерному моделированию двухслойных структур типа электрод/электролит в топливных элементах [21, 22]. Выбор границы раздела CDC/ScSZ обусловлен как использованием указанных материалов в реальных ТОТЭ, так и возможностью изучить особенности ионного транспорта в наноструктурных материалах.

КОМПЬЮТЕРНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

Построение модели границы. Гетеросистема GDC/ScSZ “собиралась” из тонких пленок допированных оксидов церия и циркония, причем конкретные составы GDC и ScSZ отвечали максимальным экспериментальным значениям про-

Таблица 1. Значения параметров модельного потенциала

Тип пары $i-j$	$\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$	$\text{Gd}^{3+}-\text{O}^{2-}$	$\text{Zr}^{4+}-\text{O}^{2-}$	$\text{Sc}^{3+}-\text{O}^{2-}$	$\text{O}^{2-}-\text{O}^{2-}$
ρ_{ij} , Å	0.3547	0.3399	0.3580	0.3211	0.21916
A_{ij} , эВ	1809.68	1885.75	1234.73	1575.85	9547.96
C_{ij} , эВ Å ⁶	20.40	20.34	0	0	32.00

водимости [24–26]. Начальные размеры пленки $\text{Zr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ отвечали размерам пленки YSZ, изученной ранее [23], и составляли $102.560 \times 102.560 \times 15.444 \text{ Å}^3$. На эту пленку сверху помещался слой $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ размером $102.942 \times 102.942 \times 16.254 \text{ Å}^3$ (который был получен 19-кратным размножением элементарной ячейки с параметром $a = 5.418 \text{ Å}$ вдоль a - и b -осей и 3-кратным – вдоль c -оси). В построенной таким образом двухслойной пленке находилось 26699 атомов, в том числе 3898 ионов Ce^{4+} , 434 – Gd^{3+} , 3840 катионов Zr^{4+} , 960 – Sc^{3+} и 17567 анионов O^{2-} . Частичное замещение четырехзарядных катионов церия и циркония трехвалентными катионами гадолиния и иттрия с введением кислородных вакансий в начальной конфигурации осуществлялось случайным образом.

Все выполненные расчеты проведены в рамках модели жестких ионов с использованием программного комплекса DL_POLY [27]. Потенциальная энергия взаимодействия между ионами, $U(r_{ij})$, рассчитывалась как сумма кулоновского (электростатического) и короткодействующего парного потенциала: $U(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}$, где r_{ij} – расстояние между ионами i и j ; q_i, q_j – эффективные заряды ионов, A_{ij}, ρ_{ij} и C_{ij} – параметры короткодействующего потенциала для частиц сорта i и j ; ϵ_0 – диэлектрическая постоянная. При расчете короткодействующей составляющей потенциальной энергии ограничивались рассмотрением взаимодействия пар типа катион–анион и анион–анион [28, 29].

При расчетах использовали формальные заряды ионов: +4.0, +3.0, +4.0, +3.0, –2.0 для Ce^{4+} , Gd^{3+} , Zr^{4+} , Sc^{3+} и O^{2-} соответственно. Значения параметров короткодействующего потенциала приведены в таблице 1 [23, 30–32].

Использовались стандартные “орторомбические” периодические граничные условия. В отличие от предыдущих расчетов [22] в настоящей работе для верхнего и нижнего края моделируемой ячейки (расчетного бокса) в модельной системе устанавливались отталкивающие стенки, перпендикулярные оси c , на расстоянии $\pm 18.35 \text{ Å}$ от проходящей через начало координат плоскости xy (в среднем соответствующей поверхности раздела

между двумя фазами). Потенциал отталкивания при $z < -18.35 \text{ Å}$ и $z > 18.35 \text{ Å}$ имеет вид

$$U_{z\text{bnd}}(z) = 10000 \text{ эВ} (|z| - 18.35 \text{ Å})^2$$

для всех присутствующих в системе ионов (при $-18.35 \text{ Å} \leq z \leq 18.35 \text{ Å}$ $U_{z\text{bnd}} = 0$). Введение такой стенки позволяет избежать слишком сильной деформации слоев GDC и ScSZ и границы раздела между ними. При этом сохраняется возможность диффузии ионов через границу раздела.

Ранее было показано, что для моделирования бислойных гетеросистем CeO_2/YSZ [32] и GDC/YSZ [23] эффективно использование процедуры высокотемпературного отжига исследуемой системы с последующей перекристаллизацией (процедура ОПК). Такой подход был применен и в настоящей работе для двухслойной системы GDC/ScSZ.

Расчет проводился по следующей схеме:

– строилась исходная конфигурация в расчетном боксе $102.946 \times 102.946 \times 40.00 \text{ Å}$, полученная из начальной конфигурации с атомами в узлах идеальной решетки путем введения между моделируемыми слоями дополнительного зазора толщиной 1 Å и уменьшения расстояния между всеми атомами внутри одного слоя на 15%. Данная исходная конфигурация уравнивалась в NVT-ансамбле при 3400 К в течение 200 пс;

– полученная на предыдущем шаге конечная конфигурация использовалась в качестве начальной для прогона в течение 250 пс в изотропном NpT-ансамбле и затем в течение 400 пс в анизотропном NpT-ансамбле с сохранением ортогональности ребер ячейки при 3400 К и давлении 20 ГПа. В результате была получена конфигурация в расчетной ячейке размером $94.563 \times 94.563 \times 36.743 \text{ Å}$;

– полученная на предыдущем шаге конфигурация уравнивалась в изотропном NpT-ансамбле при 3400 К (происходил “отжиг” системы) и нулевом давлении в течение 300 пс. В результате была получена конфигурация в моделируемой ячейке размером $98.137 \times 98.137 \times 37.931 \text{ Å}$.

– полученная на предыдущем шаге (“отожженная”) конфигурация использовалась в качестве начальной при дальнейшем охлаждении системы в анизотропном NpT-ансамбле с сохранением ортогональности ребер ячейки при нулевом

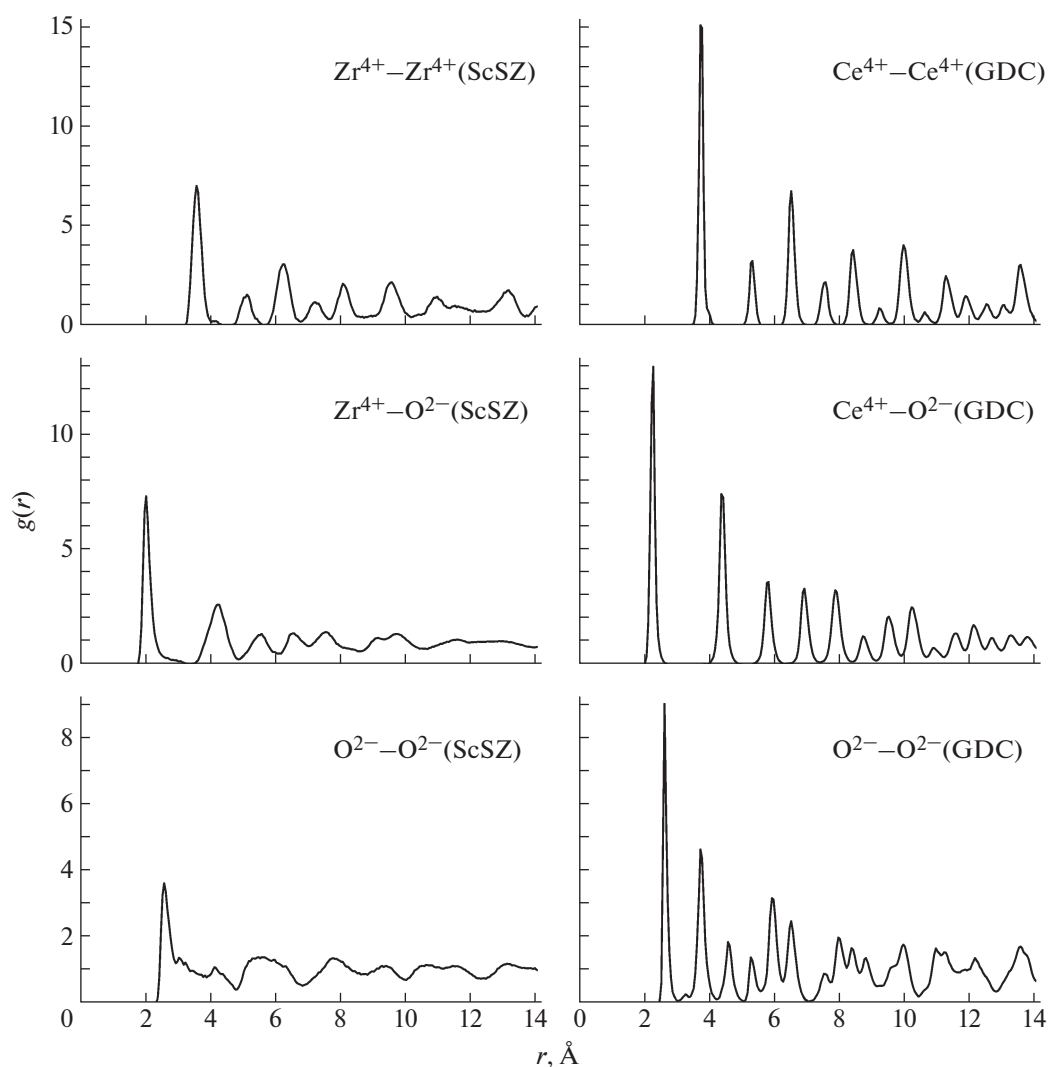


Рис. 1. Рассчитанные радиальные парные корреляционные функции внутри слоев ScSZ и GDC.

давлении до 1 К по алгоритму 3000 К (расчет в течение 50 пс) → 2500 К (50 пс) → 2000 К (50 пс) → 1500 К (50 пс) → 1000 К (50 пс) → 500 К (50 пс) → 1 К (100 пс). В результате была создана “рабочая” конфигурация атомов в ячейке размером $96.154 \times 96.154 \times 36.783 \text{ \AA}$.

Временной шаг при всех молекулярно-динамических (МД) расчетах составлял 0.25 фс.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При расчетах структурных и транспортных характеристик в системе выделялись три слоя: слой ScSZ ($-\frac{c}{2} + 4.5 \text{ \AA} < z < -4.5 \text{ \AA}$, c – ребро моделируемой ячейки в направлении z), граничный слой ($-4.5 \text{ \AA} \leq z \leq 4.5 \text{ \AA}$) и слой GDC ($4.5 \text{ \AA} < z < \frac{c}{2} - 4.5 \text{ \AA}$).

Информация о структурных характеристиках моделируемой системы получена путем расчета и последующего анализа радиальных парных корреляционных функций (РПКФ) $g_{ij}(r)$. Для системы в состоянии равновесия при 1 К рассчитаны РПКФ и профили плотности ионов вдоль оси c (z), для чего был осуществлен дополнительный прогон в течение 100 пс. Результаты представлены на рис. 1.

Видно, что в модельной системе фаза ScSZ несколько более разупорядочена, чем фаза GDC, о чем свидетельствуют менее острые пики РПКФ для пар кислород–кислород. Эта разупорядоченность способствует диффузии ионов кислорода. Расстояния между максимумами РПКФ катион–катион и катион–анион, как и в [23], хорошо согласуются со значениями для соответствующих решеток флюоритового типа (практически идеальной в случае GDC и слегка искаженной разу-

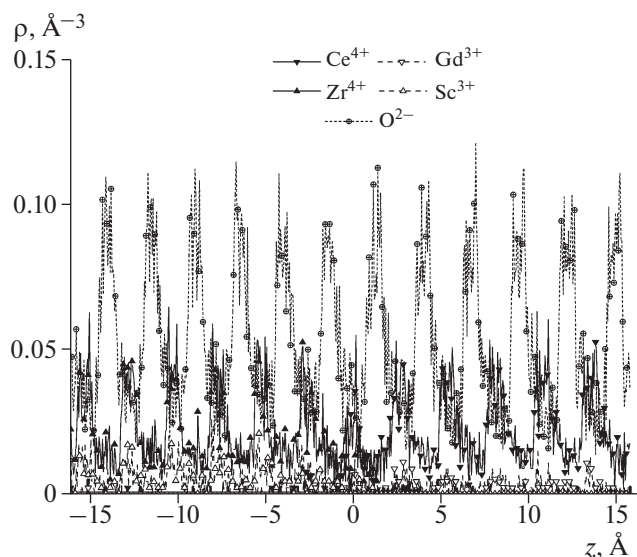


Рис. 2. Профили средней плотности ионов вдоль оси $c(z)$ в интервале $-16.1 \text{ \AA} \leq z \leq 16.1 \text{ \AA}$. Отрицательные значения z соответствуют слою ScSZ, положительные – слою GDC.

порядочением в случае ScSZ), что приемлемо для выбранных модельных потенциалов.

На рис. 2 можно видеть, что в результате отжига фаза ScSZ содержит незначительную примесь церия и гадолиния по всему объему слоя, в то время как в фазе GDC примесь циркония и скандия наблюдается лишь в приграничной области.

Систему, пришедшую в состояние равновесия при 1 К, нагревали до температур 1000, 1175, 1335, 1500, 1700, 2000 и 2500 К. При каждой температуре включали режим термализации, в ходе которого в течение 62.5 пс система уравнивалась. Затем осуществляли прогон длительностью 500 пс, в ходе которого рассчитывали среднеквадратичные смещения ионов кислорода (термализацию и основной прогон осуществляли в анизотропном NpT -ансамбле с сохранением ортогональности ребер ячейки). Из этих данных рассчитывали коэффициенты диффузии ионов кислорода, вносящих основной вклад в ионную проводимость ScSZ и GDC.

На рис. 3 представлены рассчитанные коэффициенты диффузии ионов кислорода в направлении, перпендикулярном оси $c(z)$, для слоя ScSZ, граничного слоя и слоя GDC, а также по всем направлениям для всей системы в целом.

При расчете коэффициентов в отдельных слоях учитывались только ионы, оставшиеся внутри соответствующего слоя на всем протяжении 500-пикосекундного пробега. На рис. 3 также приведены значения энергии активации E_a (в

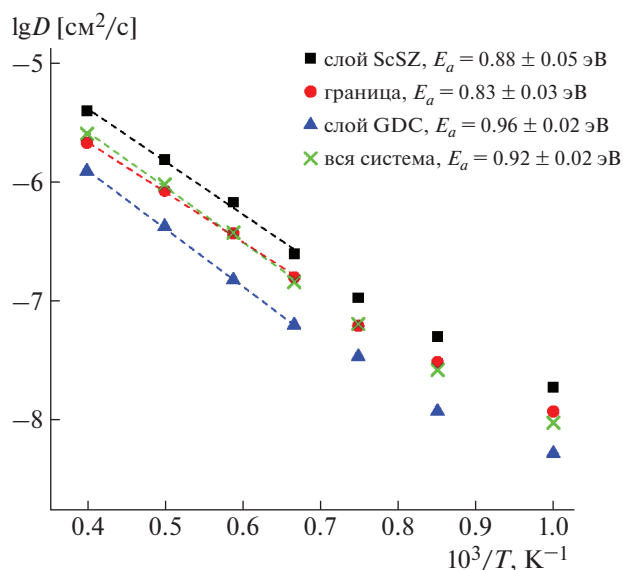


Рис. 3. Температурные зависимости расчетных коэффициентов диффузии ионов кислорода для трех слоев и для системы GDC/ScSZ в целом.

температурном интервале 1500–2500 К), найденные из соотношения Аррениуса:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right).$$

Рисунок 4 демонстрирует сравнение рассчитанных коэффициентов диффузии кислорода в отдельных слоях гетеросистемы с литературными данными, полученными как из прямых измерений коэффициентов (само)диффузии физическими методами, так и определенными из МД-расчетов.

Расчитанные значения диффузионных параметров в целом удовлетворительно согласуются с литературными данными с учетом того, что химические составы изученных материалов несколько отличаются друг от друга. Кроме того, следует учитывать, что в МД-расчетах при варьировании параметров потенциала, как отмечалось в [37], зависимость транспортных характеристик рассматриваемых модельных систем от состава может заметно меняться. При этом МД-моделирование системы $Zr_{1-x}Sc_xO_{2-x/2}$ указывает на существование максимума на кривых $D(x)$ при $x = 0.12$ [37, 39], хотя прямой эксперимент указывает на наличие максимума при $x = 0.2$ [38].

Кроме того, различия между расчетными и экспериментальными значениями в параметрах диффузии могут быть связаны с тем, что в реальных образцах сильно допированных твердых растворов (особенно со структурой флюорита [40]) образуются кластеры различного типа, которые играют роль ловушек кислородных вакансий. В этом случае потенциальный рельеф, связанный

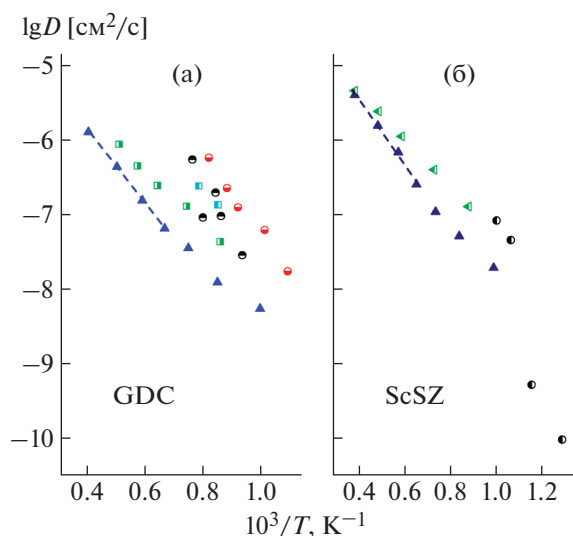


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициентов диффузии ионов кислорода для слоев GDC (а) (\blacktriangle – МД-расчеты, $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$, настоящая работа; \bullet – эксперимент, монокристалл $\text{Ce}_{0.69}\text{Gd}_{0.31}\text{O}_{2-\delta}$ [33]; \circ – эксперимент, керамика $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ [34]; \blacksquare – МД-расчеты, $\text{Ce}_{0.852}\text{Gd}_{0.148}\text{O}_{1.926}$ [35]; \square – МД-расчеты, $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$, [36]) и ScSZ (б) (\blacktriangle – МД-расчеты, $\text{Zr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{1.9}$, настоящая работа, \blacktriangleleft – МД-расчеты, $\text{Zr}_{0.82}\text{Sc}_{0.18}\text{O}_{1.91}$, [37]; \bullet – эксперимент, керамика $\text{Zr}_{0.818}\text{Sc}_{0.182}\text{O}_{2-\delta}$, [38]) в системе GDC/ScSZ в сравнении с литературными данными.

с анионным переносом, может существенно измениться [30, 41] и привести к изменениям транспортных характеристик.

В ряде экспериментальных работ для систем $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}/\text{ZrO}_2$ [42] и $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)/\text{SrTiO}_3$ [43] сообщалось о существенном (на несколько порядков) увеличении ионной проводимости приграничного слоя. Однако в предыдущих расчетных работах для систем $\text{CeO}_{2-\delta}/\text{YSZ}$ [32] и $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}/\text{YSZ}$ [23] не было обнаружено эффекта возрастания проводимости на границе двух слоев. Настоящее исследование также подтверждает (рис. 3) отсутствие в приграничной области – тонком граничном слое между пленками допированных оксидов церия и циркония – эффекта возрастания проводимости. Отметим, что толщина исследуемой модельной системы составляла чуть более 3 нм, что существенно меньше толщин реальных физических систем (десятки нанометров); возможно, поэтому в МД-расчетах проявляются размерные эффекты. Однако в [44] было аргументированно показано, что результаты экспериментальных работ [42, 43] должны быть поставлены под сомнение, поскольку наблюдавшийся в них эффект возрастания проводимости связан с некорректной интерпретацией получен-

ных результатов. Результаты, полученные в настоящей работе, подтверждают высказанный тезис о том, что в изученных гетеросистемах не наблюдается значительного изменения (увеличения) кислород-ионной проводимости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты компьютерного моделирования подтверждают возможность конструирования реалистической атомистической модели для GDC/ScSZ. Модельная система состоит из тонких слоев $\text{Zr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ и $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$, которые сохраняют свою исходную кристаллическую структуру типа флюорита. Рассчитанные транспортные характеристики гетерогенной системы GDC/ScSZ в целом аналогичны ранее рассчитанным для системы GDC/YSZ. В рассмотренной модельной системе ионы кислорода в GDC менее подвижны, чем в ScSZ, в то время как в граничной области коэффициент диффузии принимает промежуточное значение, а энергия активации несколько ниже, чем внутри обеих граничащих фаз.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-03-00650).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Huijmans J.P.P., van Berkel F.P.F., Christie G.M. // J. Power Sources. 1998. V. 71. P. 107.
2. Steele B.C.H., Heinzl A. // Nature. 2001. V. 414. P. 345.
3. Takeguchi T., Kikuchi R., Yano T. et al. // Catal. Today. 2003. V. 84. P. 217.
4. Haile S.M. // Acta Mater. 2003. V. 51. P. 5981.
5. Rossmel J., Bessler W.G. // Solid State Ionics. 2008. V. 178. P. 1694.
6. Tarancon A., Burriel M., Santiso J. et al. // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. P. 3799.
7. Chueh W.C., Hao Y., Jung W. et al. // Nat. Mater. 2012. V. 11. P. 155.
8. Marina O.A., Bagger C., Primdahl S. et al. // Solid State Ionics. 1999. V. 123. P. 199.
9. Wang S., Kobayshi T., Dokiya M. et al. // J. Electrochem. Soc. 2000. V. 147. P. 3606.
10. Faber J., Geoffroy C., Roux A. et al. // Appl. Phys. A. 1989. V. 49. P. 225.
11. Jiang S.P., Li J. // Solid Oxide Fuel Cells. Materials Properties and Performance / Eds. Fergus J.W. et al. Boca Raton; London; New York: CRC Press, 2009. P. 131.
12. Mai A., Haanappel V.A.C., Uhlenbruck S. et al. // Solid State Ionics. 2005. V. 176. P. 1341.
13. Sun C., Hui R., Roller J. // J. Solid State Electrochem. 2010. V. 14. P. 1125.
14. Matsui T., Li S., Muroyama H. et al. // Solid State Ionics. 2017. V. 300. P. 135.

15. *Lee D., Lee I., Jeon Y. et al.* // *Solid State Ionics*. 2005. V. 176. P. 1021.
16. *Plonczak P., Joost M., Hjelm J. et al.* // *J. Power Sources*. 2011. V. 196. P. 1156.
17. *Uhlenbruck S., Jordan N., Sebold D. et al.* // *Thin Solid Films*. 2007. V. 515. P. 4053.
18. *Shiono M., Kobayashi K., Nguyen T.L. et al.* // *Solid State Ionics*. 2004. V. 170. P. 1.
19. *Somekawa T., Matsuzaki Y., Tachikawa Y. et al.* // *Solid State Ionics*. 2015. V. 282. P. 1.
20. *Wang F., Brito M.E., Yamaji K. et al.* // *Solid State Ionics*. 2014. V. 262. P. 454.
21. *Готлиб И.Ю., Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В.* // Тез. докл. Всерос. конф. с междунар. участием “Химия твердого тела и функциональные материалы-2018”, 21–27 мая 2018 г., Санкт-Петербург.
22. *Иванов-Шиц А.К., Мазо Г.Н.* // *Кристаллография*. 2018. Т. 63. № 1. С. 5.
23. *Галин М.З., Иванов-Шиц А.К., Мазо Г.Н.* // *Кристаллография*. 2018. Т. 63. № 1. С. 114.
24. *Yashima M., Takizawa T.* // *J. Phys. Chem. C*. 2010. V. 114. P. 2385.
25. *Politova T.I., Irvine J.T.S.* // *Solid State Ionics*. 2004. V. 168. P. 153.
26. *Badwal S.P.S., Ciacchi F.T., Milosevic D.* // *Solid State Ionics*. 2000. V. 136–137. P. 91.
27. *Smith W., Todorov I.T., Leslie M.* // *Z. Kristallogr.* 2005. B. 220. S. 563.
28. *Computer Modelling in Inorganic Chemistry* / Ed. Catlow C.R.A. London: Academic Press, 1997.
29. *Chaplot S.L.* // *Phys. Rev. B*. 1990. V. 42. P. 2149.
30. *Miller S.P., Dunlap B.I., Fleischer A.S.* // *J. Fuel Cell Sci. Tech.* 2015. V. 12. P. 021003.
31. *Devanathan R., Thevuthasan S., Gale J.D.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009. V. 11. P. 5506.
32. *Sayle T.X.T., Parker S.C., Sayle D.C.* // *J. Mater. Chem.* 2006. V. 16. P. 1067.
33. *Ruiz-Trejo E., Sirman J.D., Baikov Yu.M. et al.* // *Solid State Ionics*. 1998. V. 113–115. P. 565.
34. *Manning P.S., Sirman J.D., Kilner J.A.* // *Solid State Ionics*. 1997. V. 93. P. 125.
35. *Tarancón A., Morata A., Peiró F. et al.* // *Fuel Cells*. 2011. V. 11. P. 26.
36. *Huang C.W., Wei W.C.J., Chen C.S. et al.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2011. V. 31. P. 3159.
37. *Yu Z.Q., Devanathan R., Jiang W. et al.* // *Solid State Ionics*. 2010. V. 181. P. 367.
38. *Sakai T., Hyodo J., Ogushi M. et al.* // *Solid State Ionics*. 2017. V. 301. P. 156.
39. *Devanathan R., Thevuthasan S., Gale J.D.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009. V. 11. P. 5506.
40. *Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В.* *Ионика твердого тела*. Т. 2. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2010.
41. *Li Y., Hafskold B.* // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1995. V. 7. P. 1255.
42. *Azad A., Marina O.A., Wang C.M. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 86. P. 131906.
43. *Garcia-Barriocanal J., Rivera-Calzada A., Varela M. et al.* // *Science*. 2008. V. 321. P. 676.
44. *Näfe H.* // *Ionics*. 2018. V. 24. P. 763.