

УДК 531.19

Р. Н. Ласовский¹, В. С. Вихренко¹, Т. Н. Пацаган²¹Белорусский государственный технологический университет²Институт физики конденсированных систем НАН Украины (г. Львов, Украина)**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАРЯДА И ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА
В КЕРАМИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ ПРИ НАЛИЧИИ
ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ**

Рассмотрена квазиодномерная модель легированной разновалентными примесями оксидной керамики, содержащей зерно и межзеренные прослойки. Выполнено моделирование распределения заряда по кинетическому методу Монте-Карло. Моделирование выявило появление двойных электрических слоев на границах межзеренных областей. В равновесном состоянии или при слабом внешнем электрическом поле двойные слои появляются на обеих сторонах межзеренной области, а при более сильном поле единственный двойной слой образуется избыточными зарядами противоположных знаков на границах межзеренной области. Эти локальные отклонения от электронейтральности возникают вследствие затрудненного перехода ионов из объема зерен в межзеренную область и кулоновского межзеренного взаимодействия. В свою очередь, эти двойные слои генерируют достаточно сильное электрическое поле, которое проталкивает ионы через межзеренную область и в результате подавляет сопротивление межзеренных областей. Все ионы, которые попадают в область двойных слоев, быстро перемещаются через межзеренную область в направлении внешнего приложенного поля так, что полное сопротивление системы практически полностью определяется сопротивлением объема зерен.

Ключевые слова: оксидная керамика, межзеренная граница, двойной электрический слой, метод Монте-Карло, химический потенциал, электропроводность, коэффициент диффузии, плотность распределения заряда.

R. N. Lasovsky¹, V. S. Vikhrenko¹, T. N. Patsahan²¹Belarusian State Technological University²Institute for Condensed Matter Physics of NAS of Ukraine (Lviv, Ukraine)**CHARGE AND ELECTRIC POTENTIAL DISTRIBUTION IN CERAMIC
ELECTROLYTES AT THE EXTERNAL ELECTRIC FIELD PRESENCE**

A simple model of an oxide ceramics doped with aliovalent impurities containing grain and intergrain layers is considered. Modeling of the system was performed using the kinetic Monte Carlo method. The simulation revealed the appearance of double electric layers at the grain boundaries regions. At the equilibrium state or with a weak external electric field, double layers appear on both sides of the grain boundaries region. At the stronger field a single double layer is formed by excess opposite charges on the grain boundaries region. These local deviations from electroneutrality arise from the impeded transitions of ions from the grain volume into the grain boundaries region and from the Coulomb interion interaction. In turn, these double layers produce a sufficiently strong electric field, which pushes ions through the grain boundaries region and, as a result, suppresses the resistance of the grain boundaries. All ions that fall into the region of double layers move rapidly through the grain boundaries region in the direction of the external applied field so that the total resistance of the system is almost completely determined by the resistance of the grain volume.

Key words: oxide ceramics, intergrain boundary, electric double layers, Monte Carlo method, chemical potential, electrical conductivity, diffusion coefficient, charge density distribution.

Введение. Широкое использование портативных химических источников электрической энергии различного назначения требует непрерывного совершенствования их конструкции, повышения эффективности и безопасности их работы. Применение во многих современных источниках тока жидких электролитов сопряжено с опасностью появления их утечек и воспламенения. Переход к электрохимическим элементам с твердотельными электролитами

позволит повысить долговечность, экологичность и безопасность источников энергии [1–3].

Модель керамического оксидного электролита с учетом межзеренных прослоек. В работе [4] предложена модель стабилизированного иттрием диоксида циркония (YSZ), на основе которой авторы смогли воспроизвести некоторые основные свойства твердооксидных топливных элементов. Модель состоит из квазиодномерной последовательности укрупненных

кристаллических ячеек, каждая из которых содержит два иона иттрия и, в среднем, одну нейтральную вакансию в кислородной подрешетке, компенсирующую потерю положительного заряда. Вакансия может обмениваться с двукратно заряженным отрицательным ионом кислорода в ближайшей ячейке. Таким образом, достаточно явно рассмотреть нейтральную вакансию по кислороду, дважды заряженный отрицательный ион кислорода и компенсирующий дважды заряженный положительный ион на каждую укрупненную ячейку. Остальные ионы кислорода и положительные заряды явно могут не учитываться. В процессе эволюции системы может случиться, что две вакансии по кислороду или два иона кислорода одновременно окажутся в одной укрупненной ячейке. Более сильные флуктуации концентрации не учитываются. Таким образом, приходим к модели решеточного газа с возможностью двойного заполнения ячейки кислородом (рис. 1).

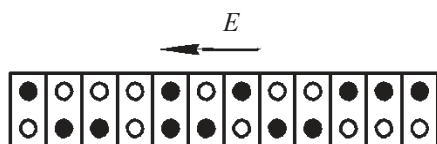


Рис. 1. Модель решеточного газа с возможностью двойного заполнения ячейки

Фиксированные положительно заряженные металлические ионы, обеспечивающие электрическую нейтральность системы, на рисунке не показаны. Используемая модель противоположна обозначениям Крёгера – Винка [5], когда положительно заряженные кислородные вакансии движутся на фоне отрицательно заряженных ионов иттрия, но соответствует той же физической ситуации и более удобна в интерпретации, так как реально носителями заряда являются именно ионы кислорода.

В модели общее количество ионов кислорода равно числу укрупненных ячеек. Общее количество ячеек модели равно L ; $l \ll L$ ячеек принадлежат межзеренной области в средней части системы. Благодаря возможности двойного заполнения ячейки ионы кислорода могут опережать друг друга и, таким образом, не возникает известная проблема одномерной диффузии [6].

Предполагается, что жесткая подсистема положительных ионов циркония и иттрия создает потенциальный рельеф, так что ионы кислорода выполняют термически активированные прыжки на вакантные позиции в ближайшие ячейки решетки, преодолевая потенциальные барьеры:

$$E_a = E_g + E_{gb}, \quad (1)$$

где E_g – потенциальный барьер между узлами решетки в объеме зерна, E_{gb} – в межзеренной области. Последний может варьироваться в зависимости от положения межзеренной позиции по отношению к границам межзеренной прослойки. Возможные модели энергетических барьеров показаны на рис. 2.

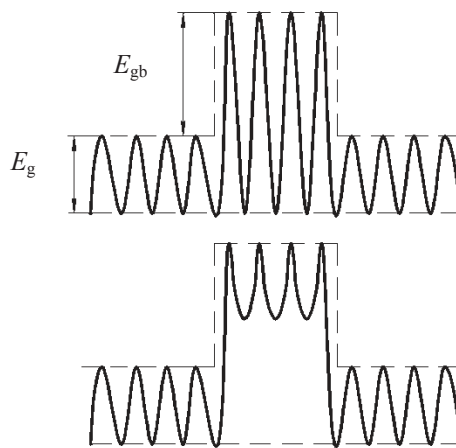


Рис. 2. Модели энергетических барьеров

Модель является квазиодномерной. Предполагается, что концентрация ионов и заряд равномерно распределены в плоскостях, перпендикулярных оси, направленной вдоль ячеек. Плотность заряда определяется соотношением $\sigma_j = -2c(j)e / a^2$, где $c(j) = z(j) - 1$, $z(j) = 0, 1$ или 2 есть число ионов кислорода в j -й ячейке решетки (число заполнения), e – заряд электрона, $c(j)$ характеризует избыточный заряд в j -й ячейке решетки, j – номер ячейки и соответствующей плоскости. Таким образом, потенциальный барьер, который должен преодолеть ион кислорода при переходе из j -й ячейки в ближайшую l -ю ячейку, может быть рассчитан следующим образом [4]:

$$E_{ajl} = E_a + E_{Cjl}, \quad (2)$$

$$E_{Cjl} = \beta_{jl}(U + E_j) + E_{sj}, \quad (3)$$

$$U = 2eEa, \quad (4)$$

$$E_j = \Delta E \left(\sum_{i=j+1}^{L/2} c(i) - \sum_{i=-(L/2-1)}^{j-1} c(i) \right), \quad (5)$$

$$E_{sj} = \Delta E(z(j) - 1), \quad (6)$$

$$\Delta E = 2e / (\epsilon\epsilon_0 a), \quad \beta_{jl} = \pm 1 / 2, \quad (7)$$

где U учитывает вклад внешнего электрического поля E , приложенного к системе, E_j является вкладом кулоновского взаимодействия иона

кислорода в ячейке j со всеми заряженными плоскостями, кроме j , и E_{sj} учитывает взаимодействие с ионами в той же плоскости, ϵ_0 – электрическая постоянная, ϵ – диэлектрическая проницаемость среды, L – количество ячеек в системе. Верхний/нижний знак для коэффициента β_{jl} , учитывающего положение седловой точки на поверхности потенциального рельефа между узлами ячеек j и l , берется для ионов кислорода, перепрыгивающих в ближайшую правую/левую ячейку, выбираемую случайным образом, как объясняется ниже.

Алгоритм моделирования. Для моделирования рассматриваемой системы по методу Монте-Карло случайным образом выбирается отрицательно заряженный ион, занимающий ячейку j . Затем случайным образом определяется направление его возможного перехода. Если число заполнения ячейки-приемника k оказывается равным 2, то переход считается невозможным. Тем не менее, попытка этого перехода учитывается. Если число заполнения ячейки-приемника равно 0 или 1, то переход принимается с вероятностью, определяемой соотношением

$$w_{jl} = \exp(-E_{aj} / k_B T). \quad (8)$$

Далее генерируется равномерно распределенное случайное число p_r из диапазона $[0; 1]$, которое сопоставляется с w_{ij} . Если $w_{ij} \geq p_r$, то переход считается произошедшим, если $w_{ij} < p_r$, то переход отклоняется. Повторение описанной процедуры L раз (равному числу частиц) формирует один шаг алгоритма Монте-Карло (МКШ).

При моделировании использовались периодические граничные условия: частица, покидающая систему через правую границу, появляется на ее левой стороне, и наоборот, частица, покидающая систему через левую границу, появляется справа, сохраняя электрическую нейтральность системы и постоянство числа подвижных частиц. Числа ионов, проходящих через левую и правую границы системы, различны из-за приложенного внешнего поля. Для обеспечения хорошей статистики по обеспечению количества ионов, пересекающих границы системы, использовалось достаточно сильное внешнее поле $E = 10^6$ или 10^7 В/м, которое, тем не менее, с микроскопической точки зрения может рассматриваться как слабое.

Время измерялось в шагах алгоритма Монте-Карло (МКШ). Первые $2 \cdot 10^4$ МКШ использовались для установления равновесного или стационарного состояния системы, а по последующим 10^7 или 10^8 МКШ выполнялось усреднение требуемых характеристик.

Результаты моделирования. Межзеренная область моделируется несколькими ячейками с

отличающимися энергиями активации миграции частиц (см. рис. 2). Распределение избыточных чисел заполнения ионов кислорода показано на рис. 3 при пяти межзеренных слоях и потенциальном рельефе с дополнительной энергией активации $E_{gb} = 0,3$ эВ. Начало координат расположено в середине межзеренной области. Распределение концентрации слегка асимметрично из-за приложенного внешнего поля. Как видно из рисунка, с обеих сторон межзеренной области образуется по двойному электрическому слою.

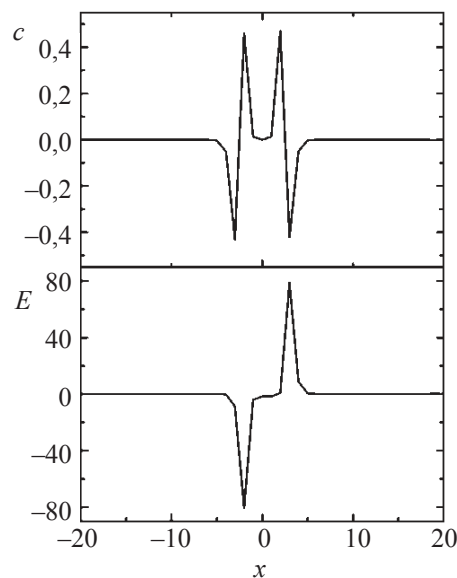


Рис. 3. Распределение концентрации ионов кислорода по отношению к электронейтральному состоянию (верхняя панель) и электрического потенциала (нижняя панель) вблизи межзеренной прослойки шириной 5 параметров укрупненной кристаллической решетки при $E = 10^6$ В/м, $\epsilon = 200$, $T = 1000$ К, $E_{gb} = 0,3$ эВ

Барьер с дополнительной высотой 0,3 эВ при $T = 1000$ К уменьшает вероятность перехода иона более чем в 30 раз, и можно было ожидать значительное увеличение полного электрического сопротивления системы. Однако не наблюдалось существенных изменений чисел частиц, пересекающих границы системы в течение одинакового числа МКШ для систем с и без межзеренной области. Более того, эти числа частиц не зависят от ширины межзеренной области, а также от величины дополнительной высоты барьера.

Чтобы понять такое поведение, было рассчитано распределение локального электрического поля (нижняя панель рис. 3). Обращает на себя внимание большое значение электрического поля в межзеренной области, вызванное структурами двойного слоя, созданных, в свою очередь, межионным кулоновским

взаимодействием. На левой стороне межзеренной области, где концентрация ионов кислорода мала, большое электрическое поле компенсирует дефицит носителей заряда и поддерживает электрический ток, продуцируемый внешним полем в объеме зерен. Так как генерируемое внутреннее поле, обеспечивающее перенос носителей заряда через межзеренную область, является ответом на неоднородности системы, можно говорить об определенной ее самоорганизации, когда большое межзеренное сопротивление маскируется и не оказывает влияния на электрическое сопротивление системы в целом, определяемое его вольтамперной характеристикой.

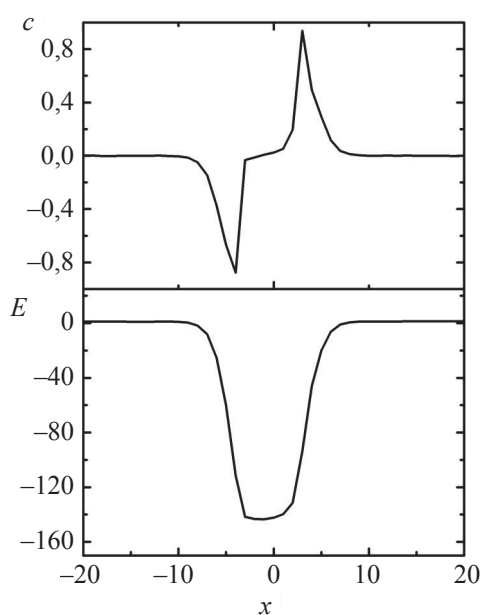


Рис. 4. Распределение концентрации ионов кислорода по отношению к электронейтральному состоянию (верхняя панель) и электрического потенциала (нижняя панель) вблизи межзеренной прослойки шириной 5 параметров укрупненной кристаллической решетки при $E = 10^7$ В/м, $\epsilon = 500$, $T = 1000$ К, $E_{gb} = 0,2$ эВ

Воздействие внешнего электрического поля на распределение заряда в межзеренной области отображается асимметрией распределения. Эта асимметрия мала, так как внешнее поле в 1 В/мкм мало на микроскопическом уровне. При повышенных значениях электрического поля (10 В/мкм) и диэлектрической проницаемости ($\epsilon = 500$), уменьшающей эффективность кулоновского взаимодействия, влияние внешнего поля преобладает, и распределение заряда становится антисимметричным, создающим единственный двойной слой (рис. 4).

Очень большое значение локального электрического поля инициируется по всей межзеренной области, которое обеспечивает эффек-

тивный перенос ионов, доставляемых из объемной части зерна.

При большем значении энергии активации миграции в межзеренной области ($E_{gb} = 2$ эВ) несколько ячеек, примыкающих к левой стороне межзеренной области, становятся почти полностью занятыми ионами кислорода, тогда как на правой стороне несколько ячеек становятся почти полностью вакантными, что создает очень высокое электрическое поле в межзеренной области. Ионы кислорода с левой стороны проталкиваются электрическим полем через межзеренную область и выбрасываются в объем зерна на правой стороне. Таким образом, сопротивление области границ зерен подавляется внутренним электрическим полем, и электрическое сопротивление системы полностью определяется сопротивлением объема зерен.

Заключение. Рассмотрена простая модель легированной разновалентными примесями оксидной керамики, содержащей зерно и межзеренные прослойки, и было выполнено моделирование по кинетическому методу Монте-Карло.

Моделирование выявило появление двойных электрических слоев на границах межзеренных областей. В состоянии равновесия или при слабом внешнем электрическом поле двойные слои появляются на обеих сторонах межзеренной области, а при более сильном поле единственный двойной слой образуется избыточными зарядами противоположных знаков на границах межзеренной области. Эти локальные отклонения от электронейтральности возникают вследствие затрудненного перехода ионов из объема зерен в межзеренную область и кулоновского межзонного взаимодействия. В свою очередь, эти двойные слои производят достаточно сильное электрическое поле, которое проталкивает ионы через межзеренную область и в результате подавляет сопротивление межзеренных областей. Все ионы, которые попадают в область двойных слоев, быстро перемещаются через межзеренную область в направлении внешнего приложенного поля так, что полное сопротивление системы практически полностью определяется сопротивлением объема зерен.

Публикация содержит результаты исследований, выполненных при грантовой поддержке Фонда фундаментальных исследований Беларуси (конкурсный проект № Ф16К-061) и Государственного фонда фундаментальных исследований Украины (конкурсный проект № Ф73/113-2017), а также научной программы Евросоюза HORIZON-2020 (проект AMD-734276-CONIN) и Министерства образования Беларуси.

Литература

1. Solid Oxide Fuel Cells: Materials Properties and Performance / J. Fergus [et al.] // CRC Press, 2016. 298 p.
2. Rechargeable Batteries: Grasping for the Limits of Chemistry / E. J. Berg [et al.] // *Journ. Electrochem. Soc.* 2015. Vol. 162, no. 14. P. A2468–A2475.
3. High-Energy All-Solid-State Lithium Batteries with Ultralong Cycle Life / X. Yao [et al.] // *Nano Lett.* 2016. Vol. 16, no. 11. P. 7148–7154.
4. Modak U., Lusk M. T. Kinetic Monte Carlo simulation of a solid-oxide fuel cell: I. Open-circuit voltage and double layer structure // *Solid State Ionics.* 2005. Vol. 176. P. 2181–2191.
5. Kröger F. A. *The Chemistry of Imperfect Crystals.* Amsterdam: North-Holland, 1964. 450 p.
6. Hahn K., Kärger J., Kukla V. Single-File Diffusion Observation // *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 76. P. 2762–2765.

References

1. Zhang J., Hui R., Wilkinson D., Li X. *Solid Oxide Fuel Cells: Materials Properties and Performance.* CRC Press, 2016. 298 p.
2. Berg E. J., Villevieille C., Streich D., Trabesinger S., Novák P. Rechargeable Batteries: Grasping for the Limits of Chemistry. *Journ. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, no. 14, pp. A2468–A2475.
3. Yao X., Liu D., Wang C., Long P., Peng G., Hu Y., Li H., Chen L., Xu X. High-Energy All-Solid-State Lithium Batteries with Ultralong Cycle Life. *Nano Lett.*, 2016, vol. 16, no. 11, pp. 7148–7154.
4. Modak U., Lusk M. T. Kinetic Monte Carlo simulation of a solid-oxide fuel cell: I. Open-circuit voltage and double layer structure. *Solid State Ionics.*, 2005, vol. 176, pp. 2181–2191.
5. Kröger F. A. *The Chemistry of Imperfect Crystals.* Amsterdam, North-Holland, 1964. 450 p.
6. Hahn K., Kärger J., Kukla V. Single-File Diffusion Observation. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, vol. 76, pp. 2762–2765.

Информация об авторах

Ласовский Руслан Николаевич – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры теоретической механики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: lasovsky@tut.by

Вихренко Вячеслав Степанович – доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры теоретической механики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: vvikhre@mail.ru

Пацаган Тарас Николаевич – кандидат физико-математических наук, докторант отдела теории растворов. Институт физики конденсированных систем НАН Украины (79011, г. Львов, ул. Свенцицкого, 1, Украина). E-mail: tarpa@icmp.lviv.ua

Information about the authors

Lasovsky Ruslan Nikolaevich – PhD (Physics and Mathematics), Assistant Professor, the Department of Theoretical Mechanics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lasovsky@tut.by

Vikhrenko Vyacheslav Stepanovich – DSc (Physics and Mathematics), Professor, Professor, the Department of Theoretical Mechanics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vvikhre@mail.ru

Patsahan Taras Nikolaevich – PhD (Physics and Mathematics), Doctoral candidate, the Department of Theory of Solutions. Institute for Condensed Matter Physics of NAS of Ukraine (1, Svientsitskii str., 79011, Lviv, Ukraine). E-mail: tarpa@icmp.lviv.ua

Поступила 10.03.2017