

УДК 531.19

Р. Н. Ласовский¹, Д. В. Гапанюк¹, Т. Н. Пацаган²

¹Белорусский государственный технологический университет

²Институт физики конденсированных систем НАН Украины (Украина)

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРЕХМЕРНОГО КЕРАМИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРОЛИТА С МЕЖЗЕРЕННОЙ ГРАНИЦЕЙ

Рассмотрена трехмерная модель оксидной керамики, содержащей зерно и межзеренную прослойку, описываемую слоями, характеризующимися дополнительными межузловыми энергетическими барьерами. Выполнено моделирование описанной системы по кинетическому методу Монте-Карло. При этом кулоновская энергия определяется суммированием по методу Эвальда. Моделирование выявило появление двойных электрических слоев на границах межзеренных областей, которые ранее наблюдались в более простой одномерной модели. Определены зависимости числа прошедших через границу частиц, которое пропорционально электрическому току, от температуры и диэлектрической постоянной, имеющих типичный для твердотельных электролитов характер. При этом отмечено, что константа, описывающая быстроту убывания проводимости по мере возрастания диэлектрической постоянной, слабо зависит от температуры.

Ключевые слова: керамический ионный проводник, межзеренная граница, двойной электрический слой, метод Монте-Карло, суммирование Эвальда, электропроводность, плотность распределения заряда.

R. N. Lasovsky¹, D. V. Gapanjuk¹, T. N. Patsahan²

¹Belarusian State Technological University

²Institute for Condensed Matter Physics of NAS of Ukraine (Ukraine)

MODELING OF A THREE-DIMENSIONAL CERAMIC ELECTROLYTE WITH AN INTERGRANULAR BORDER

The three-dimensional model of the oxide ceramics containing a grain and an intergranular boundary is considered. The boundary is described by layers characterized by additional intersite energy barriers. The simulation of the described system using the Monte-Carlo kinetic method was performed. Ewald's summation was used to determine the Coulomb energy. The simulation revealed the appearance of double electric layers at the intergranular boundary. Such regions were previously observed in a simpler one-dimensional model. The dependences of the number of particles passing through the boundary, which is proportional to the electric current, on temperature and dielectric constant are determined. These dependences are typical for solid-state electrolytes. It was noted that the constant describing the rate of decrease of conductivity with increasing dielectric constant weakly depends on temperature.

Key words: ceramic ionic conductor, intergrain boundary, electric double layers, Monte Carlo method, Ewald's summation, electrical conductivity, charge density distribution.

Введение. В области энергетики, связанной с вопросами создания химических источников тока, в настоящее время наблюдается значительный прогресс. Современные электрохимические устройства позволяют осуществлять процессы превращения химической энергии топлива в электроэнергию, ее накопление и преобразование. Они представляют огромный практический интерес для создания автономных систем электропитания в различных отраслях промышленности и бытовой технике.

В настоящее время в электрохимических сис-

темах активно используются жидкие растворы ионных солей или полимерные ионообменные мембраны, что сопряжено с опасностью появления утечек и воспламенения. Переход к электрохимическим элементам с твердотельными электролитами позволит повысить прочность, долговечность, экологичность и безопасность источников энергии, расширить диапазон рабочих температур [1–3].

Модель керамического ионного проводника с межзеренной границей. Компьютерное моделирование реальных трехмерных кулоновских систем обычно выполняется на

относительно небольшом числе частиц в пределах $100 < N < 10\,000$ [4, 5]. Размер системы ограничен скоростью компьютерного выполнения программы. Система занимает весь предоставляемый ей объем. Поэтому если в начале расчета задать координаты частиц системы в некоторой конечной области, то через определенное время они разлетятся на большие расстояния. Для того чтобы моделировать поведение системы при заданных плотности или давлении, необходимо поместить эти частицы в непроницаемый ящик. Поэтому вследствие граничных условий на границах ящика будет накапливаться большая доля ионов, что нежелательно, если целью исследования является установление макроскопических свойств системы.

Проблема поверхностных эффектов может быть преодолена путем реализации периодических граничных условий. Ящик реплицируется в пространстве, чтобы образовать бесконечную решетку. В процессе моделирования, когда ион перемещается в исходном ящике, его периодическое изображение в каждом из соседних ящиков перемещается точно таким же образом. Когда ион покидает центральный ящик, одно из его изображений будет входить в ящик через противоположную грань. На границе центрального ящика нет стенок. Он образует удобную систему отсчета для измерения координат N ионов. Плотность частиц в центральном ящике (и, следовательно, во всей системе) сохраняется. Когда нет необходимости рассматривать бесконечное число реплик системы, полезно представить основной блок моделирования (в двумерном случае) в виде поверхности трехмерного тора.

Рассматривается трехмерная решеточная модель керамического ионного проводника размером $L_x \times L_y \times L_z$ (при моделировании принималось $40 \times 20 \times 20$, узлы образуют простую кубическую решетку) со средней решеточной концентрацией ионов $\rho = 0,0375$. Ионы выполняют термоактивированные прыжки в ближайшие вакантные узлы.

Ионная проводимость поликристаллической керамики обычно намного ниже ионной проводимости монокристалла из-за наличия межзеренных границ. Они блокируют непрерывные области миграции ионов, что приводит к значительному сопротивлению. Для воспроизводства эффекта повышенного сопротивления межзеренной границы будем моделировать ее слоем из четырех плоскостей, перпендикулярных оси x , характеризующихся дополнительными межузловыми энергетическими барьерами (рис. 1).

Для моделирования системы случайным образом выбирается ион, находящийся в узле j . Направление его возможного перехода определяется случайным образом в один из ближай-

ших свободных узлов. Интенсивности перескоков ионов пропорциональны величине

$$w_{jl} = \exp \frac{-(U + E_a + \Delta U_{\text{Coul}})}{k_B T}, \quad (1)$$

где U – член, учитывающий внешнее поле;

$$E_a = E_g + E_{gb}, \quad (2)$$

здесь E_g – потенциальный барьер между узлами решетки в объеме зерна; E_{gb} – дополнительный потенциальный барьер между узлами решетки в межзеренной зоне (рис. 1); k_B – постоянная Больцмана; T – температура.

Моделировалась одна траектория. Первые 10 Монте-Карло шагов (МКШ) отводились на установление стационарного состояния, последующее усреднение производилось по 5000 МКШ.

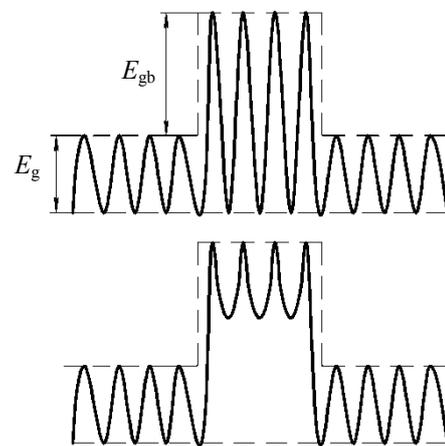


Рис. 1. Модели энергетических барьеров

Разница между кулоновской энергией до и после прыжка определяется выражением:

$$\Delta U_{\text{Coul}} = U_{\text{Coul}}^{\text{end}} - U_{\text{Coul}}^{\text{start}}. \quad (3)$$

Вклад кулоновских взаимодействий в изменение высоты потенциального барьера можно записать в виде

$$U_{\text{Coul}} = \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{i=1}^N \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|}, \quad (4)$$

где q_i – заряд i -го иона; \mathbf{r}_{ij} – расстояние между частицами, расположенными в базовом ящике моделирования в узлах i и j ; $\mathbf{n} = (L_x\gamma_x, L_y\gamma_y, L_z\gamma_z)$ – вектор трансляции; $\gamma_x, \gamma_y, \gamma_z$ – целые числа, штрих при сумме показывает, что сумма берется по всем периодическим изображениям ящика и по всем частицам j , кроме $j = i$ в центральном ящике, т. е. если $\mathbf{n} = 0$. Имеется в виду, что частица i взаимодействует со всеми своими периодическими изображениями, но не сама с собой. Множитель $1/2$ учитывает тот факт, что по предположению максимум энергии межузлового

барьера находится посередине между узлами и разность энергий кулоновского взаимодействия линейно зависит от расстояния между точками, в которых она вычисляется.

Уравнение (4) не может быть использовано для вычисления электростатической энергии при моделировании, так как оно содержит условно сходящуюся сумму ввиду медленного убывания потенциала кулоновского взаимодействия с расстоянием. Для преодоления возникающих трудностей обычно используется метод Эвальда [6, 7], в котором потенциальная энергия содержит сумму в реальном пространстве плюс сумму в обратном пространстве (дополнительно учитываемые самовзаимодействие и поверхностный вклад взаимно сокращаются при вычислении разности энергий, входящей в выражение (3)):

$$U_{Coul} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left(\sum_{|n|=0}^{\infty} q_i q_j \frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{r}_{ij}|)}{|\mathbf{r}_{ij}|} + \frac{1}{\pi V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} q_i q_j \frac{4\pi^2}{\alpha^2} \exp\left(-\frac{k^2}{\alpha^2}\right) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \right), \quad (5)$$

где α – параметр Эвальда; \mathbf{r}_{ij} – радиус-вектор частицы j относительно частицы i ; $V = L_x L_y L_z$ – объем системы; $\mathbf{k} = 2\pi(\gamma'_x / L_x, \gamma'_y / L_y, \gamma'_z / L_z)$ – вектор обратной решетки; $\gamma'_x, \gamma'_y, \gamma'_z$ – целые числа.

На практике, как правило, α принимают порядка $5/L$, ограничиваются расстояниями до $L/2$ в прямом пространстве и 100–200 волновыми векторами при суммировании в \mathbf{k} -пространстве [6].

Результаты моделирования. На рис. 2 показано распределение концентрации заряженных частиц в окрестности межзеренной границы.

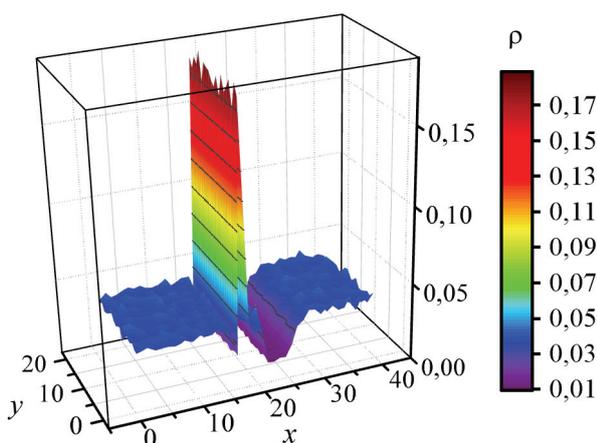


Рис. 2. Распределение концентрации заряженных частиц в окрестности межзеренной границы, моделируемой слоем из четырех плоскостей, характеризующимся дополнительным энергетическим барьером 0,15 эВ при глубине потенциальных ям в объеме кристалла 0,05 эВ при наличии внешнего поля $U = 3,4 \cdot 10^7$ В/м, $T = 300$ К, $\epsilon = 20$, $a = 0,737$ нм

Структура распределения более четко прослеживается на усредненном по всей системе профиле распределения концентрации заряженных частиц (рис. 3).

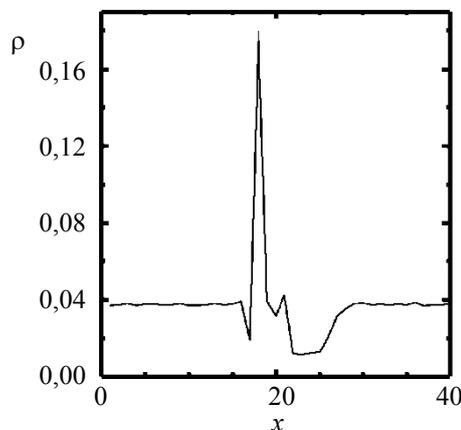


Рис. 3. Усредненный по системе профиль концентрации заряженных частиц

Из рисунков видно, что в окрестности межзеренной границы появляются два двойных электрических слоя, которые ранее наблюдались в более простой одномерной модели [8].

На рис. 4 и 5 показаны зависимости числа прошедших через границу I частиц, которое пропорционально электрическому току, от температуры и диэлектрической постоянной ϵ .

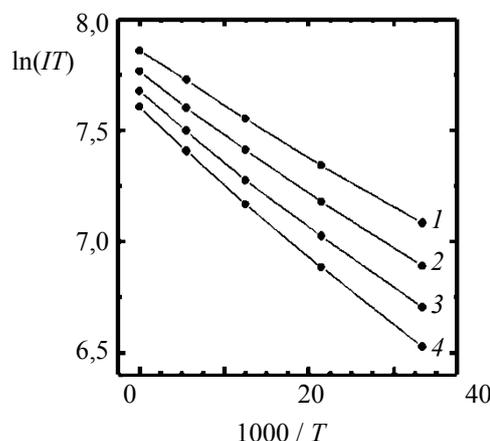


Рис. 4. Температурная зависимость электрического тока:
 $1 - \epsilon = 20$; $2 - \epsilon = 40$; $3 - \epsilon = 60$; $4 - \epsilon = 80$

Как и следовало ожидать, температурная зависимость носит аррениусовский характер, а зависимость тока от диэлектрической постоянной практически экспоненциальна, и ее можно описать выражением

$$I = I_0 + I_1 \exp\left(-\frac{\epsilon}{\epsilon_1}\right), \quad (6)$$

где I_0 , I_1 – некоторые постоянные, а постоянная ε_1 описывает быстроту убывания проводимости по мере возрастания диэлектрической постоянной.

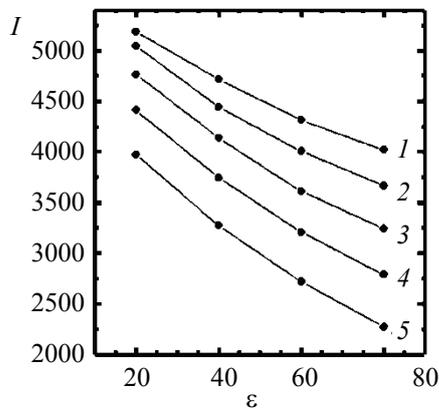


Рис. 5. Зависимость электрического тока от диэлектрической постоянной:
 1 – $T = 500$ К; 2 – $T = 450$ К; 3 – $T = 400$ К;
 4 – $T = 350$ К; 5 – $T = 300$ К

Эта величина слабо зависит от температуры и изменяется в пределах 80–90.

Заключение. Рассмотрена трехмерная модель оксидной керамики, содержащей зерно и

межзеренную прослойку, описываемую слоями, характеризующимися дополнительными межузловыми энергетическими барьерами.

Выполнено моделирование описанной системы по кинетическому методу Монте-Карло. При этом кулоновская энергия определяется суммированием по методу Эвальда.

Моделирование выявило появление двойных электрических слоев на границах межзеренных областей, которые ранее наблюдались в более простой одномерной модели. Определены зависимости числа прошедших через границу частиц, которое пропорционально электрическому току, от температуры и диэлектрической постоянной.

Показано, что температурная зависимость носит аррениусовский характер. Это позволяет определить энергию активации.

Также отмечено, что константа, описывающая быстроту убывания проводимости по мере возрастания диэлектрической постоянной, слабо зависит от температуры.

Публикация содержит результаты исследований, выполненных при грантовой поддержке научной программы Евросоюза HORIZON-2020 (проект AMD-734276-CONIN) и Министерства образования Республики Беларусь.

Литература

1. Solid Oxide Fuel Cells: Materials Properties and Performance / J. Zhang [et al.] // CRC Press, 2016. 298 p.
2. 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.
3. Rechargeable Batteries: Grasping for the Limits of Chemistry / E. J. Berg [et al.] // Journ. Electrochem. Soc. 2015. Vol. 162, no. 14. P. A2468–A2475.
4. Ласовский Р. Н., Бокун Г. С., Вихренко В. С. Диаграммное приближение для неравновесных и неоднородных состояний решеточных систем // Труды БГТУ. 2010. № 6: Физ.-мат. науки и информатика. С. 59–62.
5. Bokun G. S., Lasovsky R. N., Vikhrenko V. S. Nanostructurization caused by first order phase transitions in systems with hopping dynamics // Solid State Ionics. 2013. Vol. 251. P. 51–54.
6. Allen M. P., Tildesley D. J. Computer simulation of liquids. New York: Clarendon Press, 1989. 385 p.
7. Frenkel D., Smit B. Understanding Molecular Simulation. San Diego: Academic Press, 2002. 638 p.
8. Unusual properties of a model of an intergrain boundary in solid oxide ceramic electrolytes / G. S. Bokun [et al.] // Solid State Ionics. 2017. Vol. 302. P. 25–29.

References

1. Zhang J., Hui R., Wilkinson D., Li X. Solid Oxide Fuel Cells: Materials Properties and Performance. CRC Press, 2016. 298 p.
2. 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.
3. 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.
4. Lasovsky R. N., Bokun G. S., Vikhrenko V. S. Diagram approximation for nonequilibrium and inhomogeneous states of lattice systems. Trudy BGTU [Proceedings of BSTU], 2010, no. 6: Physics and Mathematics. Informatics, pp. 59–62 (In Russian).
5. Bokun G. S., Lasovsky R. N., Vikhrenko V. S. Nanostructurization caused by first order phase transitions in systems with hopping dynamics. Solid State Ionics, 2013, vol. 251, pp. 51–54.

6. Allen M. P., Tildesley D. J. Computer simulation of liquids. New York, Clarendon Press, 1989. 385 p.
7. Frenkel D., Smit B. Understanding Molecular Simulation. San Diego, Academic Press, 2002. 638 p.
8. Bokun G. S., Groda Y. G., Lasovsky R. N., Vikhrenko V. S. Unusual properties of a model of an intergrain boundary in solid oxide ceramic electrolytes. *Solid State Ionics*, 2017, vol. 302, pp. 25–29.

Информация об авторах

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

Гапанюк Дмитрий Владимирович – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры механики и конструирования. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: gapdm@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 Mechanics and Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lasovsky@tut.by

Gapanjuk Dmitry Vladimirovich – PhD (Physics and Mathematics), Assistant Professor, the Department of Mechanics and Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gapdm@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, Svetsitskiy str., 79011, Lviv, Ukraine). E-mail: tarpa@icmp.lviv.ua

Поступила 20.11.2018