

## РЕФЕРАТ

Отчет 64 с., 1 ч., 42 рис., 121 источн.

### ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩАЯ КЕРАМИКА, АЛГОРИТМ МОНТЕ-КАРЛО, КУЛОНОВСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ, РЕШЕТОЧНАЯ СИСТЕМА, НЕОДНОРОДНАЯ СИСТЕМА, СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ, ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ, ДИФФУЗИЯ, МЕЖЗЕРЕННАЯ ГРАНИЦА

Объектом исследования служат различные типы ионных системы, обеспечивающих эффективный перенос массы и заряда.

Целью исследования является разработка аналитических и численных методов корректного учета эффектов экранирования дальнедействующих кулоновских взаимодействий, существенно сказывающихся на распределении зарядов и электрических потенциалов в твердых телах при наличии подсистем мобильных ионов. Исследование влияния экранирования зарядов на распределение заряда и электрического потенциала на электроемкостные и электротранспортные характеристики керамических электролитов.

В процессе работы использовались методы равновесной и неравновесной статистической механики, компьютерного моделирования.

При выполнении работы получены следующие результаты:

Разработана процедура статистико-механического описания твердотельной системы, взаимодействие частиц в которой описывается как коротко- так и дальнедействующим потенциалами;

Показано, что в таких системах при определенных в работе условиях корни характеристического уравнения становятся комплексными, что порождает осциллирующее затухание для отклонения концентрации подвижных ионов от ее значения в объеме;

Рассмотрена трехмерная модель твердотельного электролита со слабым геометрией, содержащей зерно и межзеренную прослойку, описываемую слоями, характеризующимися дополнительными межузловыми энергетическими барьерами или сегрегированными неподвижными частицами. Отмечено увеличение слоя с пониженной концентрацией вблизи положительно заряженной стенки с увеличением заряда на ней. Показано, что наличие межзеренной границы практически не влияет на распределение концентрации вблизи стенок и наоборот;

Показано, что температурная зависимость числа прошедших через границу частиц носит аррениусовский характер, что позволяет определить энергию активации;

Рассмотрены треугольные решеточные модели для формирования рисунка твердыми частицами с мягкой оболочкой на границах раздела с целью определения эффектов толщины и структуры оболочки.

С помощью моделирования по методу Монте-Карло определены изомеры химического потенциала, сжимаемость и удельная теплоемкость.

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в электрохимических системах 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 может обеспечить повышение прочности, долговечности, экологичности и безопасности источников энергии, расширить диапазон рабочих температур [1–6].

Твердые электролиты являются предметом интенсивной научной деятельности ввиду широких перспектив их промышленного применения, таких как аккумуляторные батареи [7, 8], топливные элементы [9, 10], суперконденсаторы [11], устройства памяти [12] и т.д. Во многих случаях твердые электролиты представляют собой керамику или поликристаллиты, что требует разработки различных методов их получения и экспериментальных исследований. Теоретические исследования таких материалов также сталкиваются с серьезными осложнениями из-за важной роли межзеренных границ и приэлектродных областей.

Наиболее надежные подходы основываются на моделировании методом Монте-Карло или молекулярной динамики в сочетании с квантовой теорией функционала плотности для расчета силовых полей [13–16]. Однако эти подходы требуют больших вычислительных ресурсов и страдают от неопределенностей, возникающих из-за используемых приближений. Дополнительные трудности обусловлены неоднородностями, вызванными зернистой структурой материалов и дальнедействующими кулоновскими взаимодействиями между ионами, что требует учета систем с очень большим числом частиц. Таким образом, упрощенные модели твердых электролитов часто используются для понимания важных особенностей этих сложных материалов.

Поляризационные эффекты на электродах, возмущение заряда и распределение электрического потенциала вблизи межзеренных границ сильно влияют на электрофизические характеристики устройств, где твердый электролит является важным составляющим элементом. Уже давно стало понятно, что особенности распределения пространственного заряда вокруг этих неоднородностей являются определяющими для кинетики таких систем [17–19]. Модель межзеренного заряда [20, 21], основанная на допущениях о разбавленных дефектах на континуальном уровне и без изменения объемных характеристик электролита вплоть до границы раздела, дала возможность объяснить распределение заряда вблизи границы двух фаз.

Модель пространственного заряда (МПЗ) была применена для исследования межзеренных явлений, и было показано, что увеличение сопротивления границы зерна происходит от истощения плотности заряда в области границы зерна [18, 22, 23], что, в свою очередь, обусловлено фиксированными зарядами в ядре границы зерна. Конкретные применения МПЗ основаны на предположениях о распределении фиксированных зарядов в ядре границы зерен и в объеме зерен, что должно быть обосновано для исследуемых мате-

риалов [3, 6, 24–28]. В целом, распределение заряда вокруг пространственных неоднородностей в ионных системах может приводить к сильным внутренним электрическим полям, стимулирующим передачу заряда через них [29].

Процессы переноса заряда в твердых электролитах часто описываются уравнениями переноса для континуальных моделей [30–32]. На этой основе была предложена линейная диффузионная модель для сопротивления границ зерен и использована для расчета вольт-амперных характеристик блокирующих границ зерен в некоторых кислородно-ионных и протонных проводниках [33–35]. Модель воспроизводит наблюдаемую экспериментально зависимость тока от напряжения и дает значительно меньшую высоту межзеренного энергетического барьера по сравнению с результатами обычной МПЗ.

Концентрация подвижных зарядов в твердых электролитах обычно достаточно высока, что необходимо для накопления энергии и других применений, поэтому в рассматриваемых материалах характерная длина Дебая имеет порядок шага решетки. В этих условиях дискретная кристаллическая структура может влиять на физико-химические характеристики и процессы в материалах. Решеточные модели микроскопичны по своему происхождению и подходят для описания этих дискретных особенностей [36–44]. Они дают возможность рассматривать системы за пределами допущений моделей континуума и учитывать широкий спектр межчастичных взаимодействий, а также прогнозировать корреляционные эффекты с использованием статистической механики. Показано, что зависимость дифференциальной емкости от напряжения, полученная в приближении среднего поля при учете взаимодействий между ближайшими ионами ближе к экспериментальным данным [45, 46]. Важность ближних взаимодействий в решеточной модели ионных систем была продемонстрирована в [47], где изучалось влияние конкуренции между дальним кулоновским и ближним дисперсионным взаимодействием на фазовые переходы. Недавно были использованы короткодействующие дисперсионные (или вандерваальсовы) взаимодействия для объяснения некоторых экспериментально наблюдаемых особенностей электрической емкости двойного слоя в смесях ионной жидкости и растворителя [48]. Что касается твердых электролитов, решеточные модели позволяют описывать их структурные неоднородности [49].

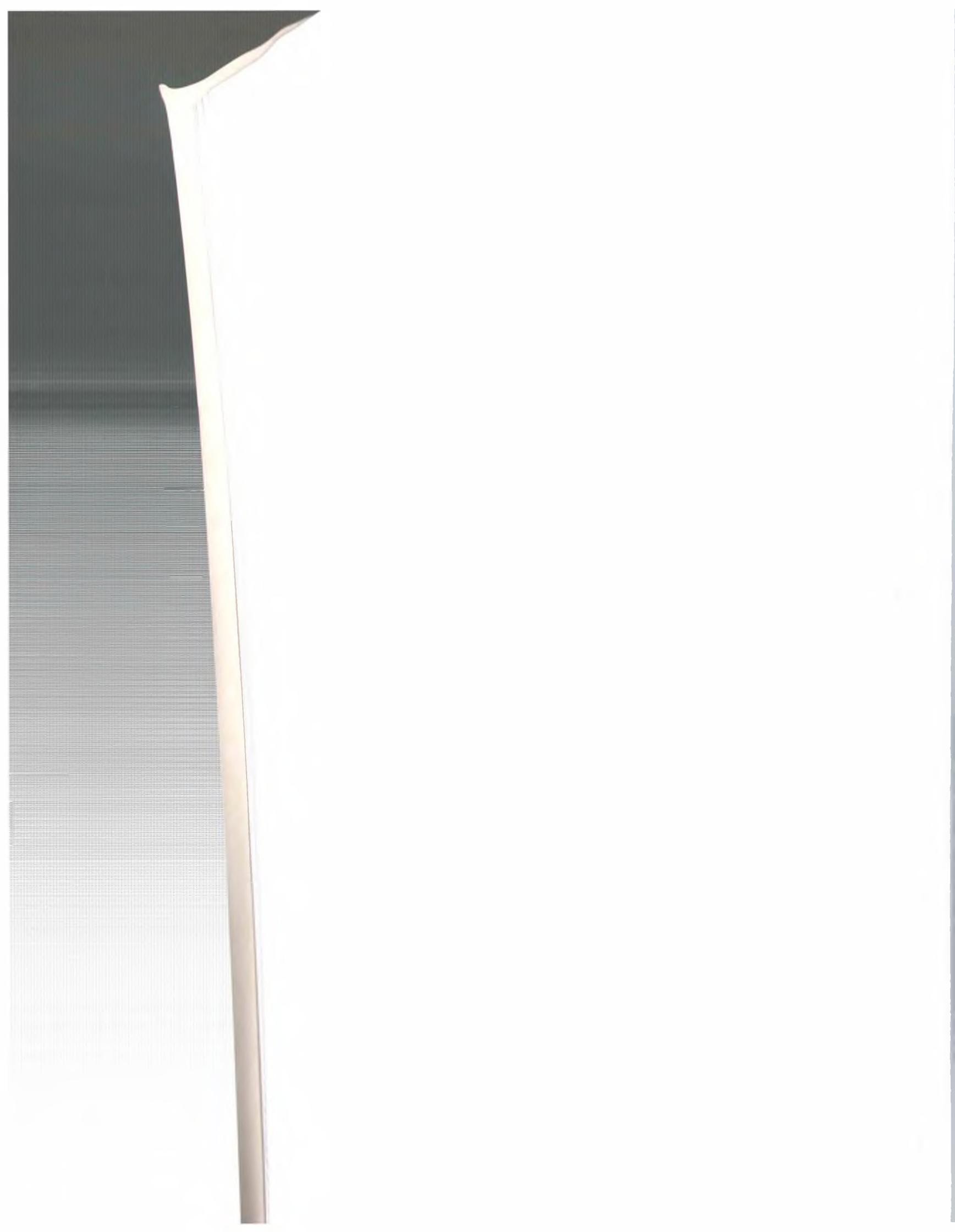
В настоящей работе исследуется влияние притяжения на малых расстояниях между подвижными ионами на распределение заряда и электрического потенциала вблизи заряженных плоскостей или межзеренных границ, моделируемых изменениями энергетического ландшафта система-подложка. Короткодействующие взаимодействия могут возникать из потенциалов различной природы, например, притяжение или отталкивание Ван-дер-Ваальса, деформационные взаимодействия, электростатическое взаимодействие – отталкивание между ионами одного и того же знака. Таким образом, ближнее притягивающее взаимодействие, противоположное электростатическому, может оказывать достаточно сильное влияние на электрические характеристики си-



стемы. Наряду с этим учитываются межчастичные корреляции с помощью приближенных корреляционных функций.

Твердотельный электролит рассматривается как система, состоящая из катионов, перемещающихся по объему твердого тела, и анионов, подвижностью которых из-за их больших размеров по сравнению с размерами катионов можно пренебречь. Соответственно в однородном случае имеет место локальная компенсация заряда. Под действием внешнего электрического поля катионы создают в приэлектродной области неоднородное перераспределение подвижных зарядов и электрического поля изучаемое в работе. Модель применяется для статистико-механического описания высокотемпературных ионных проводников и источников тока. Для получения функционала свободной энергии подсистемы подвижных зарядов в зависимости от распределения их плотности использована схема кластерного разложения по перенормированным майеровским функциям. В качестве базисного использован гамильтониан системы, состоящей из электрических зарядов, движущихся в поле одночастичных ячеечных потенциалов средних сил. Бинарная функция базисной системы на основании результатов метода коллективных переменных выражена через экранированный потенциал и потенциалы средних сил. Вычислена внутренняя энергия системы с учетом близко- и дальнего действия. По последней с помощью соотношений Гиббса-Дюгема найден функционал свободной энергии, из условия экстремальности которого найдено распределение плотности числа подвижных частиц и электрического потенциала в приграничной области электролита. Потенциалы средних сил найдены в результате решения системы интегральных уравнений в решеточном приближении с учетом близко- и дальнего действия. Переход от коррелятивной функции к корреляционной позволил выделить коррелированную и некоррелированную части электрического потенциала. Рассматривается случай учета линейных вкладов по отклонению концентрации от однородного распределения. При расчетах учитывается вклад корреляции между частицами первых трех координационных сфер, что порождает случай притяжения первых, отталкивания вторых и третьих соседей. Описание осуществляется с помощью линейного дифференциального уравнения четвертого порядка с комплексными значениями корней характеристического уравнения. В работе выполнен анализ результатов аналитического решения.

Также в работе исследованы треугольные решеточные модели для формирования рисунка твердыми частицами с мягкой оболочкой на границах раздела с целью определения эффектов толщины и структуры оболочки. В модели I рассмотрены частицы с твердыми ядрами, покрытыми оболочками из сшитых полимерных цепей. В модели II такая внутренняя оболочка покрыта гораздо более мягкой внешней оболочкой. В обоих моделях жесткие ядра могут занимать узлы треугольной решетки, и предполагается отталкивание ближайших соседей, возникающее из-за перекрывающихся оболочек. Капиллярная сила представлена притяжением вторых или пятых соседей и одновременным отталкиванием вторых и притяжением пятых соседей в мо-



дели I, II и III соответственно. Основные состояния с фиксированным химическим потенциалом  $\mu$  или с фиксированной концентрацией занятых узлов  $c$  хорошо изучены. С помощью моделирования по методу Монте-Карло при  $T > 0$  определены изотермы  $\mu(c)$ , сжимаемость и удельная теплоемкость. Показано, что в модели II появляются 6 упорядоченных периодических структур в дополнение к 4 фазам, найденным в модели I. Эти дополнительные фазы, однако, стабильны только на линиях сосуществования фаз на диаграмме  $(\mu, T)$ , которая в остальном выглядит как диаграмма для модели I. В каноническом ансамбле эти 6 фаз и границы раздела между ними появляются в модели II для больших интервалов  $c$ , и количество возможных узоров, образуемых частицами, намного больше чем в модели I. Рассчитано линейное натяжение для разных границ раздела и обнаружено, что благоприятная ориентация границ соответствует его наиболее гладкой форме в обеих моделях.