

УДК 548.55:[548.4:544.032.52]

*Д-р физ.-мат. наук Р.В. Вовк,  
канд. техн. наук В.Ю. Гресь,  
канд. физ.-мат. наук З.Ф. Назыров*

## **ОПТИМИЗАЦИЯ ДИФФУЗИИ КИСЛОРОДА В КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ ДЛЯ ТВЕРДОТОПЛИВНЫХ ОКСИДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

**Постановка проблемы.** Недавние исследования показали, что серия Радлстона-Поппера ( $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ) и слоистые перовскиты  $LnBaCo_2O_{5+\delta}$  ( $Ln$ -редкоземельный катион) являются многообещающими материалами в качестве катодов для твердопливных оксидных элементов в области

промежуточных температур. В целях их экономичности необходимо максимизировать диффузию кислорода.

**Анализ последних исследований и публикаций.** Технология получения твердопливных оксидных элементов (ТТОЭ) характеризуется высокой эффективностью преобразования энергии и

низкими выбросами парниковых газов (по сравнению с другими, более традиционными высокоэнергетичными методами [1-8]). Основная часть исследований направлена на поиск путей снижения рабочей температуры ТТООЭ до промежуточного диапазона температур (500-700 °С) [1]. Использование такого температурного диапазона позволит улучшить экономичность ТТООЭ, однако при этом необходимо сохранить их производительность. Для решения данной проблемы нужно улучшить каталитическую активность катодных материалов, поскольку это может стать значительным источником электрических потерь при более низких температурах [2, 3]. Основные факторы, влияющие на производительность катода – высокая электропроводность, скорость поверхностного обмена и коэффициент диффузии кислорода [4, 5]. Создание новых катодных материалов велось на основе перовскитоподобных соединений, таких как первые члены серии Радлстона-Поппера (РП), т. е.  $A_2BO_4$  и слоистые перовскиты  $LnBaCo_2O_{5+\delta}$  [6-8].

Молекулярно-динамическое (МД) моделирование позволяет вычислить энергетические параметры диффузии (т.е. энергию активации и коэффициент диффузии ионов), а также разработать механизм диффузии сложных систем, которые трудно исследовать экспериментально.

**Цель статьи.** Определение путей максимизации диффузии кислорода в катодных материалах  $A_2BO_4$  и  $LnBaCo_2O_{5+\delta}$  путем изменения стехиометрии кислорода, состава материалов и катионного разупорядочения.

**Методика эксперимента.** Классическое МД моделирование использовалось в Борновском описании ионной кристаллической решетки [9]. Ионы взаимодействуют посредством короткодействующих параметрических парных потенциалов, а дальнедействующие

кулоновские взаимодействия суммируются методом Эвальда [10]. Ближние взаимодействия описывались параметрическими потенциалами Букингема [10], которые были установлены ранее сравнением с экспериментальными данными. Для всех вычислений использовался пакет моделирования DL POLY [11]. В качестве исходной конфигурации для  $GdBaCo_2O_{5+\delta}$  мы использовали суперячейки  $8 \times 8 \times 4$  для высокотемпературной фазы, содержащей примерно 5000 ионов. Частичная занятость кислородных позиций рассчитывалась взятием случайной выборки соответствующего размера, содержащей частично занятые кислородные позиции в каждом слое. Для описания механизма диффузии кислорода стехиометрии с  $\delta = 0.5$  исследовались в широком диапазоне температур ( $T = 800-1400$  К). Начальные вычисления были проведены для 10000 временных интервалов на атомах, находящихся в баростате, что допускало изменение параметров ячейки в каждом из этих интервалов. Затем следующие 10000 временных интервалов были проанализированы при постоянном объеме, чтобы ячейка могла прийти в состояние равновесия в новом объеме. После этого конечного моделирования сбор данных перезапускался и длился 10 пс, чтобы убедиться в адекватности статистической выборки. Температура и давление корректировались с помощью термостата Нос-Хувера [12].

**Результаты и обсуждение.** МД моделирование прояснило картину диффузии кислорода в РП материалах  $La_2NiO_{4+\delta}$ ,  $Pr_2NiO_{4+\delta}$  и  $La_2CoO_{4+\delta}$ . Было рассчитано, что кислород переносится за счет междоузельного механизма с высокой анизотропией в a-b плоскости (см. рис. 1) [8]. Это соответствует недавним ToF-SIMS результатам [13] по переносу кислорода в  $La_2NiO_{4+\delta}$  с энергией активации 0.54 эВ, которые хорошо согласуются с МД результатами (0.51 эВ [8]). Энергия активации кислорода в  $Pr_2NiO_{4+\delta}$  для

различных гиперстехиометрий была вычислена в работе [14]. Эти результаты также хорошо согласовывались с экспериментальной работой Боэма и др. [6] (таблица). В МД работе [14] было получено, что активационная энергия миграции кислорода сильно зависит от степени гиперстехиометрии в диапазоне от

0.49 эВ (при  $\delta = 0.025$ ) до 0.64 эВ (при  $\delta = 0.20$ ). Коэффициент диффузии кислорода  $D$  при температуре  $T$  может быть описан формулой  $D = D_0 \exp(-E_m/k_B T)$ . Она связывает  $D$  с концентрацией междоузлий  $O_i$  и энергетическим барьером миграции  $E_m$ . Здесь  $f$  - корреляционный фактор,  $k_B$  - постоянная Больцмана.

Таблица

Энергия активации самодиффузии кислорода в  $A_2BO_{4+\delta}$

Материал	$E_a$ , эВ	Методология	Примечание
$La_2CoO_{4+\delta}$	0.12	Эксперимент	
$La_2CoO_{4+\delta}$	0.73-0.80	ДФТ	Междоузельный механизм
$La_2CoO_{4+\delta}$	0.31	МД	Междоузельный механизм
$Pr_2NiO_{4+\delta}$	0.49-0.64	МД	Междоузельный механизм
$Pr_2NiO_{4+\delta}$	0.6	Эксперимент	Междоузельный механизм
$La_2NiO_{4+\delta}$	0.51	МД	Междоузельный механизм
$La_2NiO_{4+\delta}$	0.54	Эксперимент	Поликристалл, ТОФ-СИМС

Увеличение  $O_i$  приведет к резкому увеличению коэффициента диффузии и это неудивительно, поскольку именно междоузлия являются промежуточным звеном в процессе диффузии кислорода для этих материалов. При достаточно высокой  $O_i$  (здесь  $\delta \sim 0.02$ ) коэффициент диффузии уменьшается, что происходит вследствие повышения эффективного барьера мигра-

ции за счет увеличения энергии формирования кислородных междоузлий (при наличии уже существующих соседних междоузлий). Это приводит к увеличению жесткости решетки, поскольку подрешетка  $NiO_6$  закреплена цепочкой дополнительных кислородных междоузлий и затрудняет отклонение октаэдра  $NiO_6$ , обеспечивающее диффузию ионов кислорода (рис. 1).

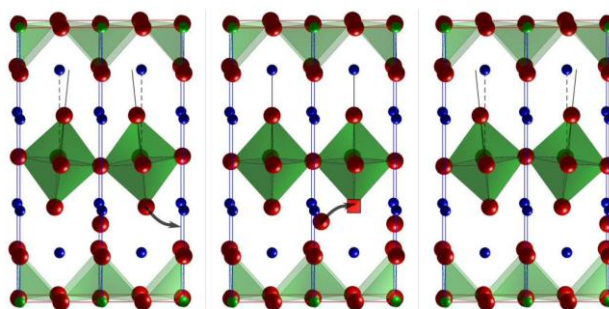


Рис. 1. Характеристические моментальные снимки кислородного междоузельного диффузионного механизма, спрогнозированного МД-вычислениями для диффузии  $Pr_2NiO_{4+\delta}$

Мы проверили данный факт, проведя статическое и атомное моделирование в сочетании с методом подталкивающей упругой ленты для  $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$  и других перспективных РП соединений (рис. 2). На рис. 2 показаны результаты расчета механизма междоузлий для одиночного кислородного междоузлия при различных конфигурациях тетрагональной элементарной ячейки. В этих слоистых соединениях дефект-дефектные взаимодействия являются значительными, что

происходит в результате как кулоновского отталкивания между кислородными междоузлиями, так и взаимодействия полей напряжений вокруг дефектов. На рис. 2 показано, что энергетический барьер миграции кислорода довольно сильно зависит от концентрации кислородных междоузлий. Для более высоких  $\text{O}_i$  (меньшая ячейка,  $1 \times 1 \times 1$ , на рис. 2) энергия миграции примерно в два раза выше, чем в больших ячейках ( $6 \times 6 \times 2$ , на рис. 2).

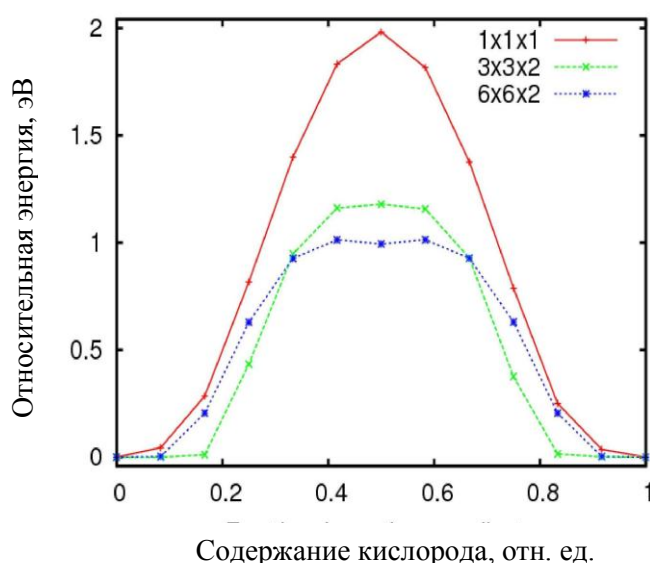


Рис. 2. Относительные энергии изображений, полученных методом подталкивающей упругой ленты, отражающие вариацию рассчитанного переходного барьера для одиночного кислородного междоузлия как функция размера суперячейки

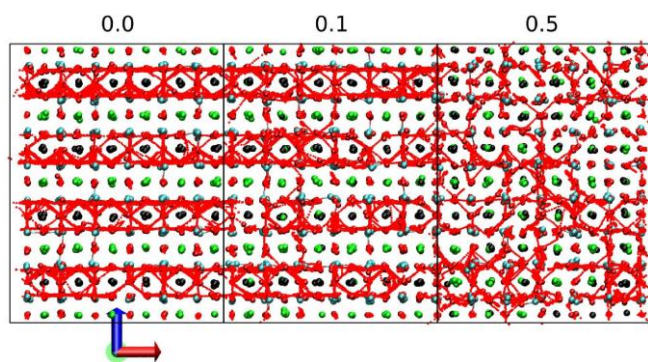
В упорядоченном  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  энергия активации согласно расчетам составляла около 0.5 эВ (для  $T=800-1400$  К). Это очень хорошо согласуется со значением 0.6 эВ, полученным с помощью методики изотопического обмена в температурном диапазоне от 600 до 1000 К. Стоит отметить, что высокотемпературная фаза тетрагонального  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  обладает сильно анизотропной диффузией кислорода в а-b плоскости. Согласно экспериментальным результатам [8] этому способствуют кислородные вакансии.

В  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  существует беспорядок между катионами Gd и Ba, который количественно описывается

формулой  $F = [\text{GdBa}] / ([\text{GdBa}] + [\text{GdGd}])$ , определяющей вероятность нахождения иона Gd на месте Ba. Здесь  $M_N$  показывает концентрацию M ионов на N-местах. Случаю полного разупорядочения соответствует  $F=0.5$ , т. е. вероятность того, что положение занято ионом Gd или Ba, равна 50 %. Соответственно для полностью упорядоченного случая  $F=0$ .

На рис. 3 схематически показано влияние катионного беспорядка на механизм диффузии кислорода в  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  для упорядоченного ( $F=0$ ) и неупорядоченного ( $F=0,1;\dots,0,5$ ) случаев. Это свидетельствует о том, что формирование катионного беспорядка

приводит к миграции вдоль оси  $c$  и, следовательно, снижению анизотропии диффузии кислорода в  $GdBaCo_2O_{5+\delta}$ . Интересно, что для  $F=0,5$  коэффициент диффузии уменьшается и диффузионный механизм является практически изотропным. Это может показаться неочевидным, поскольку следовало ожидать, что порядок в кислородной подрешетке будет соответствовать порядку в катионной подрешетке, т. к. они связаны в составе одного оксида. В свою очередь, это означает, что катионная подрешетка упорядоченных оксидов будет обладать ограниченной диффузией кислорода. Интересно, что ранее это изучалось в работе [15] и было рассчитано, что существуют оксиды с катионным порядком



и анионным беспорядком, обладающие высокой степенью диффузии кислорода. Дело в том, что в разупорядоченных оксидах поглощение дефектов может снизить измеряемый коэффициент диффузии. В недавней работе Сеймора и др. по статическому атомному моделированию [16] было вычислено, что существует значительный захват дефектов между кислородными вакансиями и Ba, расположенным на местах Ln (где Ln – редкоземельный элемент) в  $LnBaCo_2O_{5+\delta}$  двойных перовскитах. Это, в свою очередь, может снизить коэффициент диффузии. Поскольку уровень катионных беспорядков важен, условия эксперимента, такие как подготовка образца и температурный режим, могут использоваться для регулирования анизотропии материала.

Рис. 3. Влияние беспорядка в подрешетке Gd/Ba на механизм диффузии кислорода в  $GdBaCo_2O_{5.5}$ . Для отсутствия разупорядочения в Gd/Ba подрешетке (т. е.  $F = 0.0$ ) диффузия анизотропная и происходит в плоскости  $ab$ , в то время как для случая разупорядочения (т. е. от  $F = 0.1$  к  $F = 0.5$ ) диффузия становится более изотропной

При выборе материалов для ТТОО также должны быть рассмотрены и другие вопросы. Авторы работы [6] предложили использовать промежуточные редкоземельные катионы, такие как самарий, чтобы избежать снижения коэффициента теплового расширения, которое может быть связано с катионами редкоземельных элементов меньших размеров. Замена бария на стронций в  $GdBaCo_2O_{5+\delta}$  приводит к образованию  $GdBa_{1-x}Sr_xCo_2O_{5+\delta}$ , в котором наблюдается повышенное содержание кислорода [7]. Такие замещения также могут повлиять на диффузионные свойства и в настоящее время этот вопрос изучается.

**Выводы.** В заключение отметим, что моделирование атомного масштаба может быть полезным для оптимизации и разработки катодных материалов для ТТОО. В РП серии состав сильно влияет на диффузию кислорода, наименьшая энергия активации диффузии присуща  $La_2CoO_{4+\delta}$ . В этих материалах увеличение гиперстехиометрии кислорода (т. е. количества кислородных междоузлий, обуславливающих диффузию) также влияет на энергетику транспорта кислорода. Этот эффект, однако, быстро ослабевает по мере увеличения гиперстехиометрии. В  $GdBaCo_2O_{5+\delta}$  и связанных с ним

соединениях катионный беспорядок является критически важным не только для энергии диффузии, но и для ее механизма. Чем более разупорядочен материал, тем более изотропным становится транспорт кислорода. В качестве критерия моделирования нам необходим упорядоченный  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  для оптимизации диффузии кислорода. Второй критерий для всех рассмотренных

материалов состоит в том, что нам нужно растить кристаллы в плоскости a-b для оптимизации диффузии кислорода. В настоящее время исследования по количественному описанию влияния катионных беспорядков на коэффициент диффузии в  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  и для дальнейшего уточнения энергии самодиффузии кислорода в  $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$  продолжаются.

### Список литературы

1. B.C.H. Steele, A. Heinzl, Nature 414 (2001) 345.
2. J. Fleig, Ann. Rev. Mater. Res. 33 (2003) 361.
3. Z. Shao, S.M. Haile, J. Ahn, P.D. Ronney, Nature 435 (2005) 3676.
4. S.B. Adler, J.A. Lane, B.C.H. Steele, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 3554.
5. S.B. Adler, Solid State Ionics 111 (1998) 125.
6. E. Boehm, J.M. Bassat, P. Dordor, Solid State Ionics 176 (2005) 2717.
7. M. Burriel, G. Garcia, J. Santiso, J. Mater. Chem. 18 (2008) 416.
8. A. Chroneos, D. Parfitt, J.A. Kilner, J. Mater. Chem. 20 (2010) 266.
9. M. Born, J.E. Mayer, Z. Phys. 75 (1932) 1.
10. P.P. Ewald, Ann. Phys. 64 (1921) 253.
11. W. Smith, T.R. Forester, J. Mol. Graphics 14 (1996) 136.
12. S. Nos, J. Chem. Phys. 81 (1984) 511.
13. R. Sayers, R.A. De Souza, J.A. Kilner, Solid State Ionics 181 (2010) 386.
14. D. Parfitt, A. Chroneos, J.A. Kilner, Phys. Chem. Chem. Phys. 12 (2010) 6834.
15. T. Norby, J. Mater. Chem. 11 (2001) 11.
16. I. Seymour, A. Chroneos, J.A. Kilner, R.W. Grimes unpublished results.

**Ключевые слова:**  $\text{LnBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ ; молекулярная динамика, миграция кислорода, анизотропия.

### Аннотации

Недавні дослідження показали, що серія Радлстона-Поппера ( $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ ) і слоїсті перовськіти  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  (Ln – рідкоземельний катіон) є багатообіцяльними матеріалами як катода для твердопаливних оксидних елементів в області середніх температур. З метою їх економічності необхідно максимізувати дифузію кисню. У даній роботі ми пропонуємо шляхи оптимізації дифузії кисню шляхом модифікації кисневої стехеометрії, складу катодного матеріалу і катіонного розупорядкування.

Недавние исследования показали, что серия Радлстона-Поппера ( $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ ) и слоистые перовскиты  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  (Ln – редкоземельный катион) являются многообещающими материалами в качестве катодов для твердопаливних оксидных элементов в области промежуточных температур. В целях их экономичности необходимо максимизировать диффузию кислорода. В данной работе мы предлагаем пути оптимизации

диффузии кислорода путем модификации кислородной стехиометрии, состава катодного материала и катионного разупорядочения.

Recent investigations have revealed that the Ruddlesden-Popper series ( $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ) and the layered perovskite  $LnBaCo_2O_{5+\delta}$  ( $Ln$  - rare-earth cations) are promising as cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. For these to be economical the oxygen diffusion must be maximized. In the present investigation we propose strategies for optimizing oxygen diffusion in these materials by modifying the oxygen stoichiometry, the composition and cation disorder.