

Modelowanie struktury krystalicznej i dynamiki jonów w przewodnikach jonów tlenu

Wojciech Wróbel
Marcin Kryński

Pracownia Krystalicznych Przewodników Superjonowych Zakład Joniki Ciała Stałego

Anna Borowska-Centkowska, dr inż.
Józef R. Dygas, prof. nzw. dr hab. inż.,
Franciszek Krok, prof. zw. dr hab.
Marcin Małys, dr inż.
Wojciech Wróbel, dr inż.
Marcin Kryński, mgr inż.
Maciej Wójcik, mgr inż.



Wydział Inżynierii Materiałowej, PW

Piotr Śpiewak, dr inż.
Jan Wróbel, dr inż.

Queen Mary University of London

Isaac Abrahams, dr

University of Oslo

Chris Mohn, dr

- ▶ **Cel prowadzonych badań**
 - ❑ po co nam przewodniki jonów tlenu?
 - ❑ jakie przewodniki jonów tlenu?
- ▶ **Co wiemy o strukturze przewodników jonowych?**
- ▶ **Jakie metody modelowania stosowane?**
 - ❑ metoda RMC analizy danych dyfrakcyjnych (tysiące komórek elementarnych)
uśredniony, statyczny model; dane eksperymentalne
 - ❑ modelowanie *ab-initio* (dziesiątki atomów)
nieuśredniony, dynamika ; obliczenia kwantowo-mechaniczne
- ▶ **Podsumowanie**

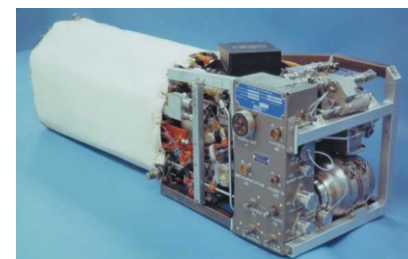
CIAŁA STAŁE

Urządzenia elektrochemiczne

- baterie litowo-jonowe
- ogniwa paliwowe
- czujniki ciśnień parcyjnych gazów
- superkondensatory
- ...

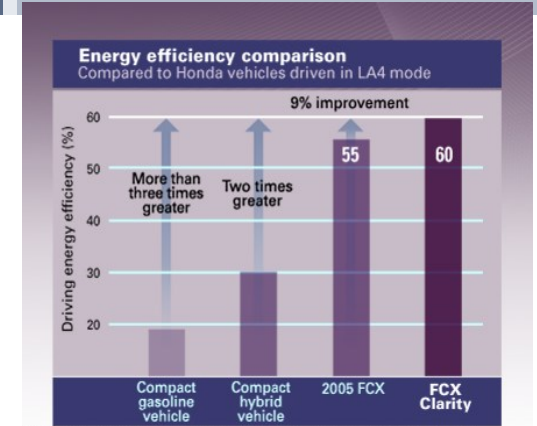
Wytwarzanie
Magazynowanie
Przetwarzanie

ENERGII



Ogniwa paliwowe

- przekształcają bezpośrednio energię chemiczną paliwa w energię elektryczną i ciepło
- nie wymagają ładowania
- ciche i bez spalin - porównując z silnikami spalinowymi
- wysoka sprawność; wykorzystując dodatkowo ciepło z ogniwa np. do ogrzewania mieszkań, całkowita sprawność może sięgać 85%
- drogie katalizatory reakcji chemicznych (np. platyna, rutył, nikiel)
- paliwo



Honda FCX Clarity

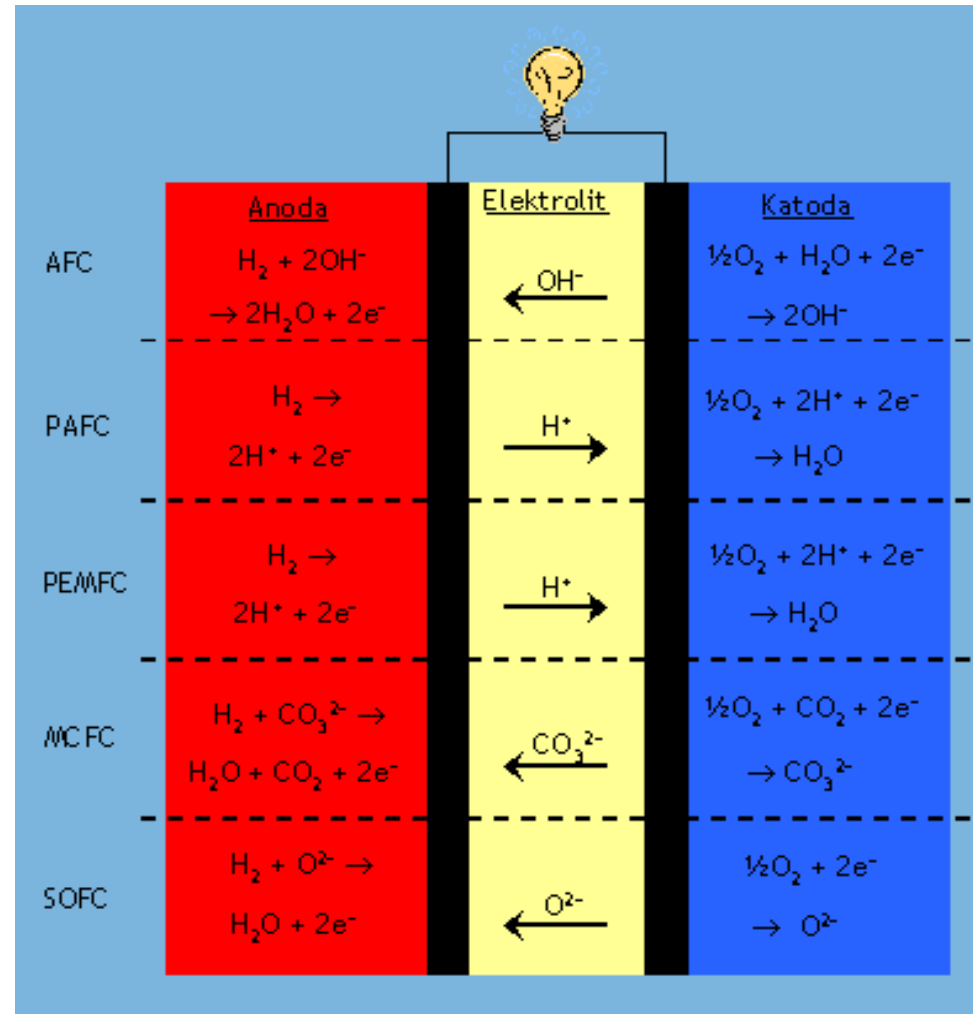


Toyota Mirai

ELEKTROLIT
ciało stałe
transport tylko jonowy

Rodzaje ogniw paliwowych

AFC	Alakline Fuel Cells ~ 100-250 °C
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cells ~ 150-250 °C
PEMFC	Polymer Electrolyte Membrane (Proton Exchange Membrane) Fuel Cells ~ 70-110 °C
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cells ~ 500-700 °C
SOFC	Solid Oxide Fuel Cells ~ 700-1000 °C





**Mogą pracować
właściwie z każdym
paliwem od wodoru
przez gazy kopalne
do węgla**

**Wysoka temperatura
pracy**

HT SOFC

elektrolit

katoda

anoda

interkonektor

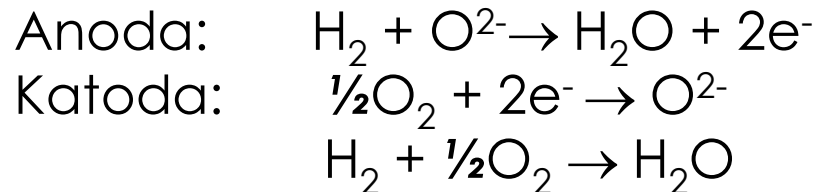
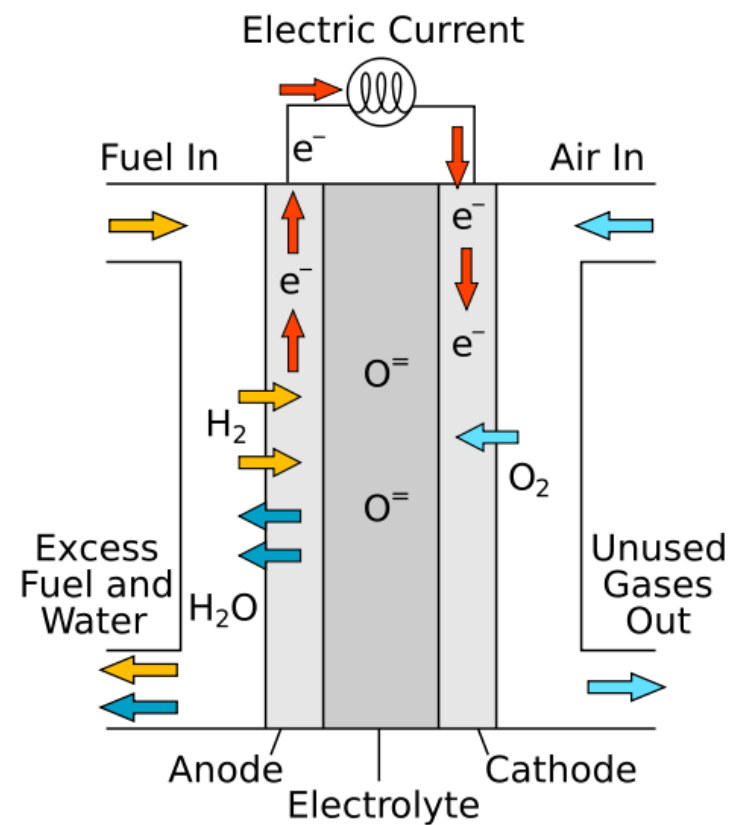
(~1000°C)

Zr(Y)O₂ (YSZ)

La(Sr)MnO₃ (LSM)

Ni - YSZ

La(Sr)CrO₃



IT SOFC (500 – 700°C)

1) Oparte na elektrolicie YSZ : cienka warstwa YSZ

(np. $15\mu\text{m} \rightarrow 0.15 \Omega \text{ cm}^2$ w 700°C)

2) Oparte na alternatywnych elektrolitach:

a) $\text{Ce}(\text{Gd})\text{O}_2 - (\text{CGO})$

problemy: redukcja ($\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$) $\rightarrow$ przewodnictwo elektronowe
dopasowanie (np. anoda Ni – CGO)

b) $\text{La}(\text{Sr})\text{Ga}(\text{Mg})\text{O}_3 - (\text{LSGM})$

problemy: trudności z uzyskaniem związku monofazowego

c) przewodniki jonowe oparte na Bi_2O_3

problemy: redukcja przy niskim p_{O_2}

Obniżenie temperatury pracy

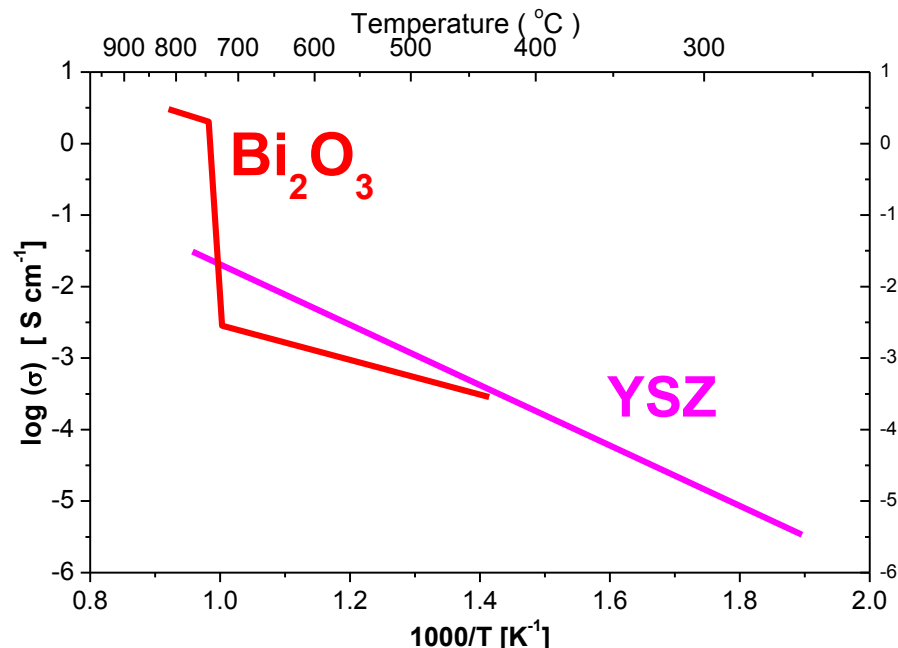
- Tańszy interkonektor
- Wolniejsze tempo degradacji
- Szybszy start
- Wyższa wydajność

- Wysoka przewodność jonów tlenu (znaczenie aplikacyjne)
- Modelowy układ do badania wpływu domieszkowania na właściwości fizyczne otrzymanych związków.

Zachowana struktura krystaliczna

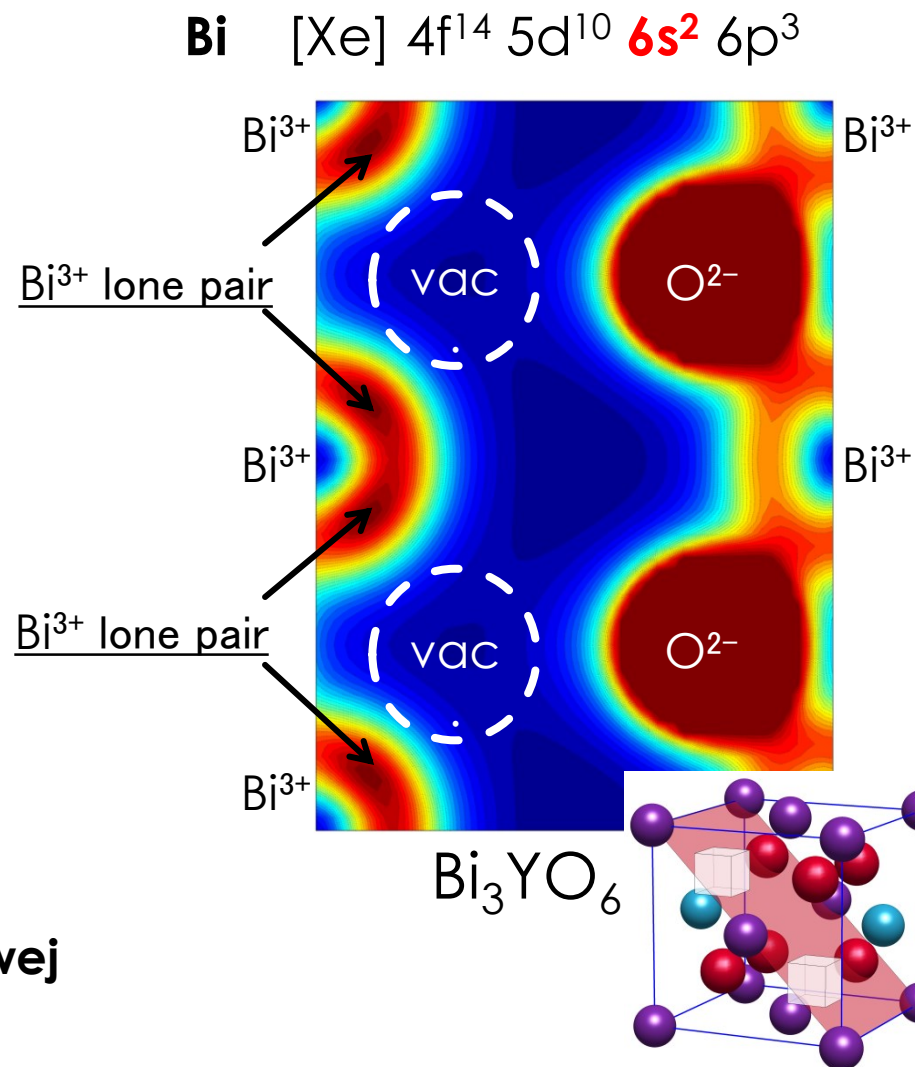
- ❑ Różnorodne kationy domieszki (wartościowość, promień jonowy, polaryzowalność, preferowane otoczenie tlenowe)
- ❑ Szeroki zakres podstawień (koncentracja domieszki)

Tlenek bizmutu Bi_2O_3

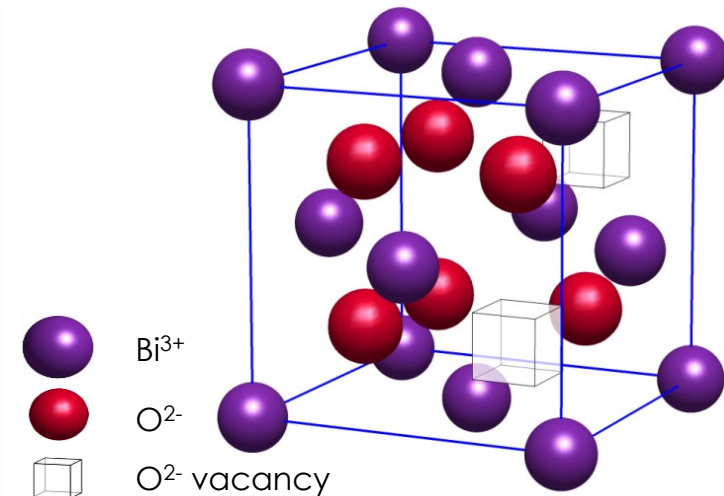
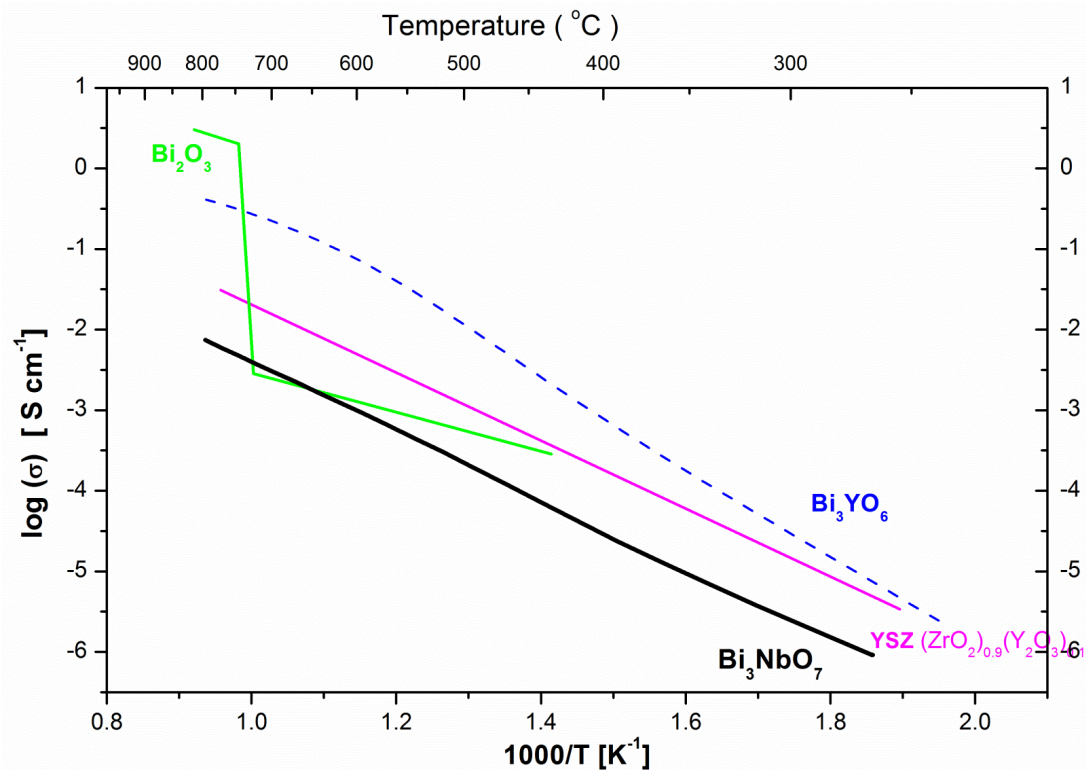


Wysoka przewodność fazy $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$

- polaryzowalność bizmutu
- duża koncentracja luk tlenowych
- duży nieporządek w podsieci tlenowej



Domieszkowanie Bi_2O_3



Wysoka przewodność fazy $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$

- polaryzowalność bizmutu
- duża koncentracja luk tlenowych
- duży nieporządek w podsieci tlenowej

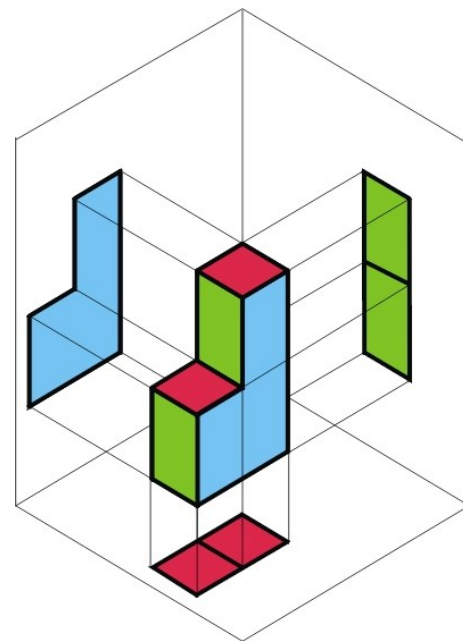
Próby zachowania wysokoprzewodzącej fazy $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ do niższych temperatur

Poznać i wyjaśnić przyczyny wysokiego przewodnictwa

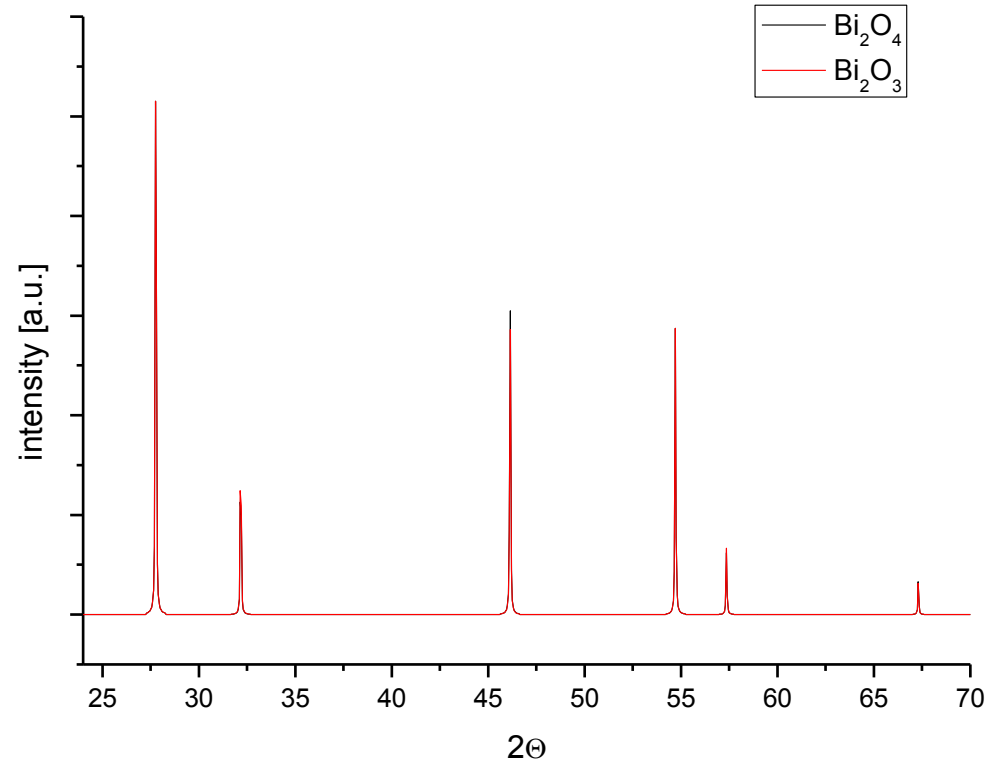
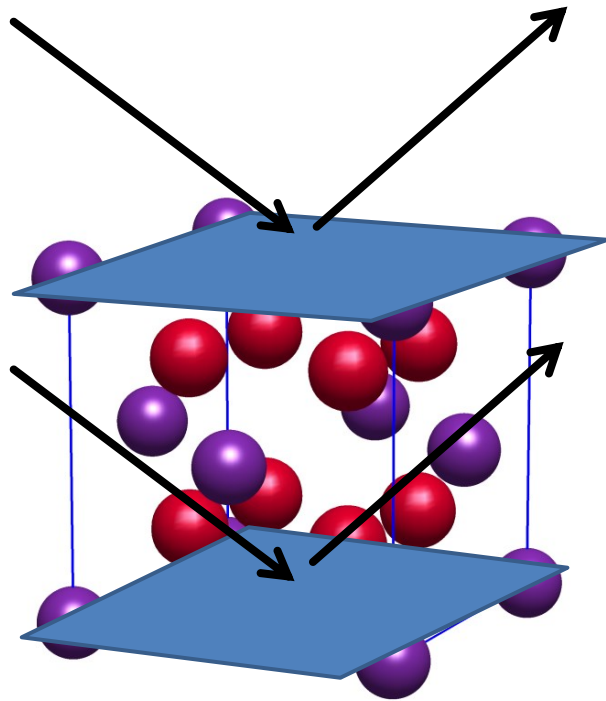
- Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego
- Dyfrakcja neutronów
- Pomiar elektryczny
- Analiza termiczna
- Spektroskopia Ramanowska
- XPS
- SEM, AFM
- ...

Komplementarność

Modelowanie komputerowe

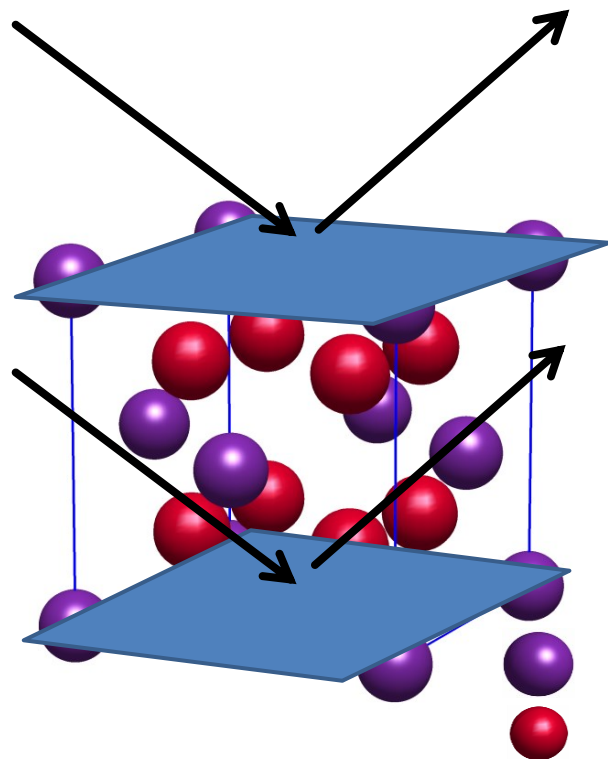


Metody dyfrakcyjne

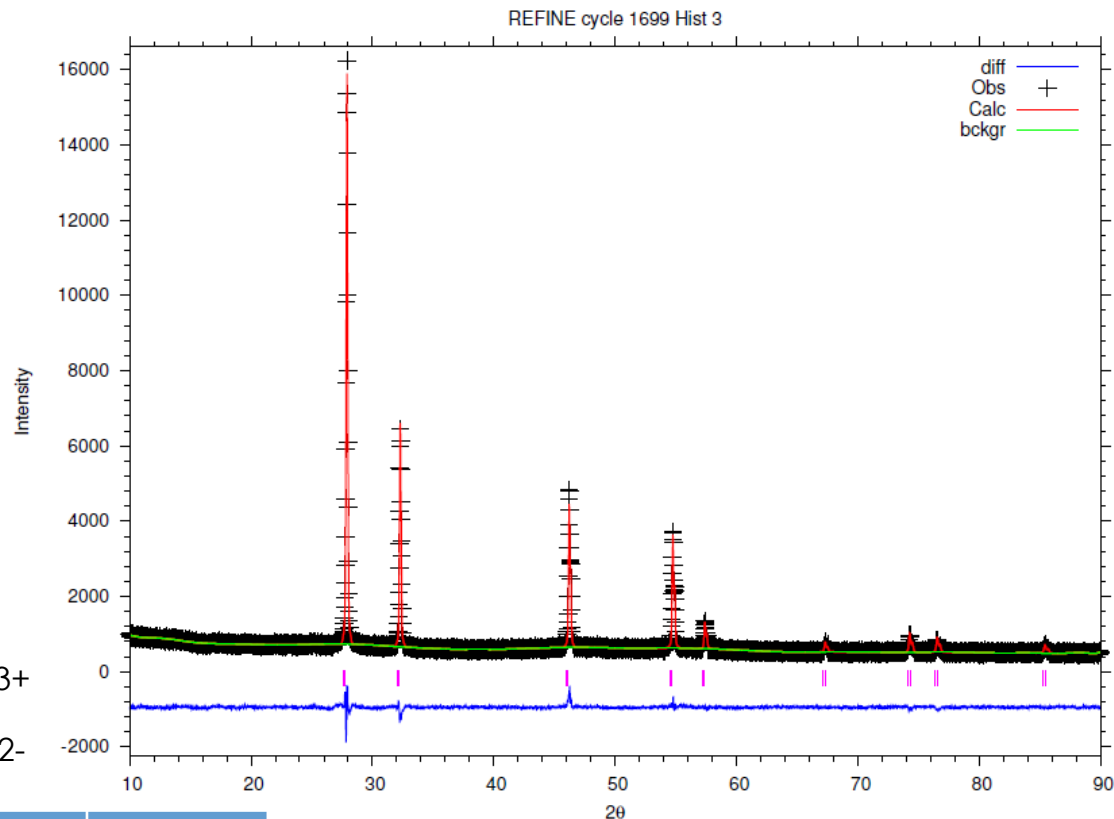


$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta$$

Analiza Rietvelda



Bi^{3+}
 O^{2-}



atom	x	y	z	frac.
Bi (4a)	0.000	0.000	0.000	0.750
Y (4a)	0.000	0.000	0.000	0.250
O1 (8c)	0.250	0.250	0.250	0.133
O2 (32f)	0.301	0.301	0.301	0.078
O3 (48i)	0.500	0.185	0.185	0.010

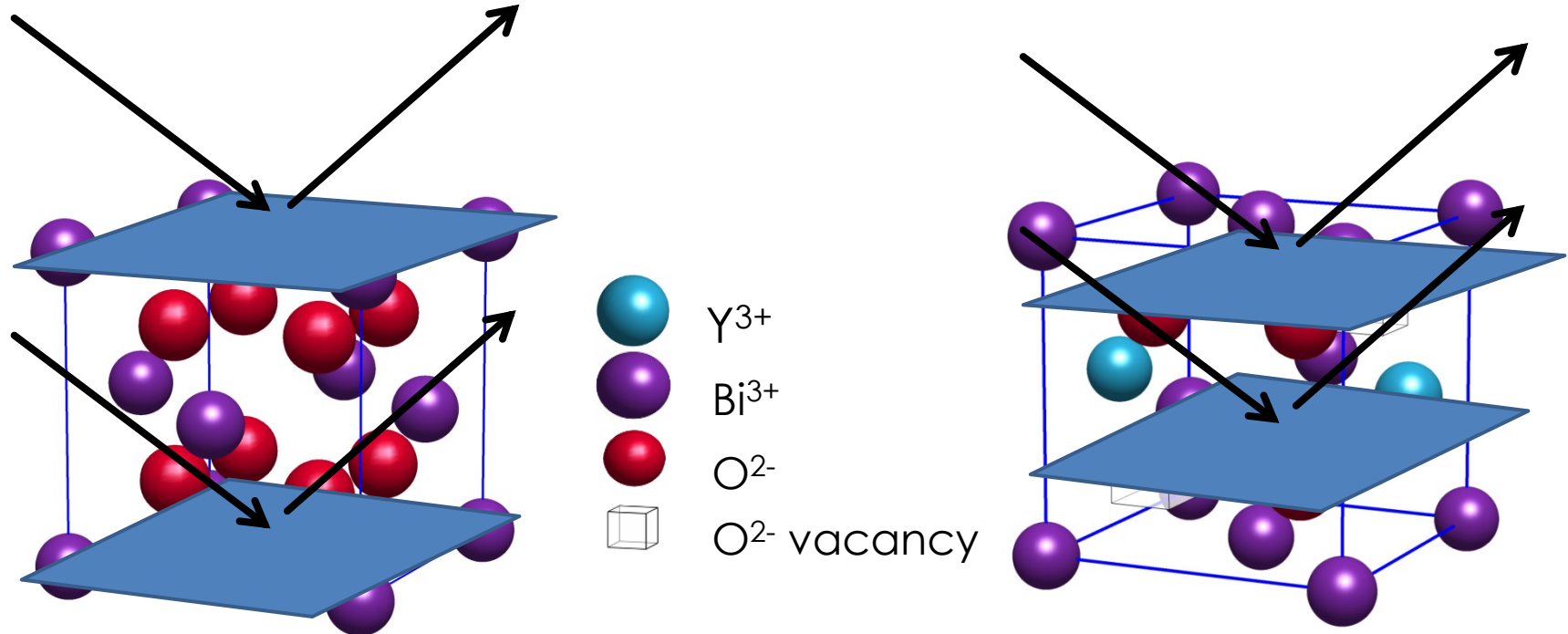
Grupa symetrii

Fm-3m

Stała sieci

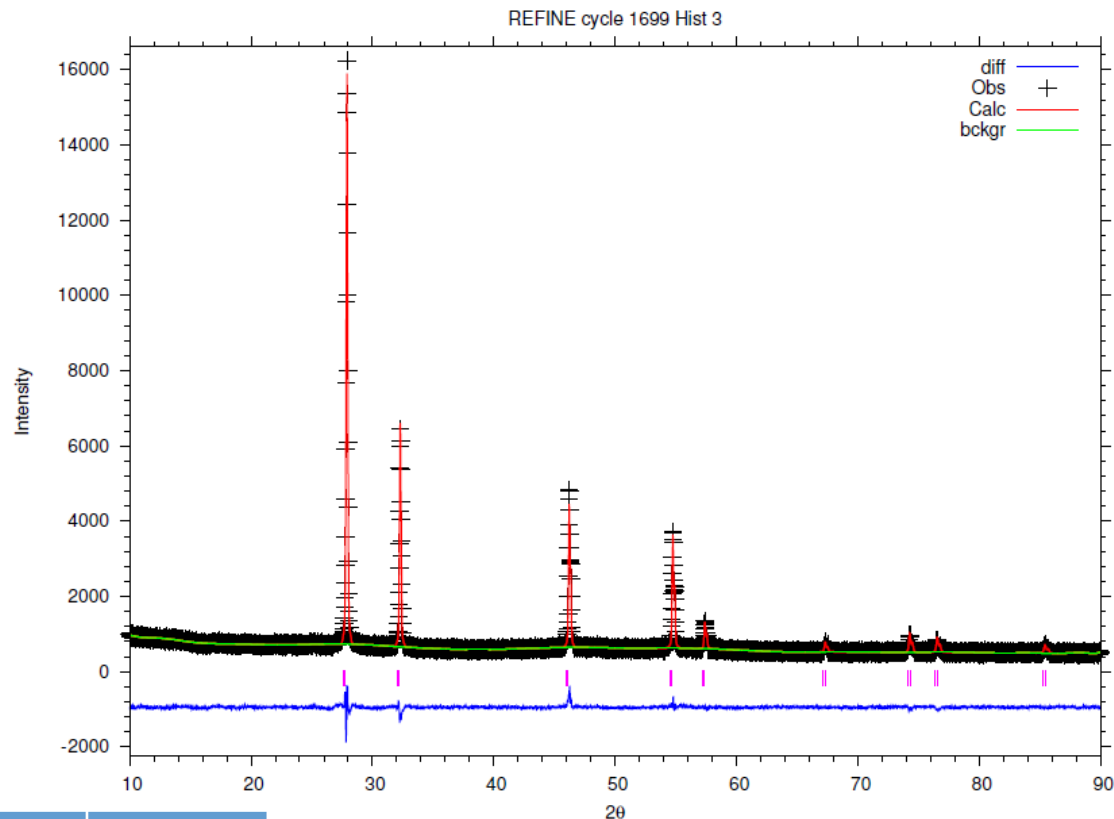
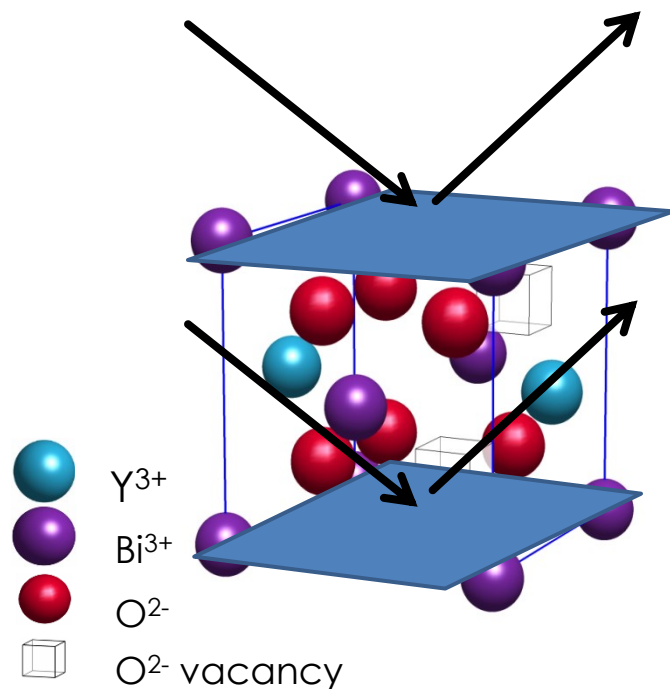
5.568998

Metody dyfrakcyjne



- Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (atomy tlenu prawie nie widoczne)
- Dyfrakcja neutronów
- Na dyfraktogramy mają wpływ:
 - ☐ Defekty struktury
 - ☐ Temperatura
 - ☐ Atomy domieszki

Analiza Rietvelda



atom	x	y	z	frac.
Bi (4a)	0.000	0.000	0.000	0.750
Y (4a)	0.000	0.000	0.000	0.250
O1 (8c)	0.250	0.250	0.250	0.133
O2 (32f)	0.301	0.301	0.301	0.078
O3 (48i)	0.500	0.185	0.185	0.010

Grupa symetrii

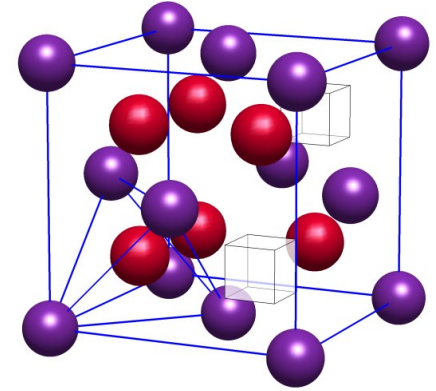
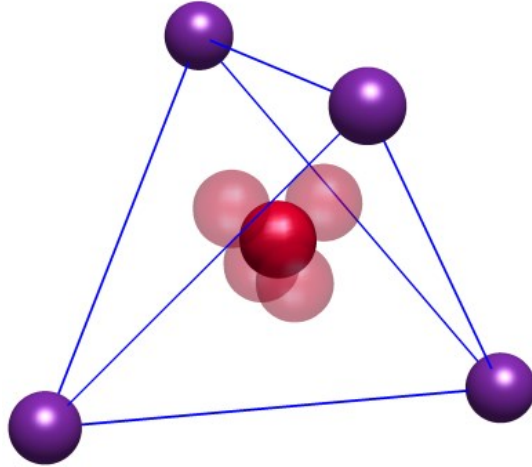
Fm-3m

Stała sieci

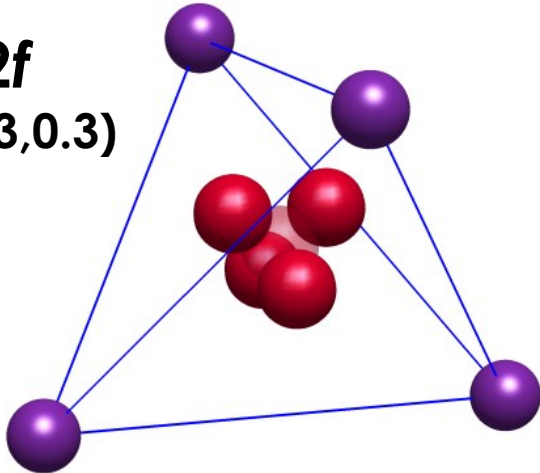
5.568998

Model podsieci tlenowej

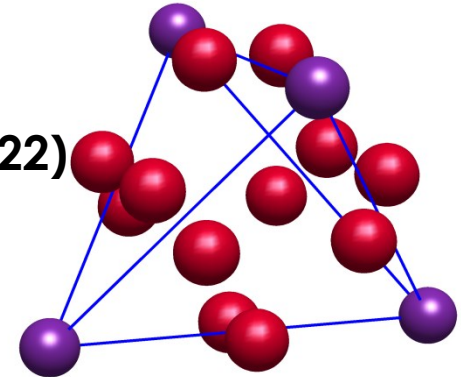
8c
(0.25,0.25,0.25)

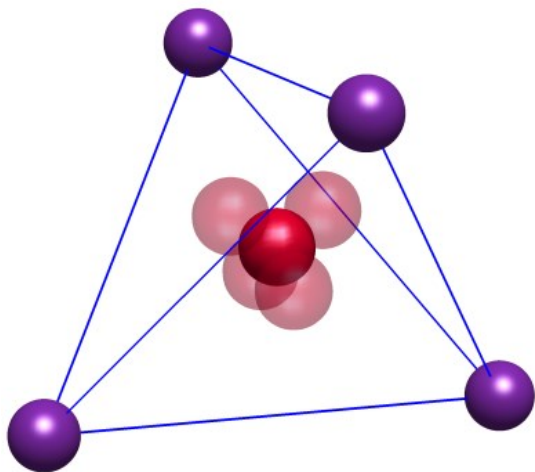


32f
(0.3,0.3,0.3)



48i
(0.5, 0.22,0.22)





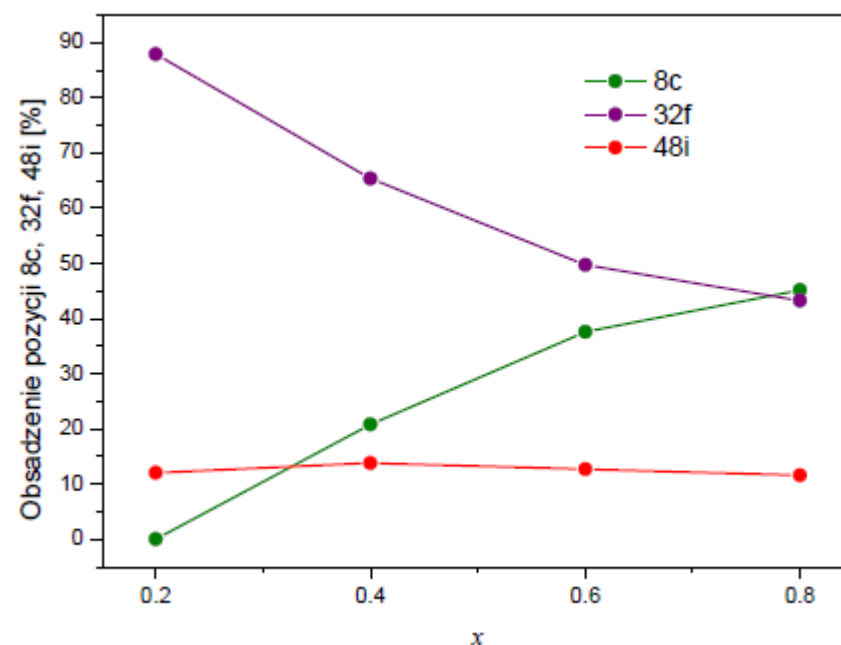
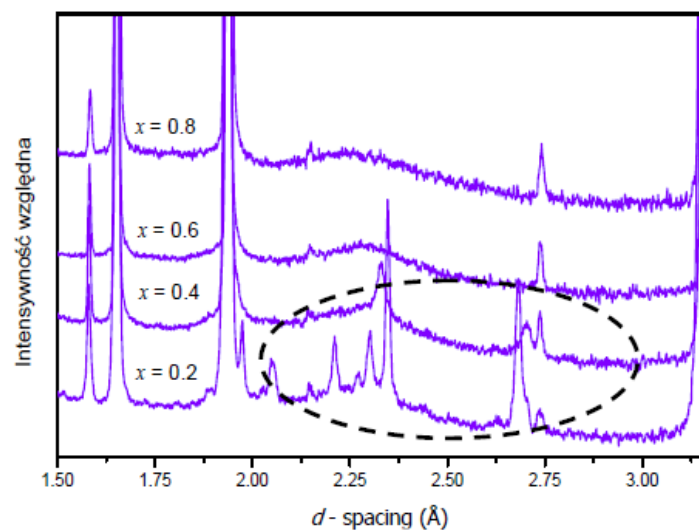
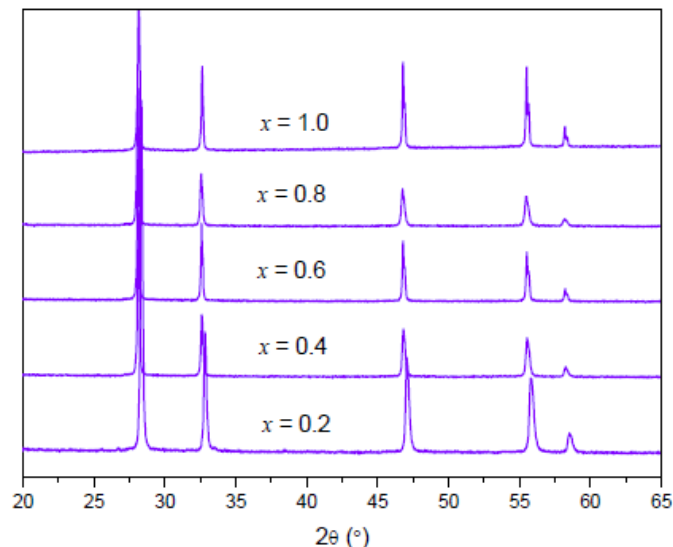
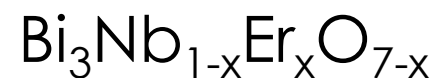
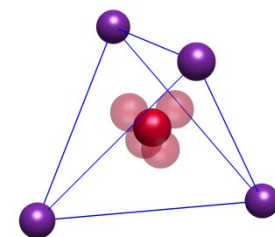
8c
(0.25,0.25,0.25)

32f
(0.3,0.3,0.3)

48i
(0.5, 0.22,0.22)

Dystrybucja jonów tlenu między
położeniami 32f i 8c koreluje się z:

- *domieszkowanie*
- *temperatura*
- *przewodność*
- *stabilność*
- *niestechiometria*
- *otoczenia kationowe*



Otoczenia kationowe

analiza Rietvelda
danych dyfrakcyjnych



obsadzenia położeń
krystalograficznych

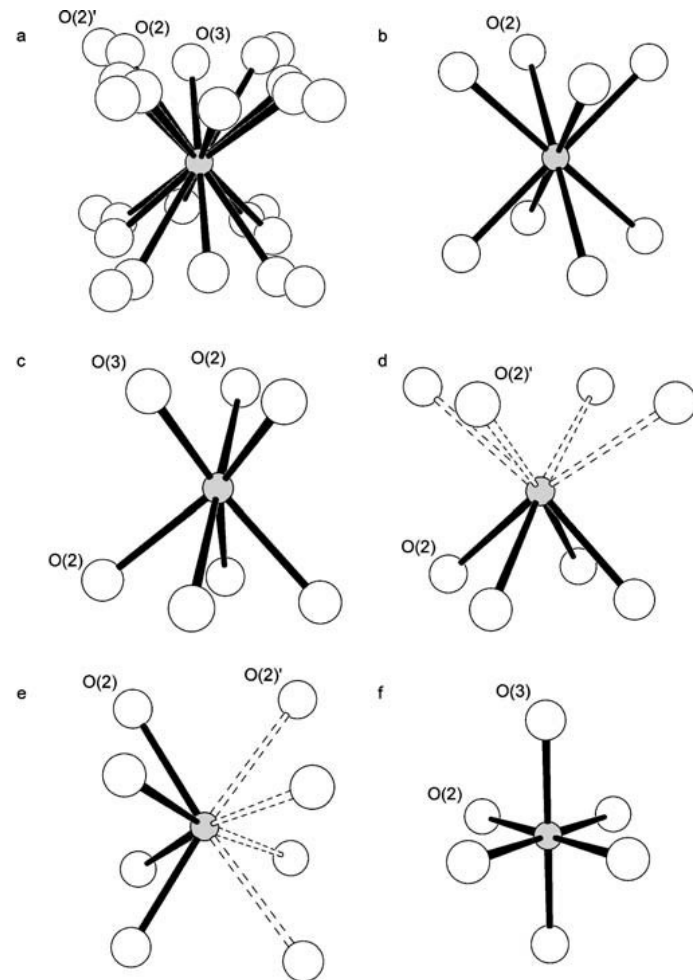
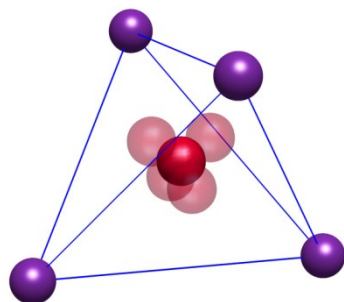
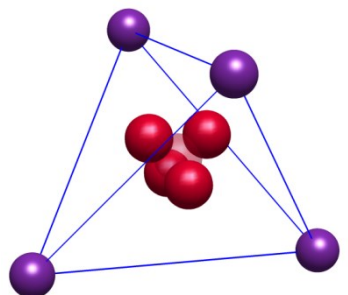


otoczenia kationów



właściwości fizyczne
przewodność

uśredniony obraz

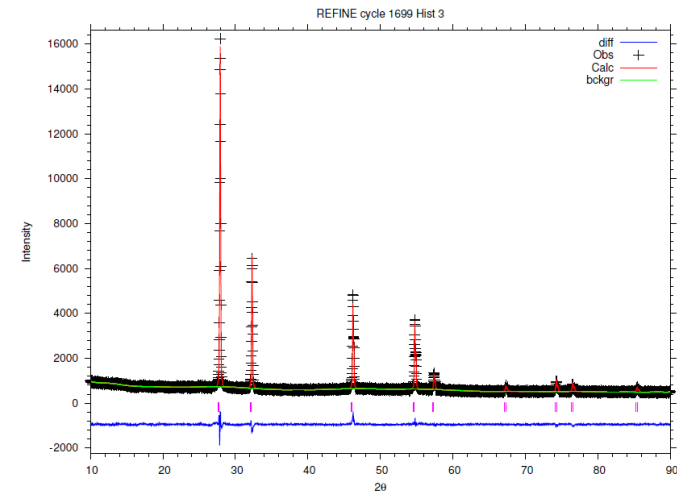


Materiały o nieuporządkowanej strukturze

Dyfrakcja braggowska

(rentgenowska i neutronowa)

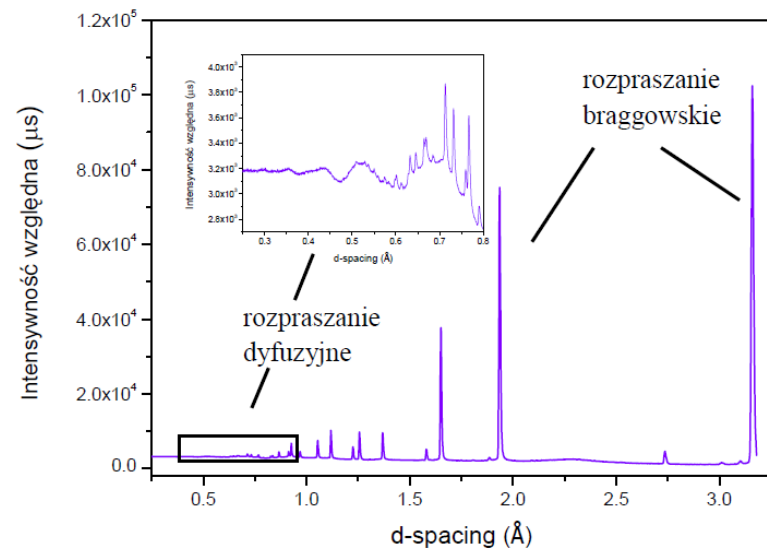
- uśredniony model struktury
- niejednoznacznie określone otoczenia kationowe

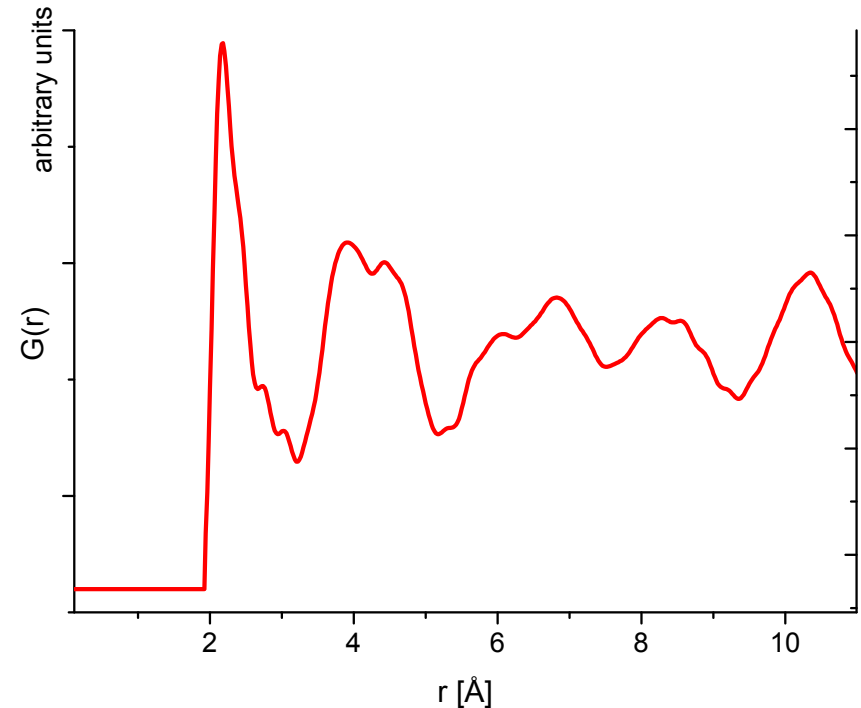
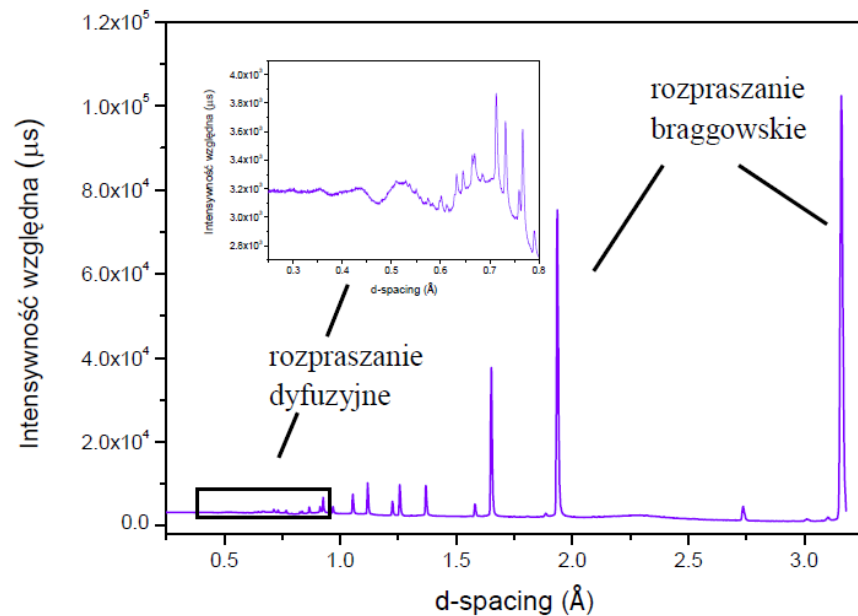


total scattering

(rozpraszanie braggowskie i dyfuzyjne)

- wyznaczenie funkcji dystrybucji par (PDF)
- przygotowanie konfiguracji atomów
- zastosowanie algorytmu Reverse Monte Carlo (RMC)
- porównanie PDF eksperymentalnego i RMC





eksperyment
total -scattering

transformacje Fouriera

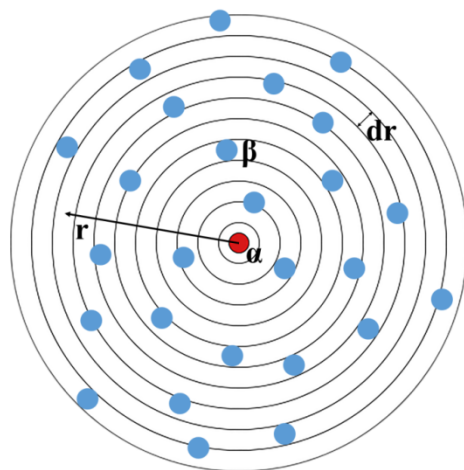
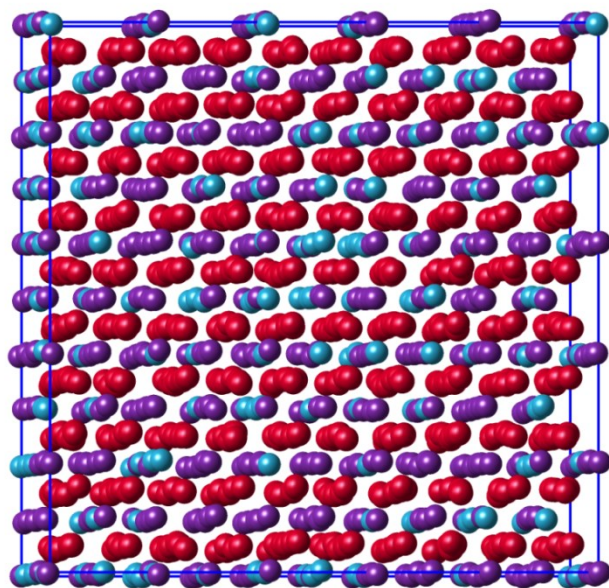


total PDF

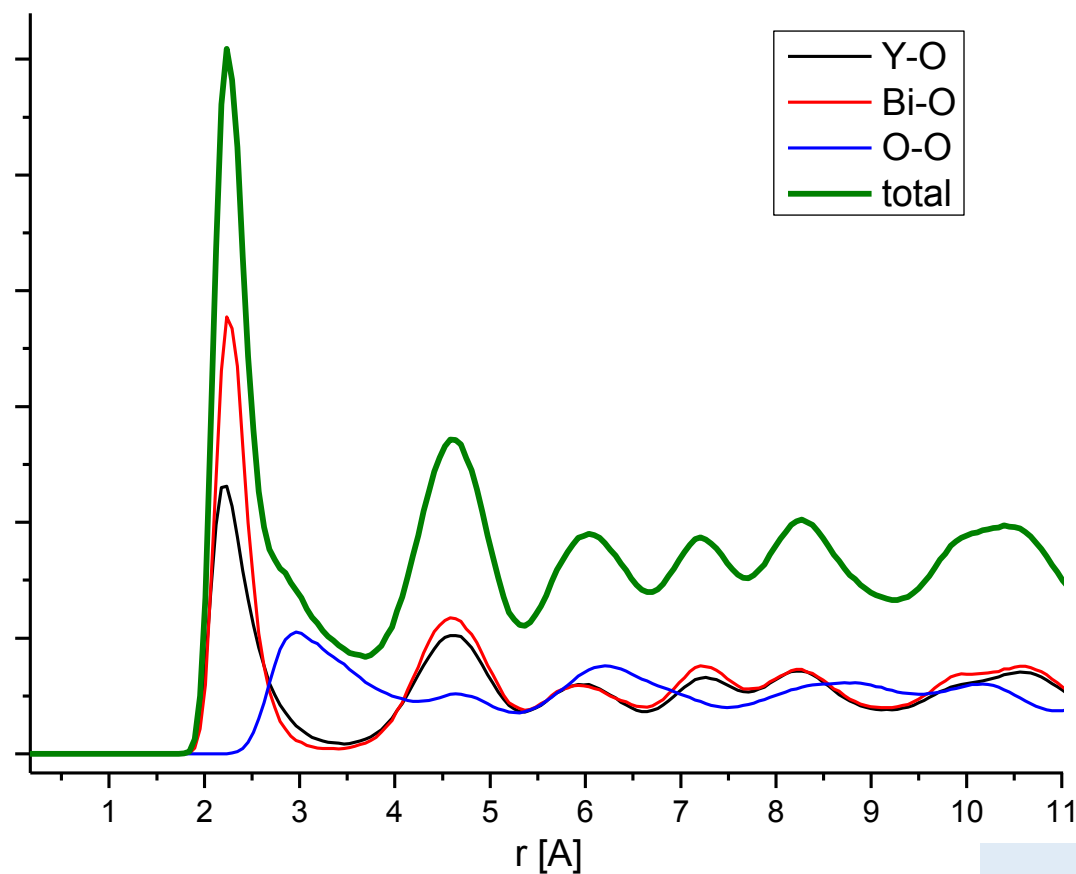
Konfiguracja atomów

10x10x10

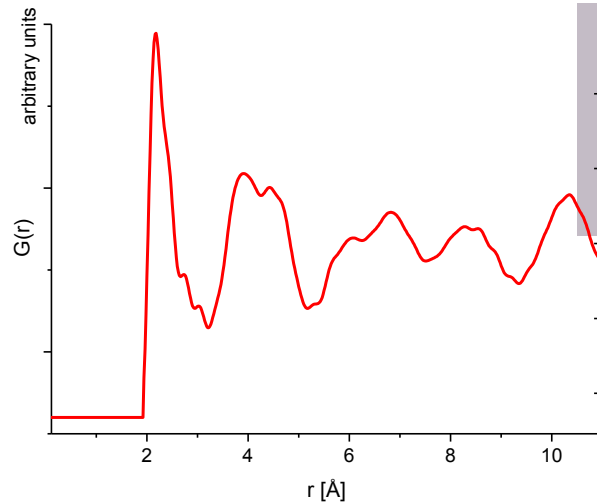
komórek elementarnych



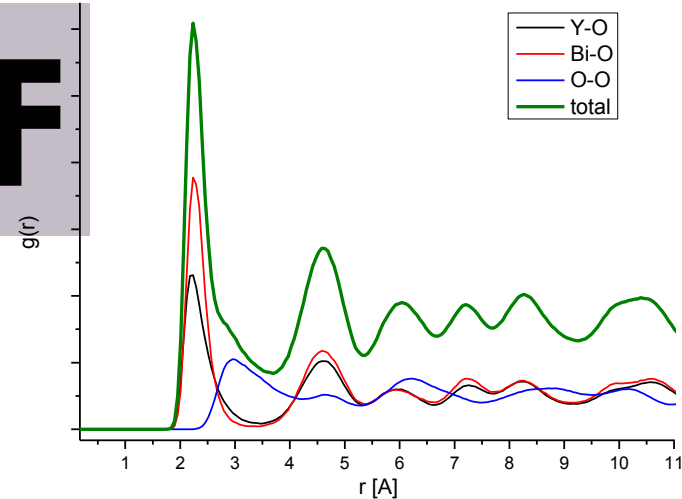
$g(r)$



eksperyment

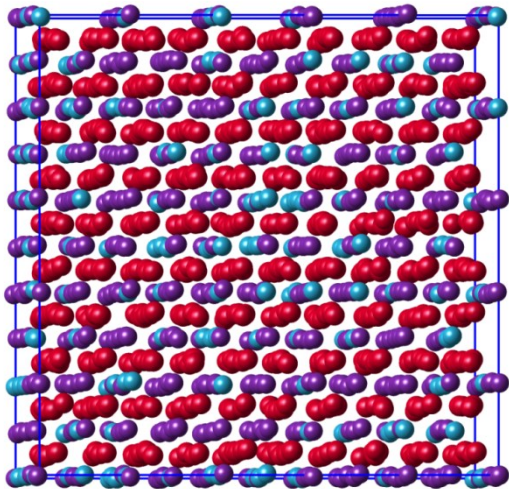


model



Przesuwanie atomów aby uzyskać jak najlepszą zgodność całkowitego PDF wyznaczonego z modelu z eksperymentalnym PDF

BRAK ODDZIAŁYWAŃ



PÓŁEMPIRYCZNA



MODELOWANIE + DANE EKSPERYMENTALNE

Brak oddziaływań

szybkie
możliwe niefizyczne układy

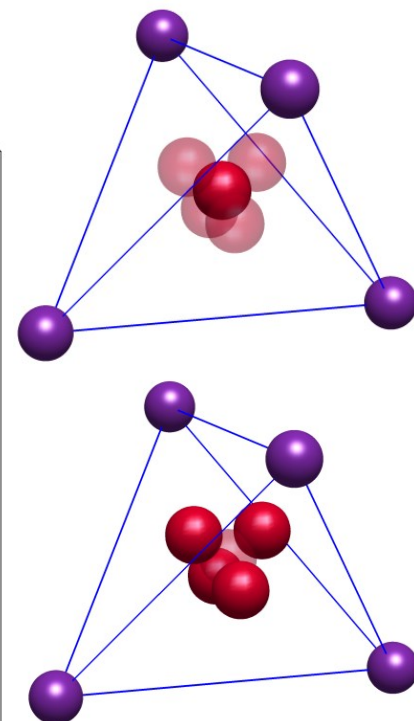
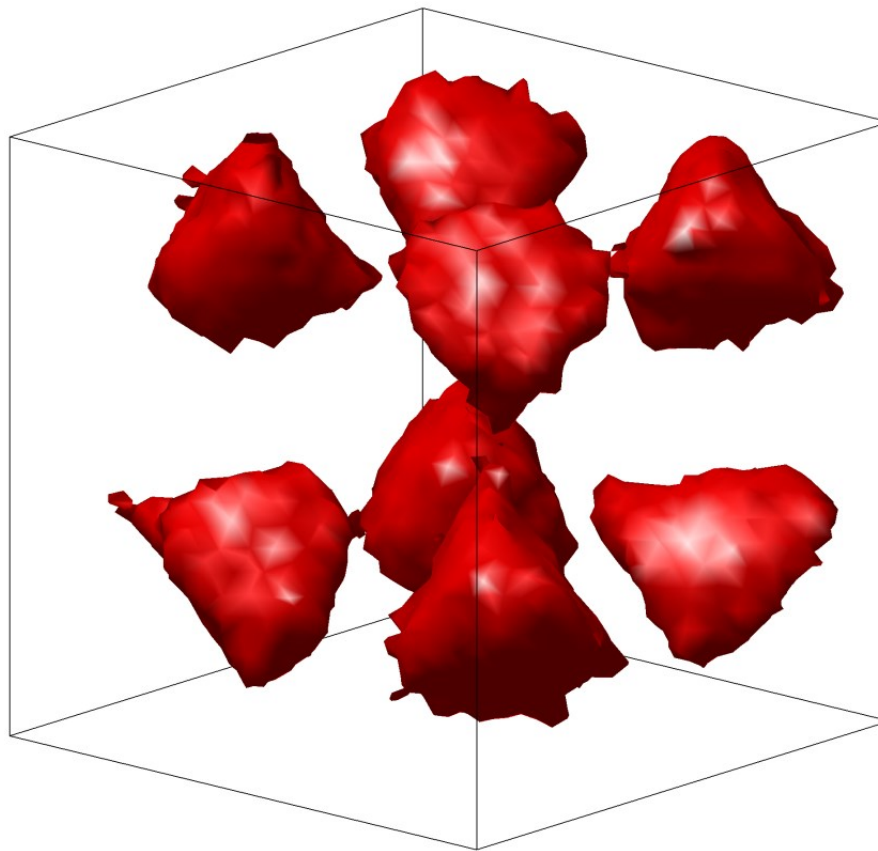
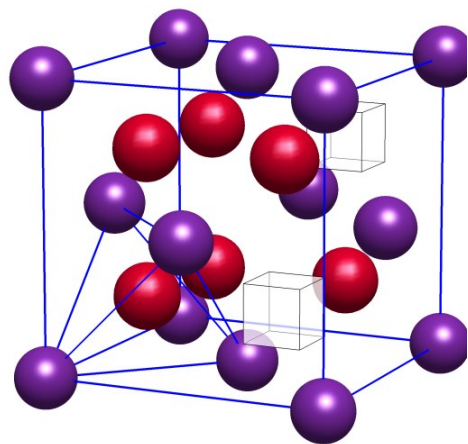
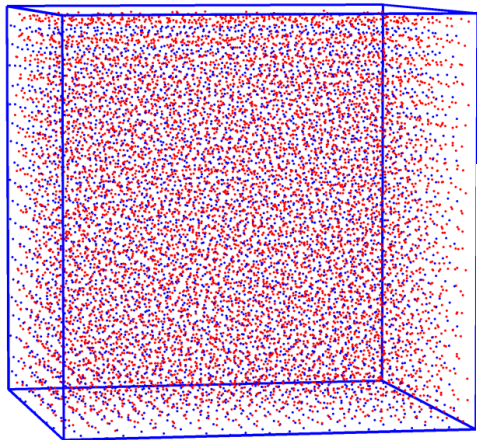
Problem z określeniem zgodności danych modelowych z eksperymentalnymi - χ^2

Czas procesora – dziesiątki godzin komputera stacjonarnego

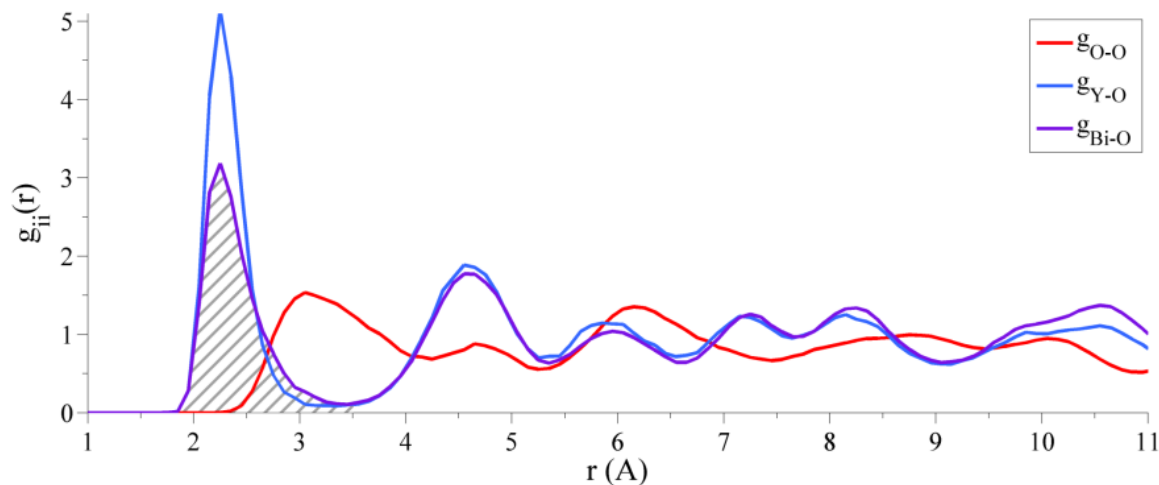
Czas pracy własnej – przygotowanie danych eksperymentalnych

Możliwość analizy otoczeń każdego z atomów w modelowanej konfiguracji

Podsieć tlenowa



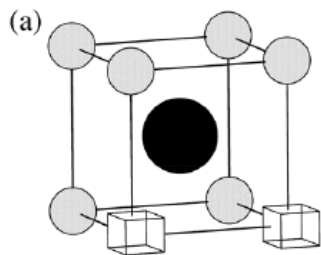
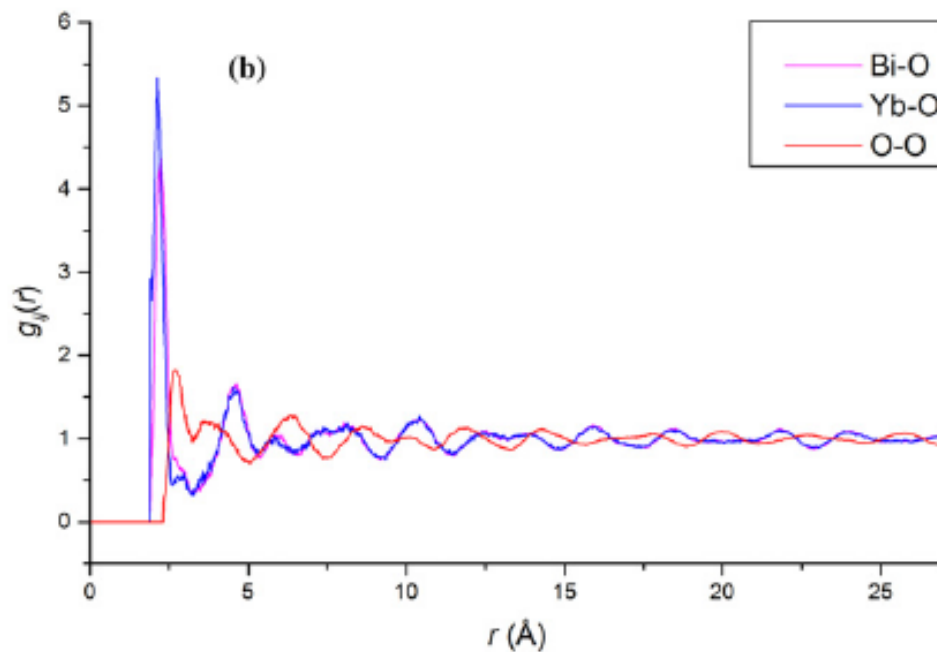
total scattering + RMC



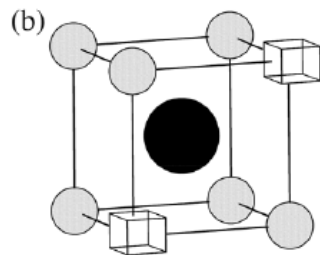
Temp (°C)	Cation	Ionic radii approach	
		CN	M-O (Å)
23	Bi^{3+}	4.287(3)	2.2544(1)
	Yb^{3+}	3.957(12)	2.1458(7)
	Av. M^{3+}	4.20	2.23
800	Bi^{3+}	3.980(2)	2.2362(2)
	Yb^{3+}	3.627(8)	2.1242(6)
	Av. M^{3+}	3.89	2.21

- różne liczby koordynacyjne dla różnych kationów
- liczby koordynacyjne zależą od temperatury

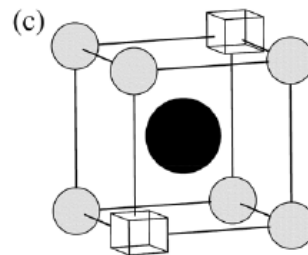
total scattering +RMC



<100>

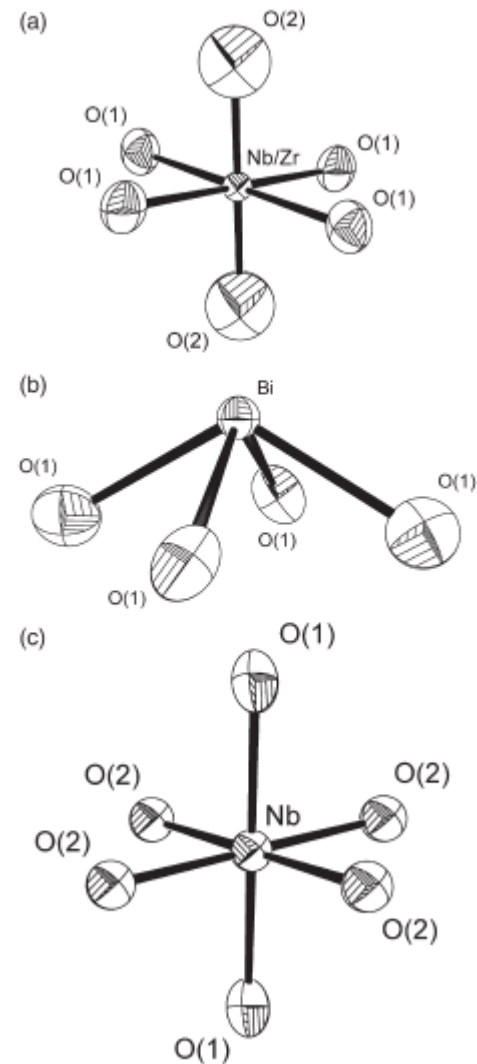


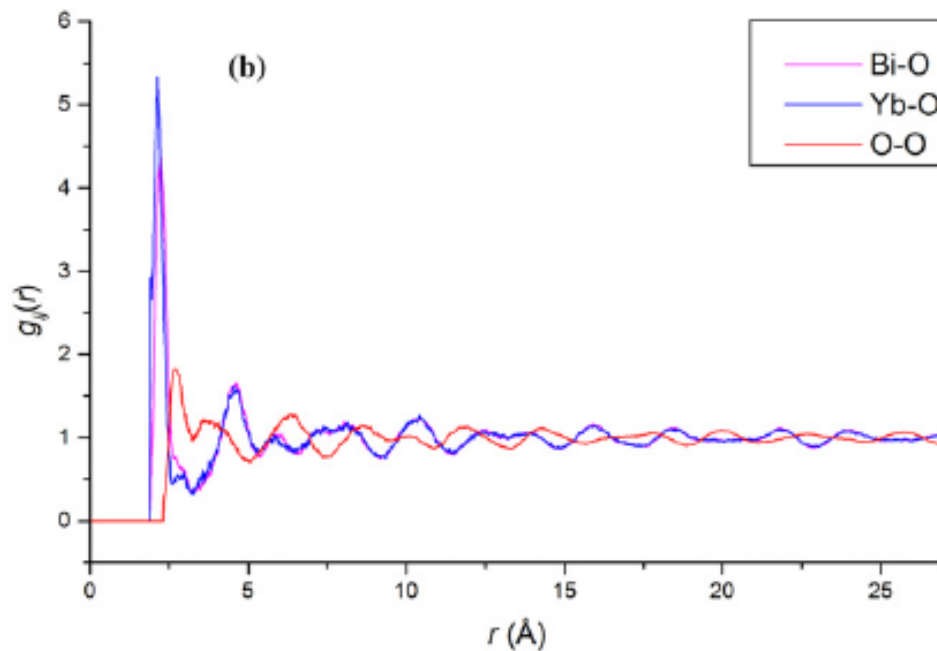
<110>



<111>

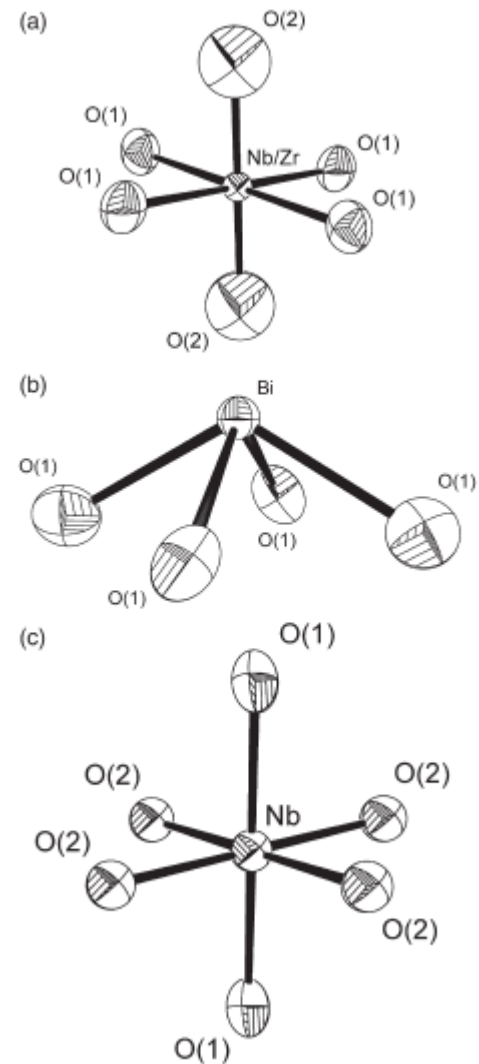
preferowane





Problem

słaba rozróżnialność kationów - wyznaczone otoczenia dla różnych kationów są bardzo podobne



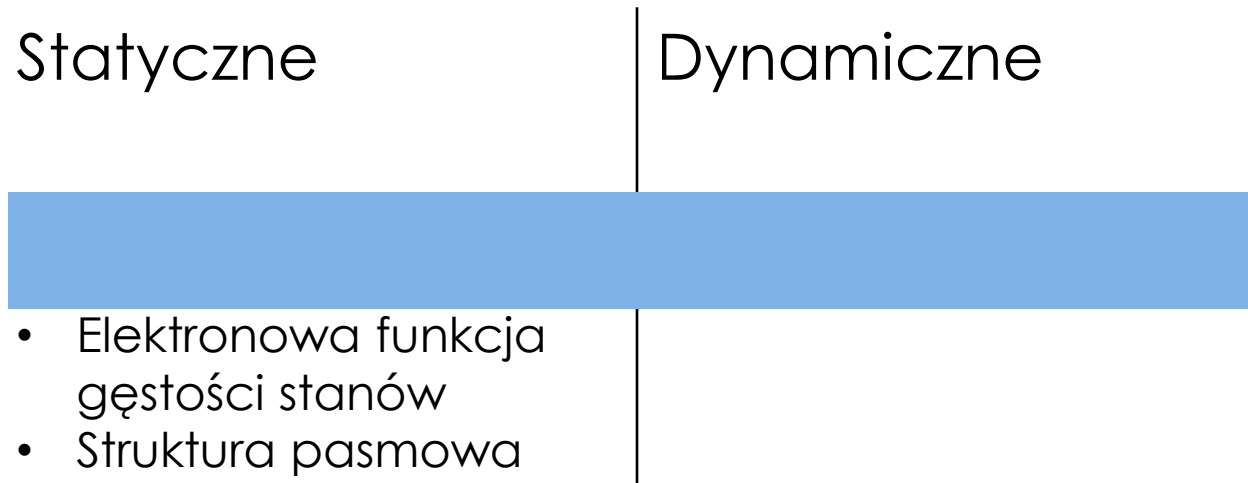
modelowanie *ab-initio*

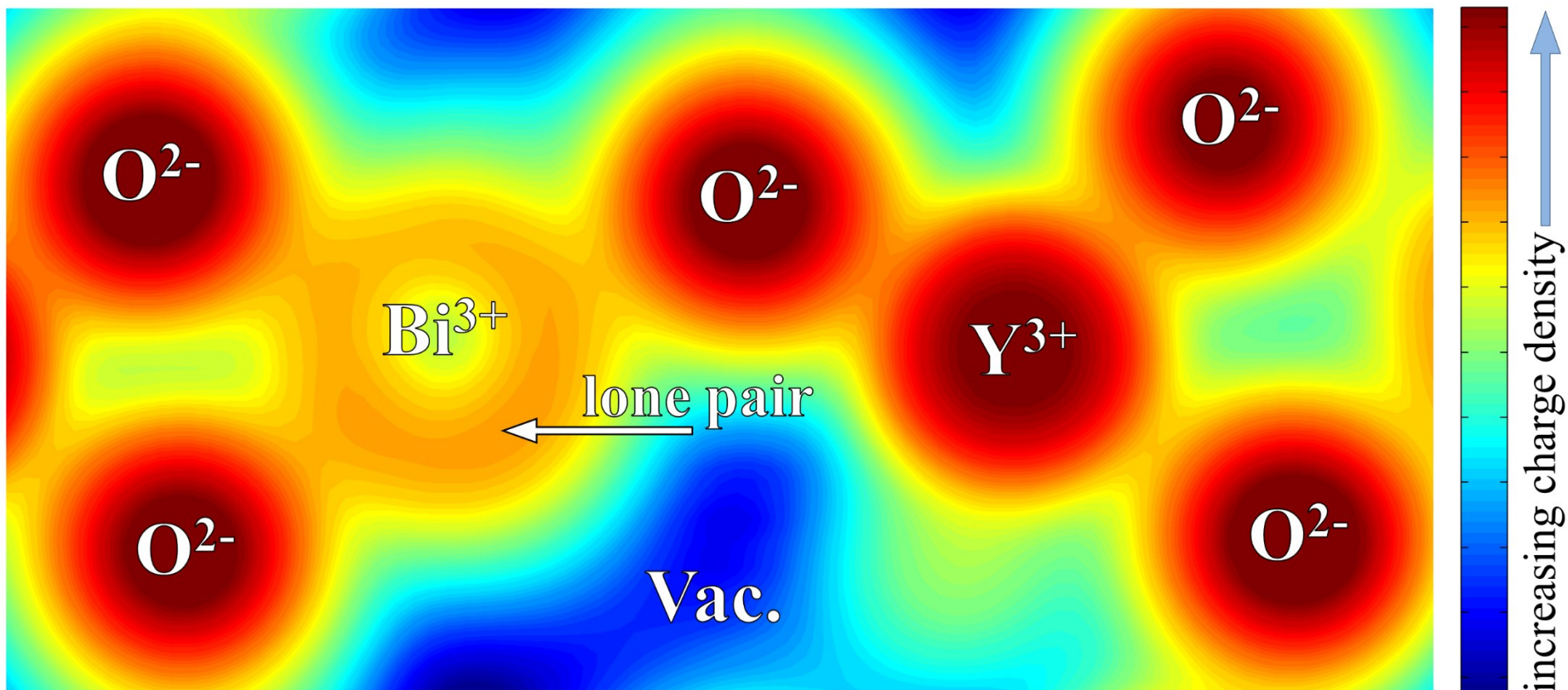
Marcin Kryński

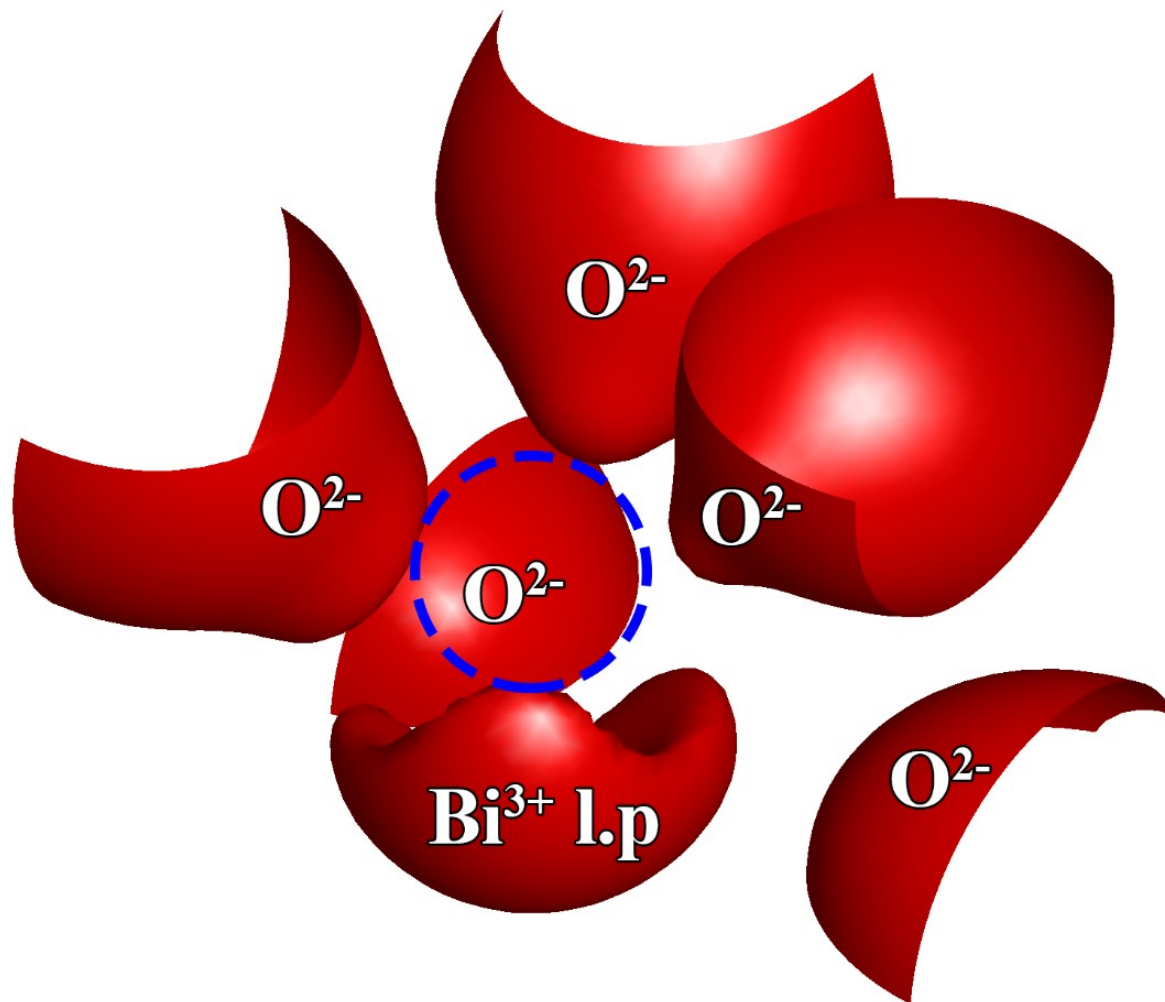
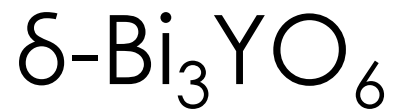
- Mechanika kwantowa
- Problem wieloelektronowy
- 100 atomów - 500 elektronów
- Szereg przybliżeń
- Funkcja gęstości elektronowej (Density Functional Theory - DFT)
- Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)

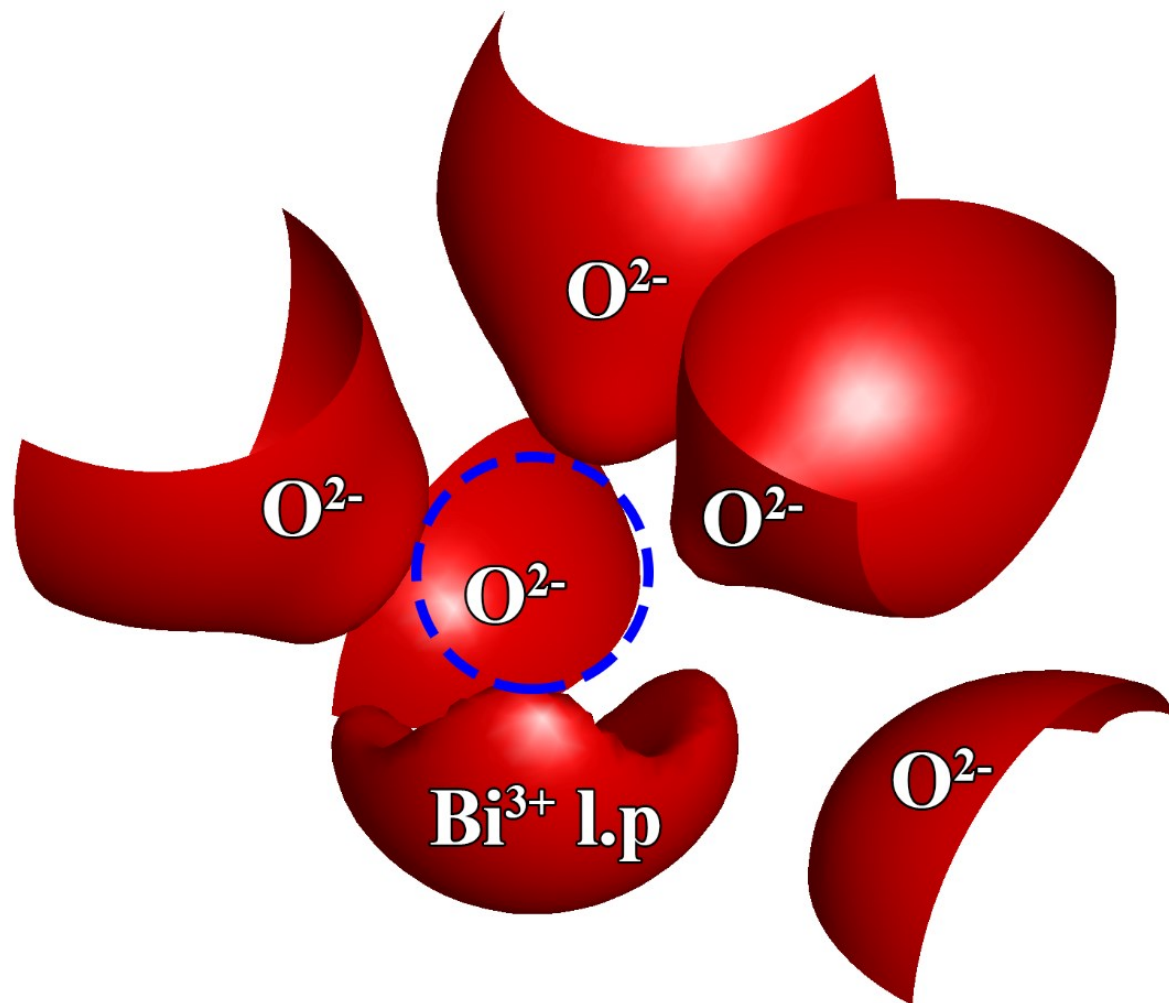
- Super komputer – halo2 ICM
- Węzeł: 4 procesory 4-rdzeniowe typu AMD Opteron
- Typowo 32Gb pamięci operacyjnej
- Infiniband

- Relaksacja 80 atomów – dwa dni
- Dynamika molekularna 60ps – półtora miesiąca...

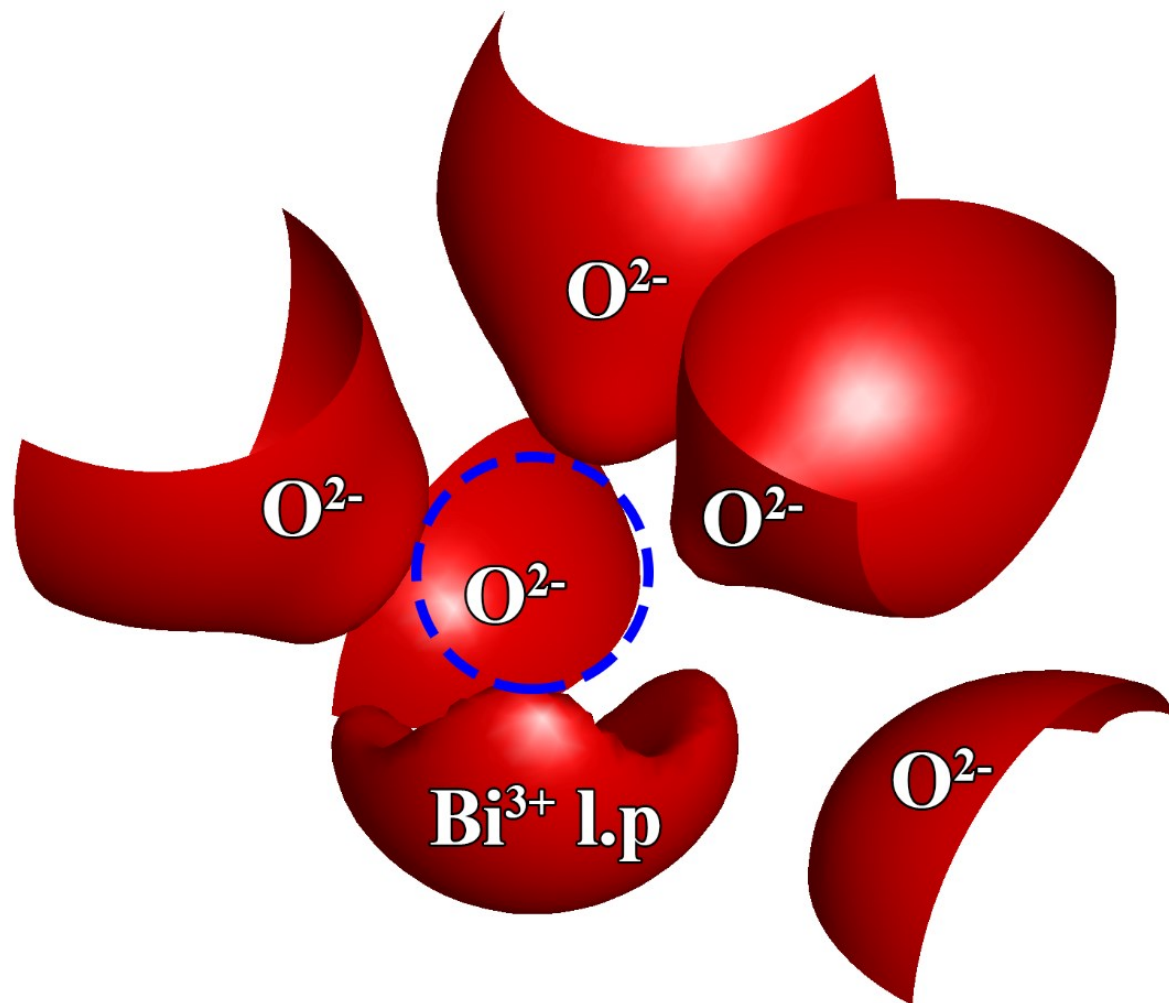








elektroujemność	
Bi	O
2.02	3.44
różnica	
1.42	



elektroujemność

Bi

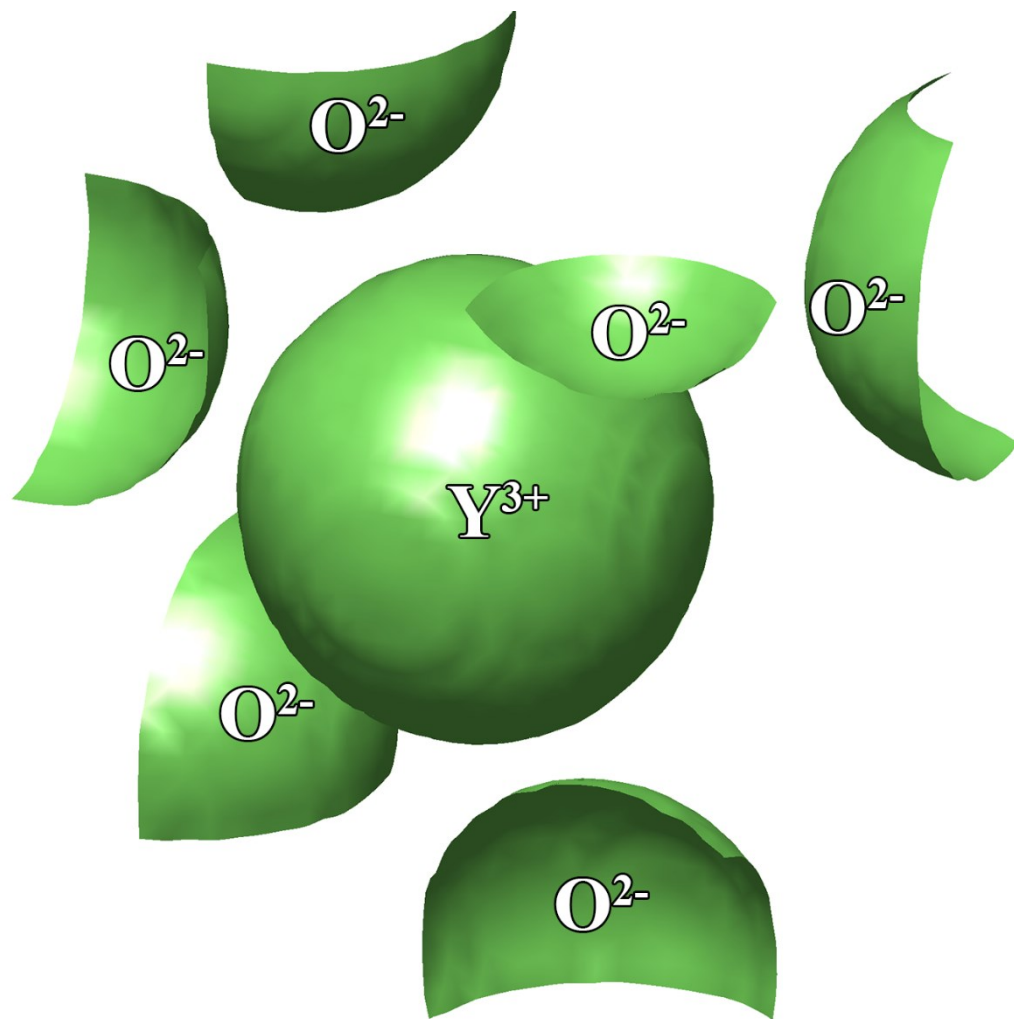
O

2.02

3.44

różnica

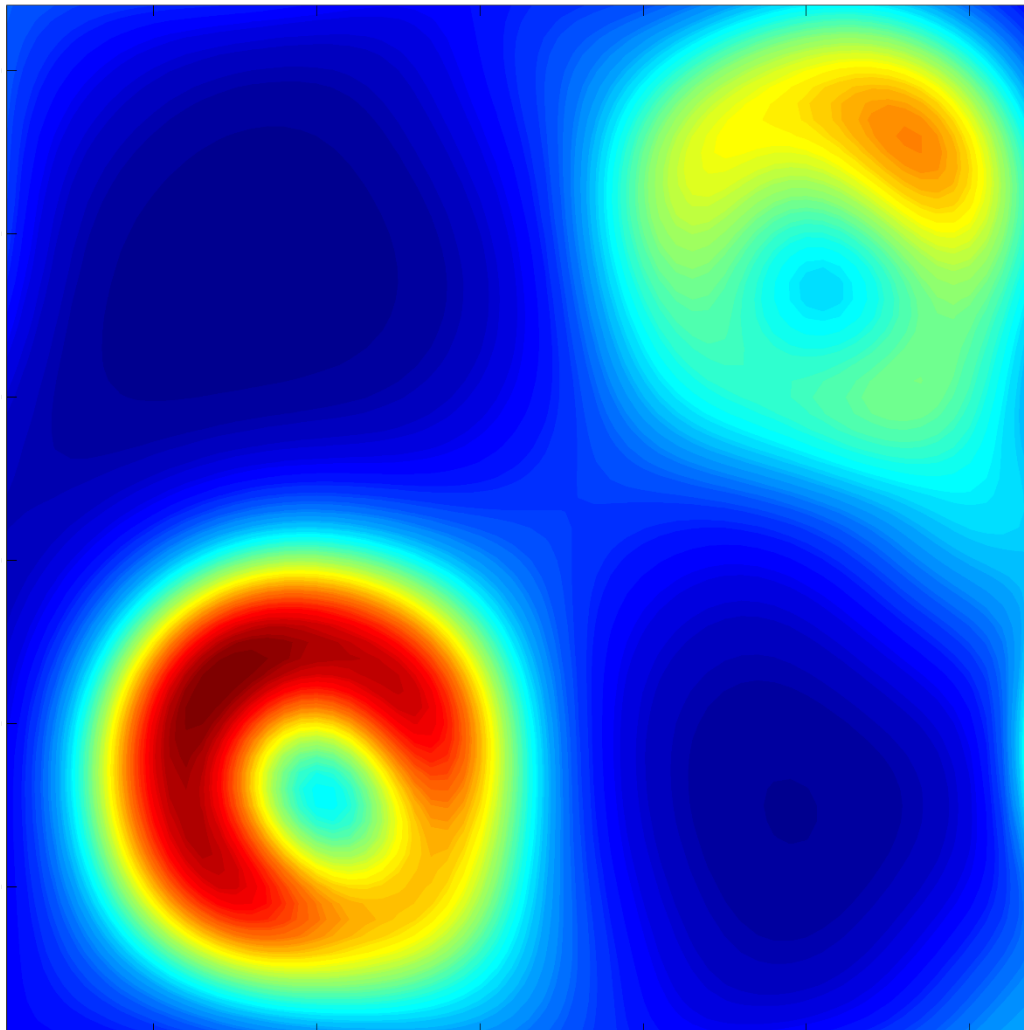
1.42 < 1.7

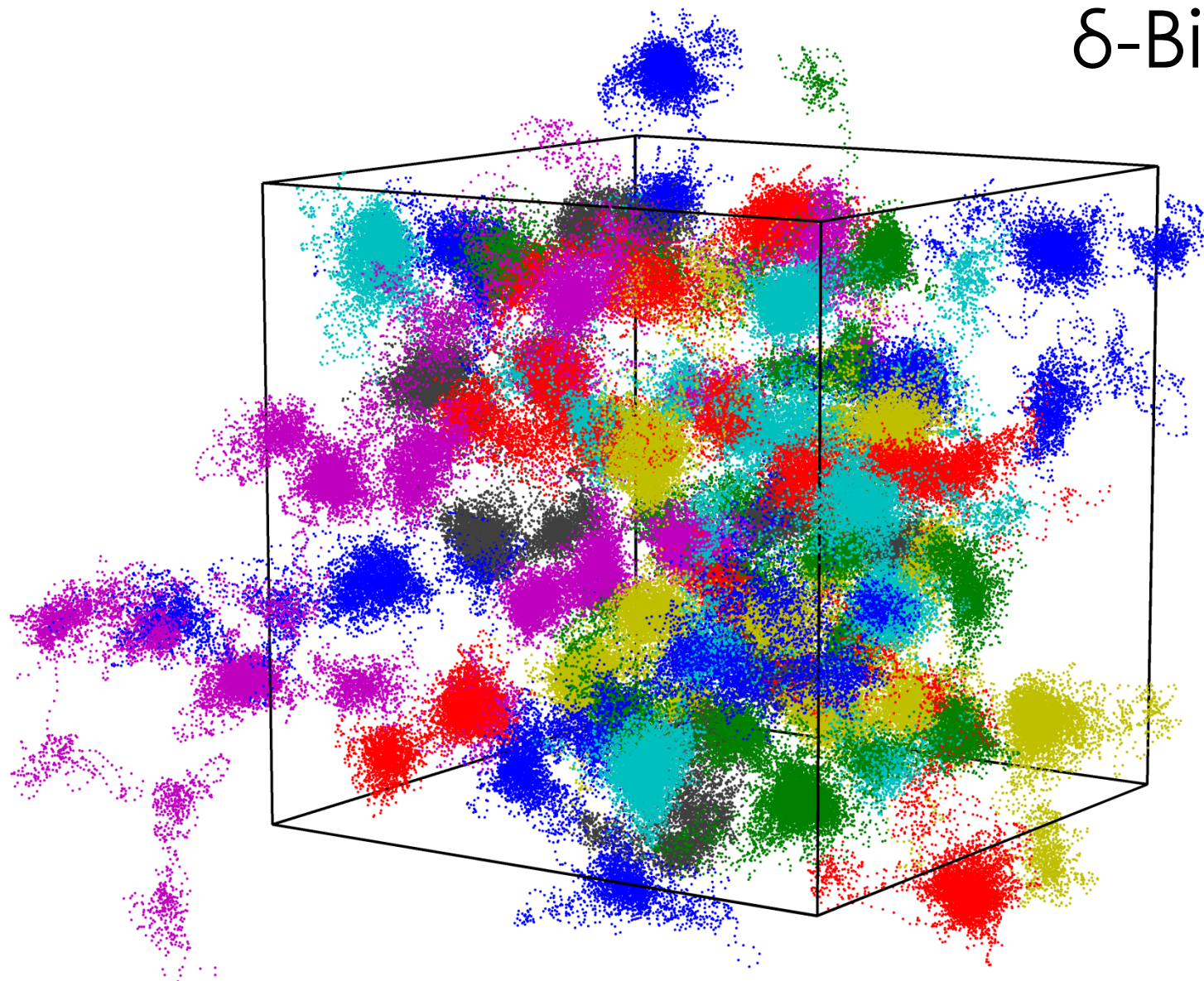


elektroujemność	
Y	O
1.22	3.44
różnica	
2.22 > 1.7	



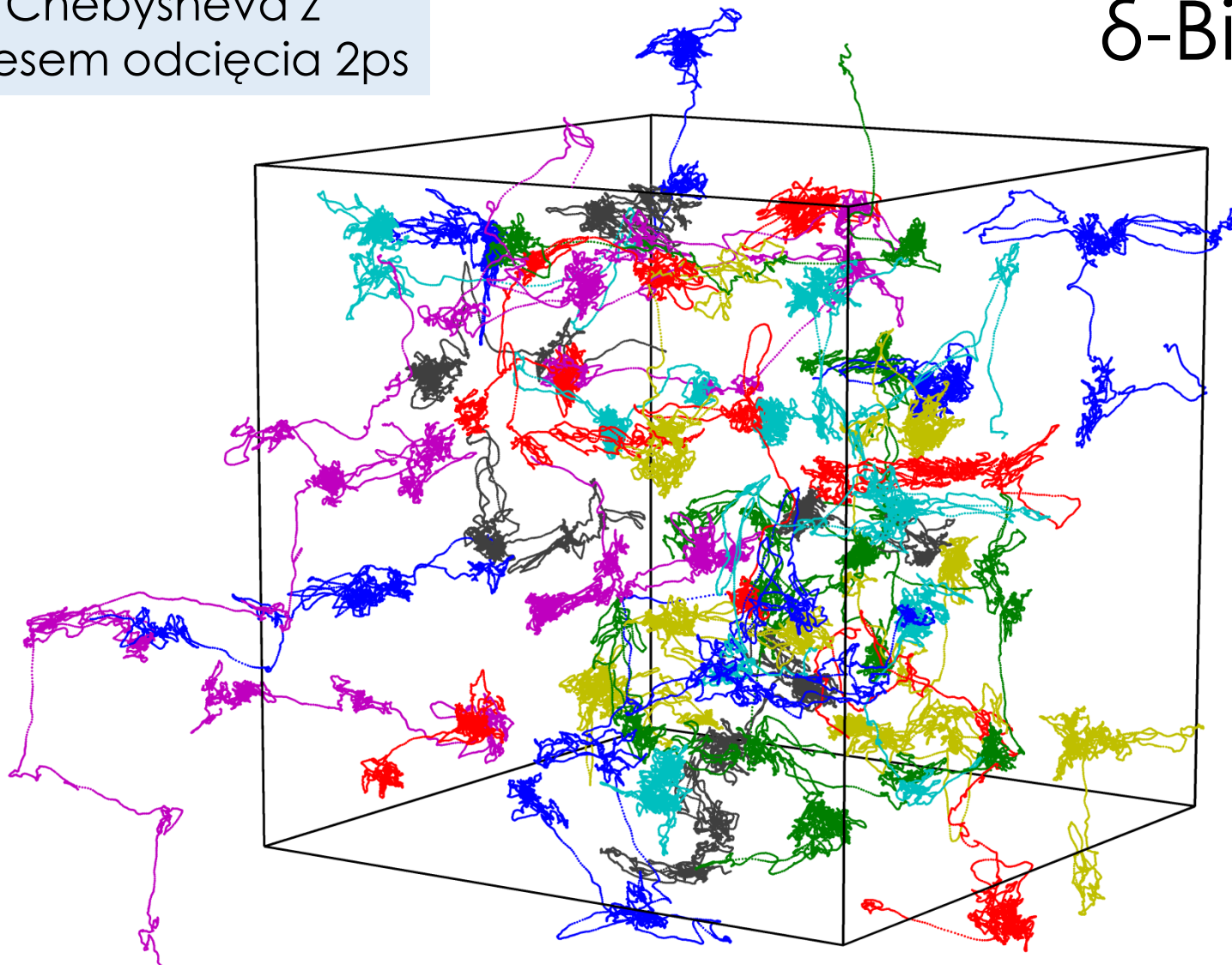
			Al	Si	P	S	Cl	Ar
28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo
64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	

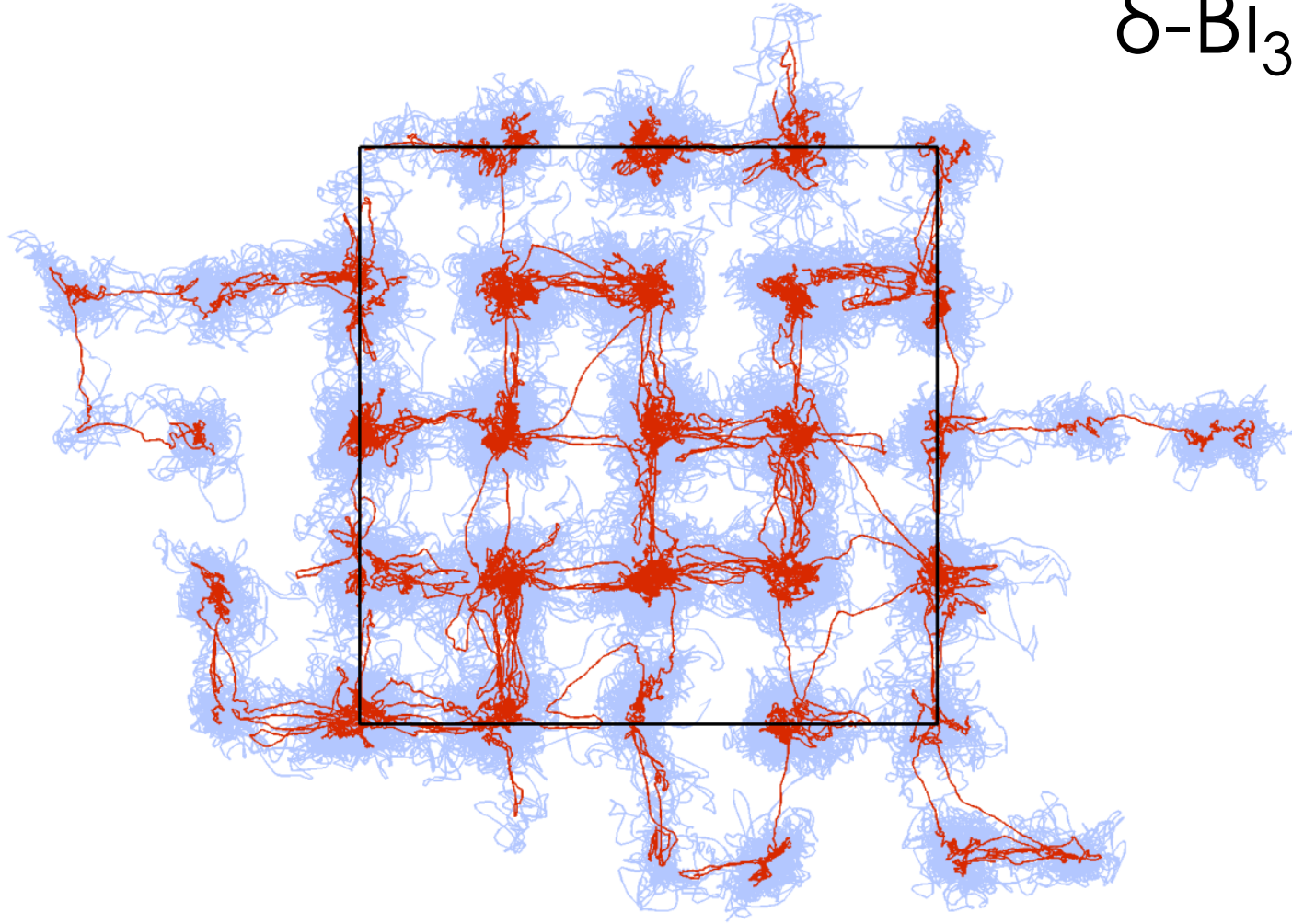
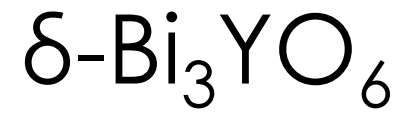


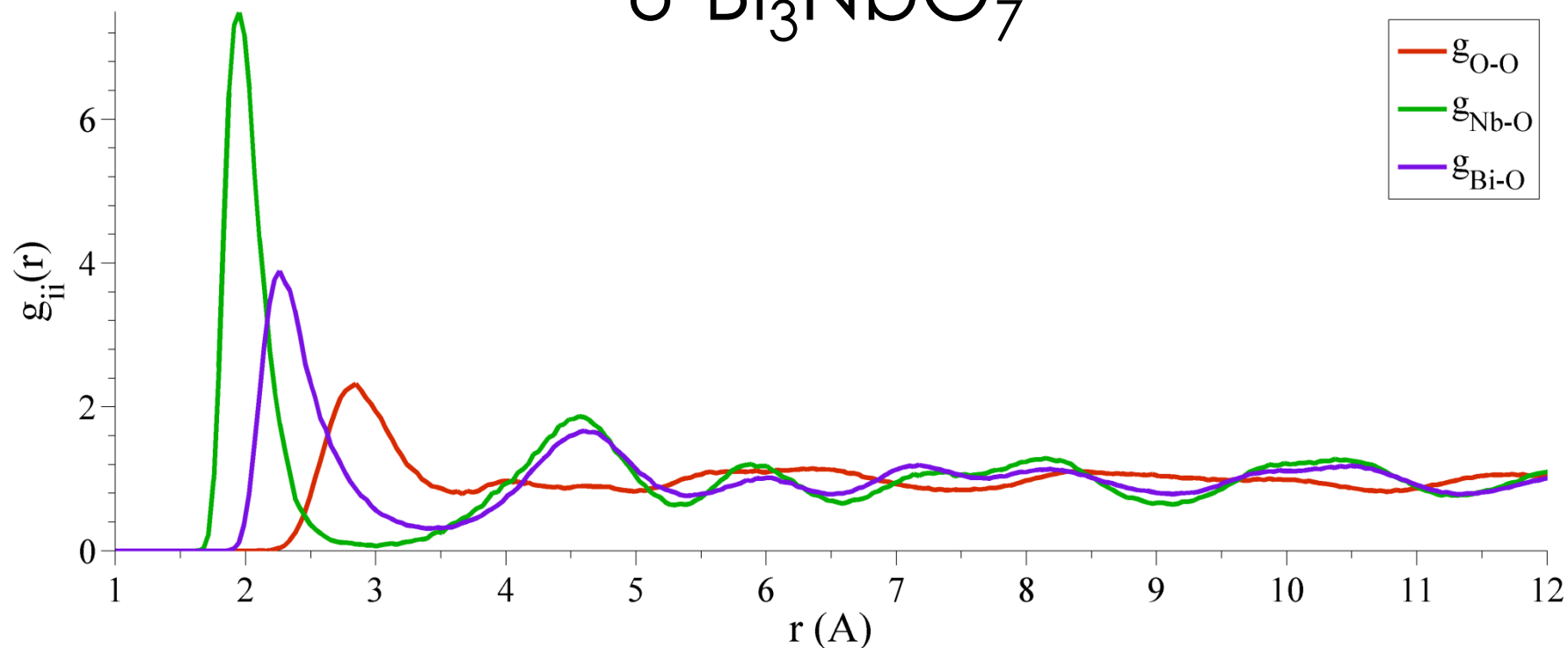




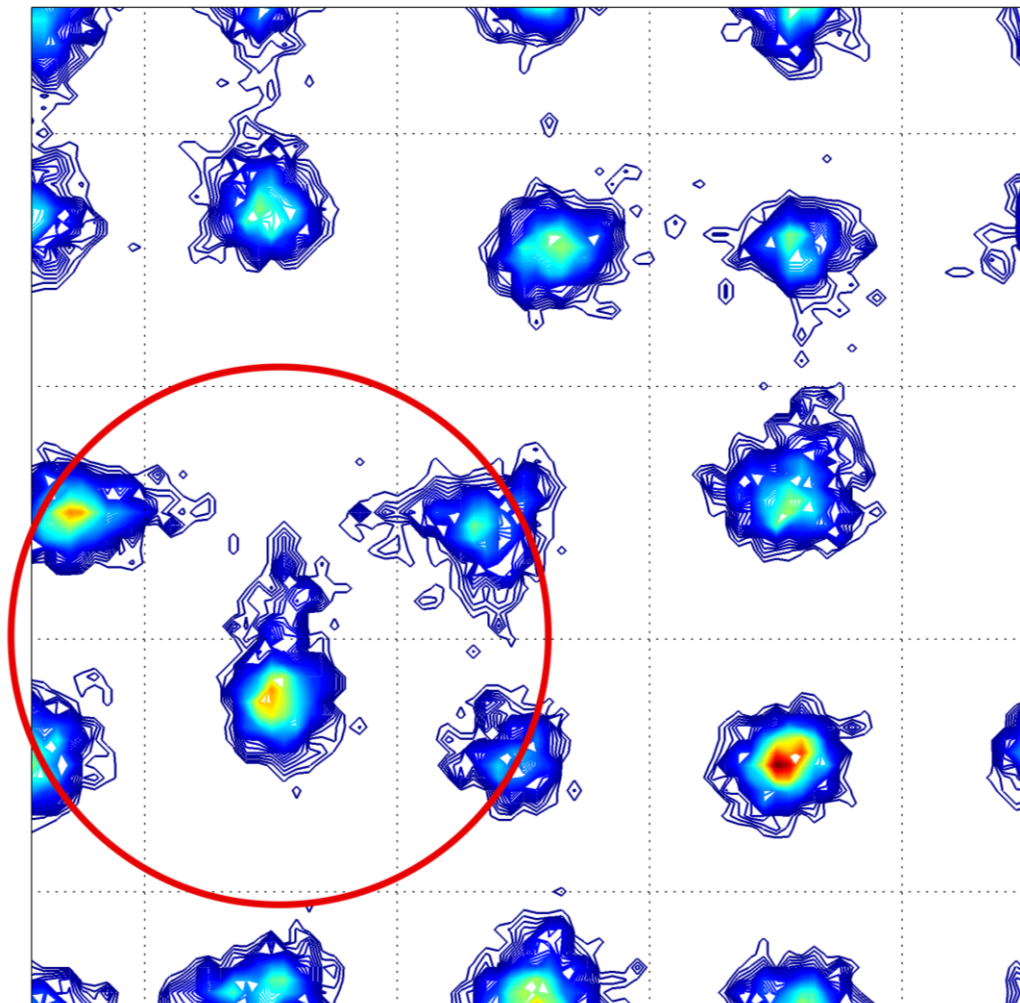
- Filtr Chebysheva z okresem odcięcia 2ps

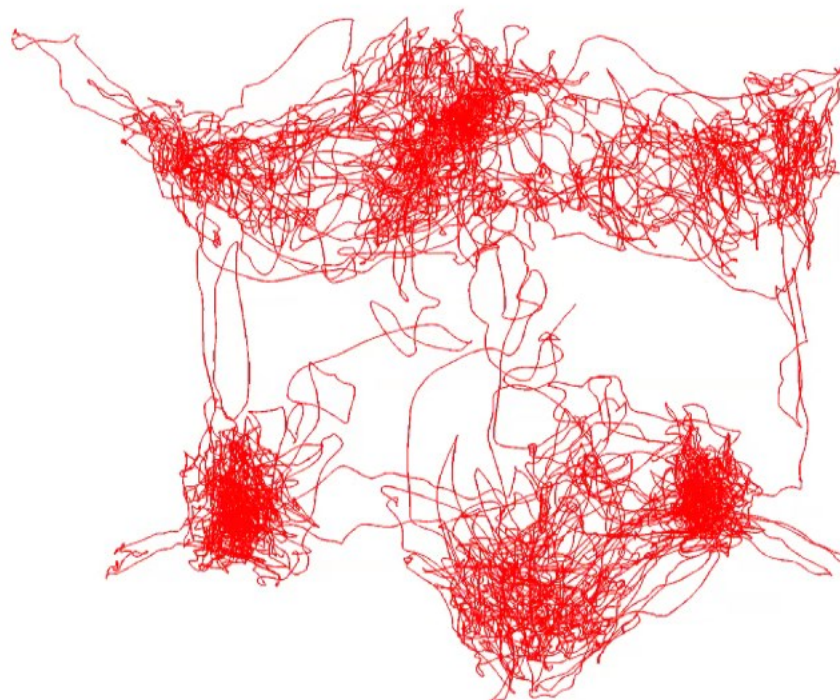


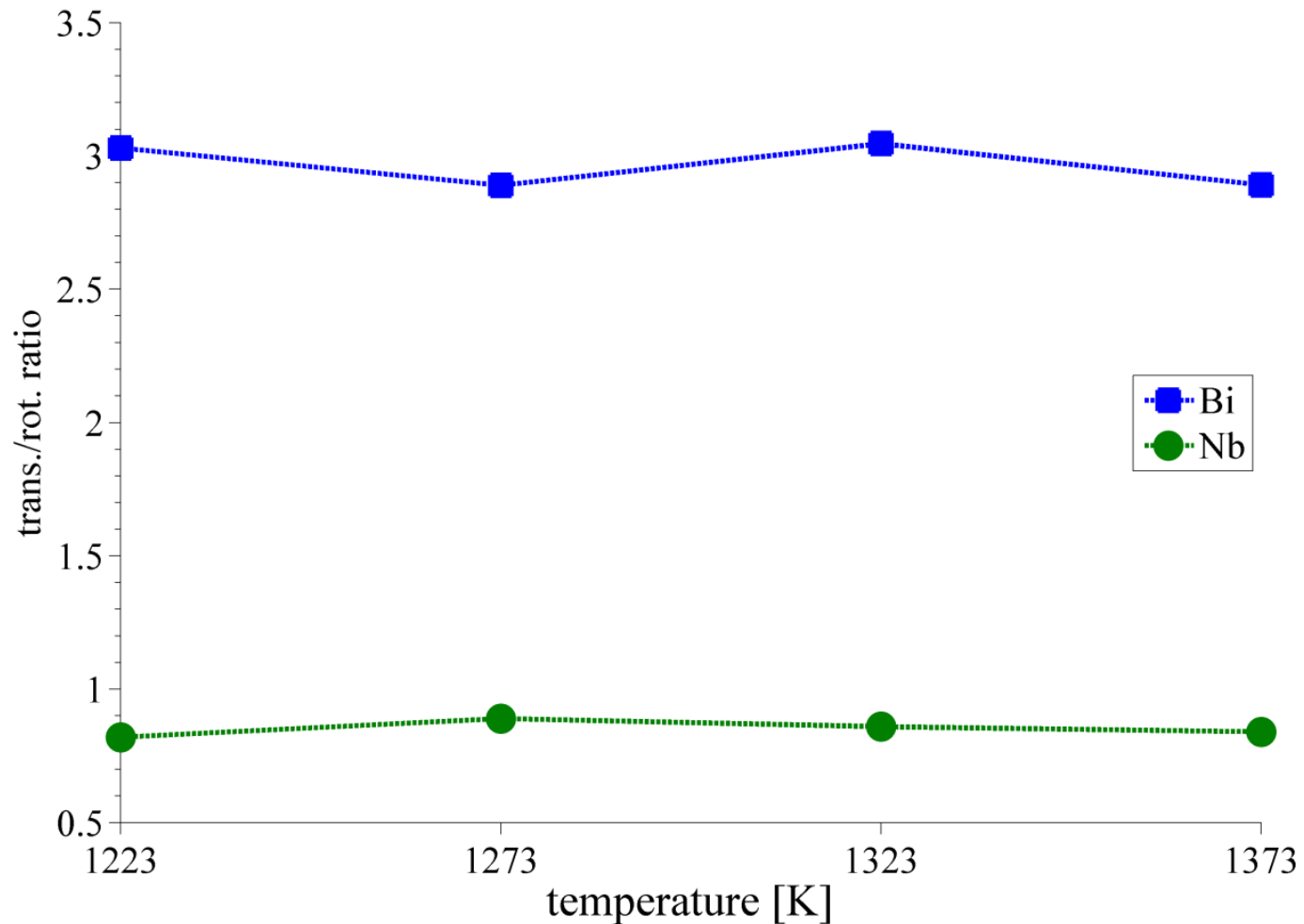


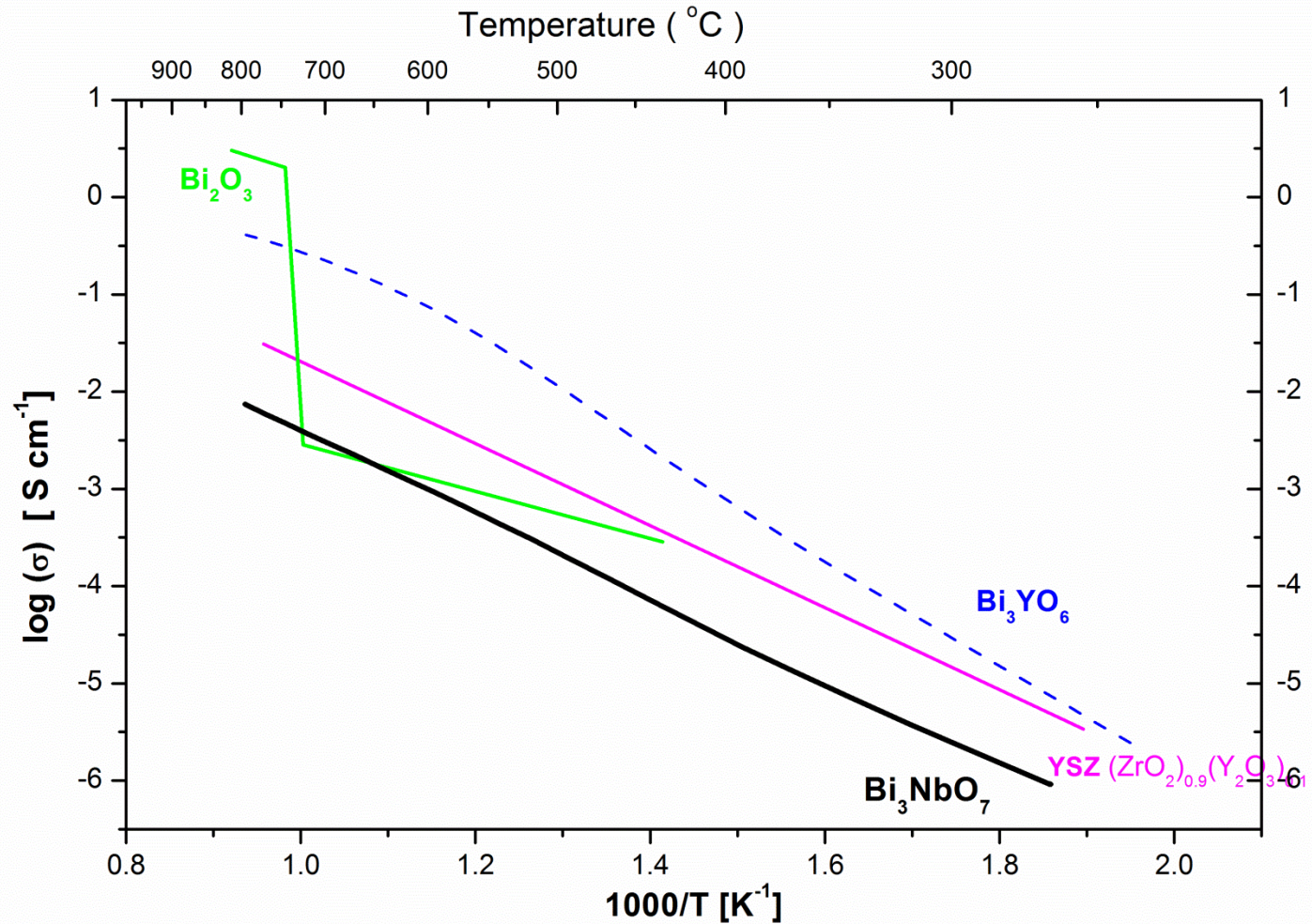


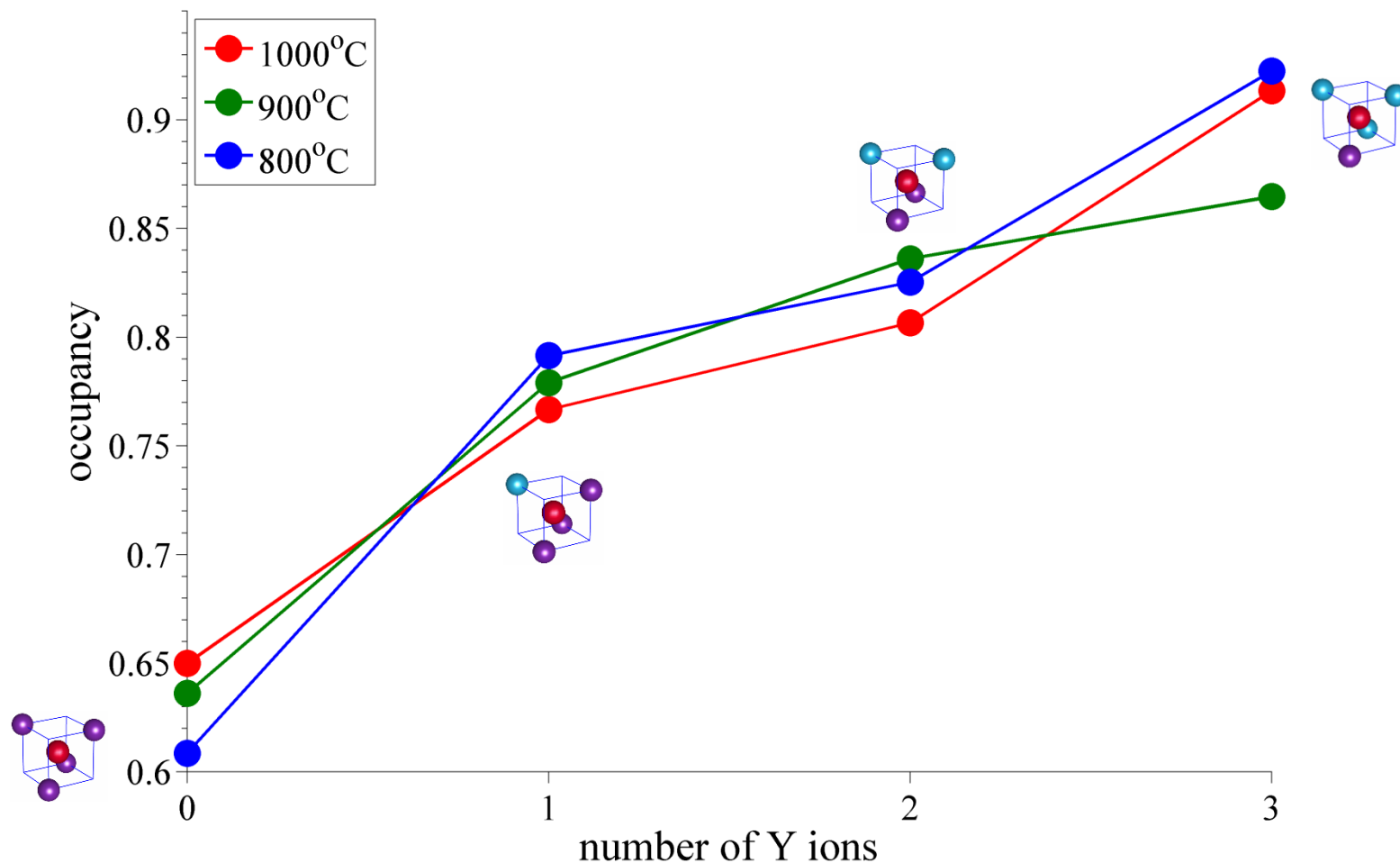
Odległość kontaktowa (Å)		Liczba koordynacji	
Bi-O	Nb-O	Bi^{3+}	Nb^{5+}
2.26	1.95	7.18	6.01

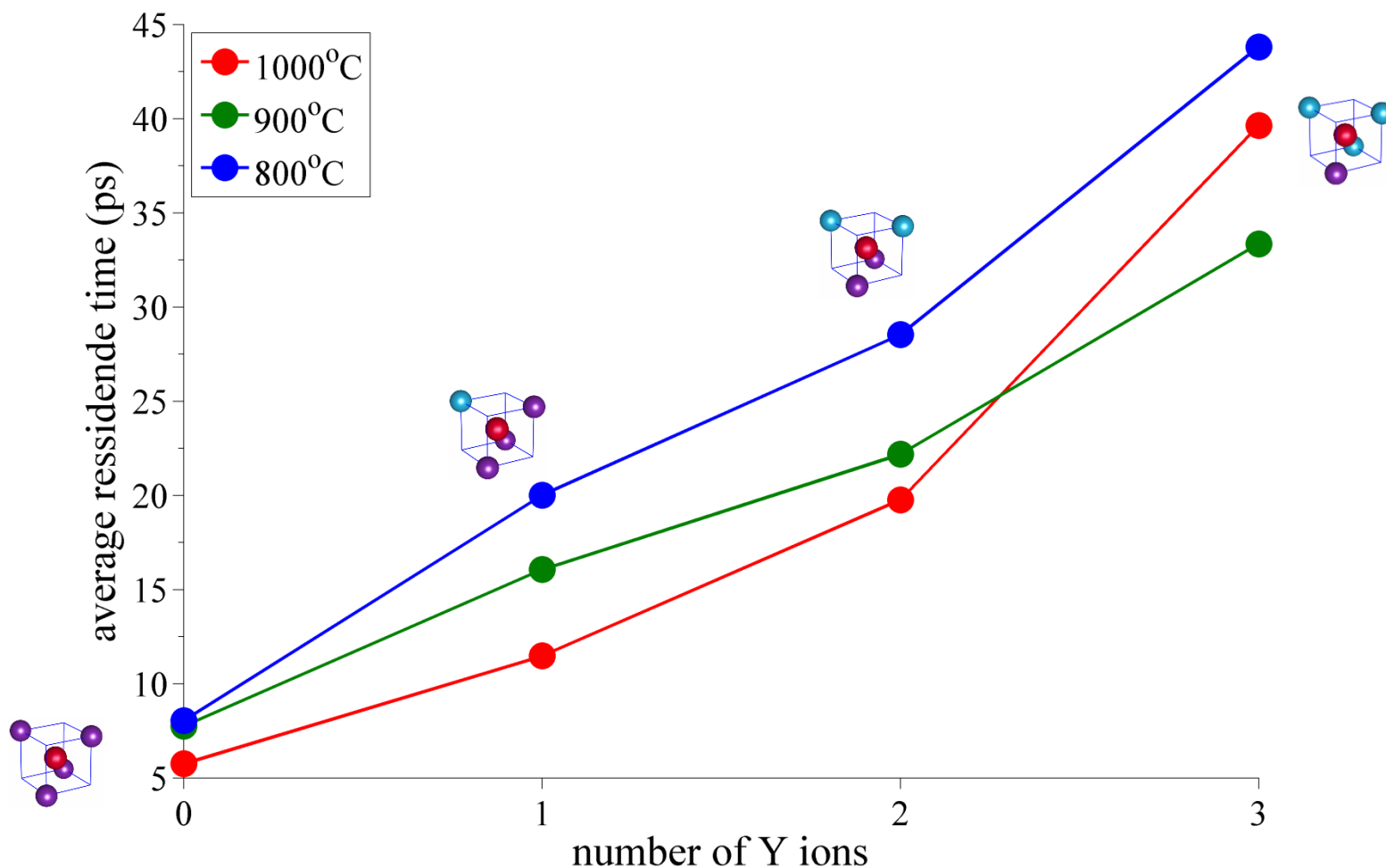


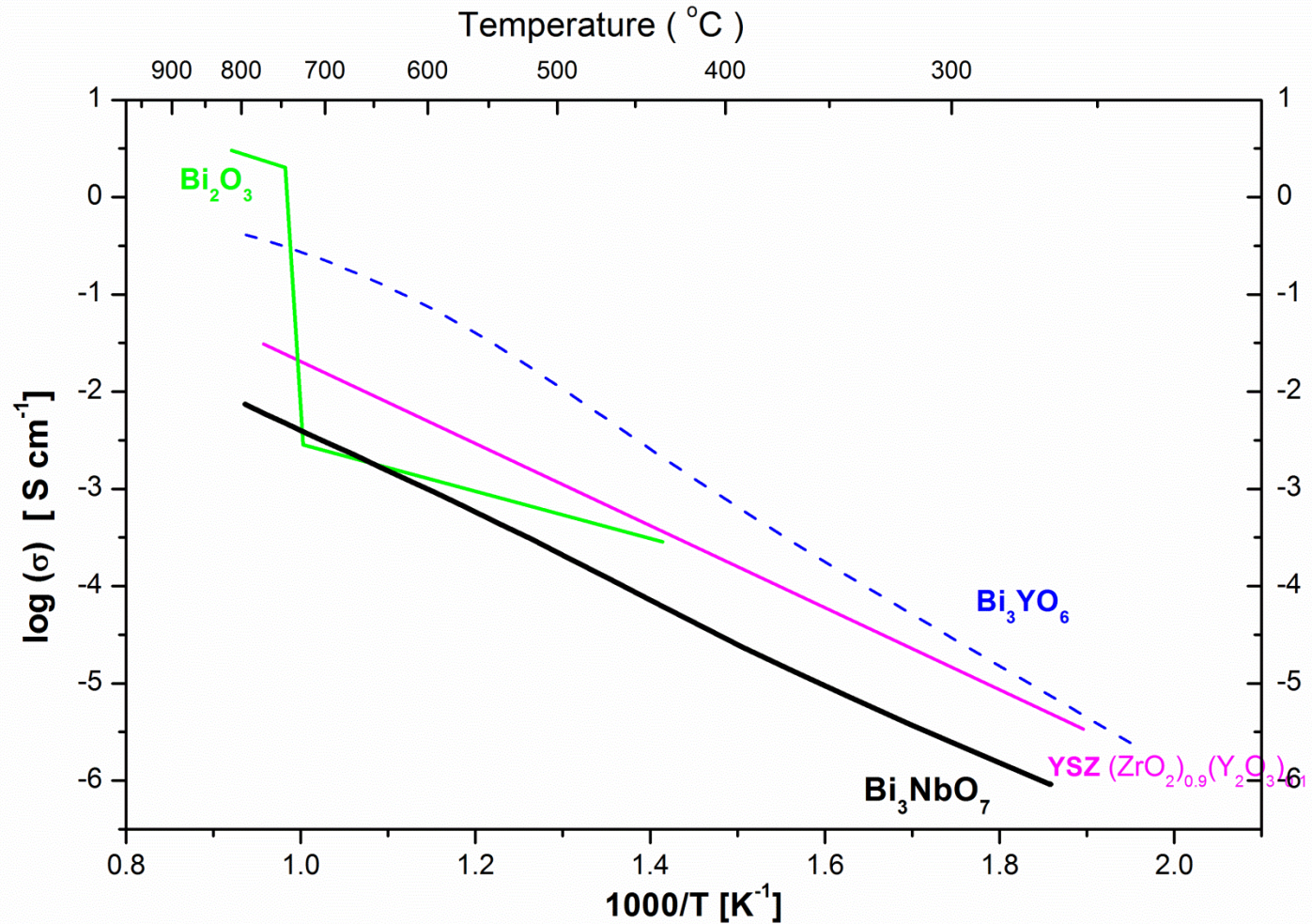












- Możliwość analizy poszczególnych atomów (otoczenia, dynamika)
- Możliwość analizy struktury elektronowej
- Elastyczność warunków eksperymentu (stechiometria, temperatura, ładunek)

- Symulowanie małej liczby atomów ($\sim 10^{28}$ atomów w próbce)
- Brak możliwości symulowania klastrowania kationów
- Brak obecności pola elektrostatycznego
- Problem w modelowaniu granic ziaren
- Zagadnienie niestechiometrii

- **Kinetic Monte Carlo** – zastosowanie wyników symulacji DFT do przeprowadzenia wielkoskalowych obliczeń ($\sim 10\,000$ atomów, $\sim 10^{-3}$ s)
- **Reverse Monte Carlo** - określenie potencjałów oddziaływań międzyatomowych na podstawie obliczeń DFT

- Komplementarność różnych metod badawczych
- Weryfikacja wyników modelowania za pomocą danych eksperymentalnych:
 - eksperymenty modelowania i eksperymenty fizyczne muszą być odpowiednio zaprojektowane, aby możliwe było porównanie ich wyników
- Wynik symulacji jest uproszczonym obrazem rzeczywistego, fizycznego układu
- Analiza danych „data mining” wymaga dedykowanego oprogramowania

Dziękujemy za uwagę

Wojciech Wróbel
Marcin Kryński



NARODOWE CENTRUM NAUKI

2012/05/E/ST3/02767 2013/09/N/ST3/04326

