

РЕШЕТОЧНАЯ МОДЕЛЬ ТОПЛИВНОЙ ЯЧЕЙКИ С НОРМАЛЬНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ВЫСОТ МЕЖУЗЕЛЬНЫХ БАРЬЕРОВ

к.ф.-м.н. Грода Я.Г., д.ф.-м.н. Вихренко В.С.

Белорусский государственный технологический университет, Минск

Введение. Основными методами моделирования процессов, протекающих в твердо топливных элементах на атомарном уровне, являются метод молекулярной динамики (МД) и динамический метод Монте-Карло (ДМК). При этом первый из них позволяет моделировать поведение систем на временных масштабах порядка десятков наносекунд. В то же время ряд важных процессов в топливных элементах происходит на временах значительно больших наносекундного диапазона. Поэтому для моделирования таких процессов применение ДМК оказывается значительно более выгодным с точки зрения временных затрат по сравнению с МД-моделированием. Это обусловлено в первую очередь тем, что в рамках ДМК время измеряется в абстрактных шагах алгоритма Монте-Карло (МКШ). Это позволяет рассмотреть такие явления как адсорбция или диффузии за один МКШ в отличие от МД-моделирования, в котором используются временные шаги малой величины и отслеживаются промежуточные состояния атомов.

С целью применения ДМК к изучению электрофизических свойств топливной ячейки на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония в работе [1] была предложена квазиодномерная решеточная модель данной системы. В дальнейшем в работах [2-4] было исследовано влияние параметров данной модели на свойства моделируемых систем. В частности было показано, что электростатическое взаимодействие между ионами и флуктуации энергетических барьеров вносят значительный вклад в энергию активации миграции частиц. Также было установлено, что при заблокированных электродах в приэлектродных областях образуются двойные электрические слои толщиной не более нескольких постоянных решетки.

В настоящей работе предложена еще одна возможная квазиодномерная решеточная модель топливной ячейки, допускающая в дальнейшем более очевидное обобщение на случай более сложных физических систем.

Модель. В рамках предлагаемой модели весь массив электролита разбит на укрупненные ячейки, каждая из которых содержит по одной вакансии в подрешетке кислорода и по два иона иттрия, что обеспечивает электронейтральность системы. Ионы иттрия и циркония малоподвижны, тогда как ионы кислорода могут перемещаться в вакантные узлы.

На рис. 1 укрупненные ячейки показаны вертикальными слоями, в каждом из которых положительные ионы не показаны в силу их условной неподвижности, а отрицательные ионы кислорода представлены темными кружками. В используемой ниже модификации этой модели предполагается, что каждая ячейка может находиться в одном из трех возможных состояний по кислороду: быть вакантной, быть занятой одним или двумя ионами. Возможность занятия ячейки более чем одной частицей обеспечивает дополнительные пути их миграции и возможность перестановки ионов вдоль горизонтальной оси, отсутствующую в чисто одномерных моделях.

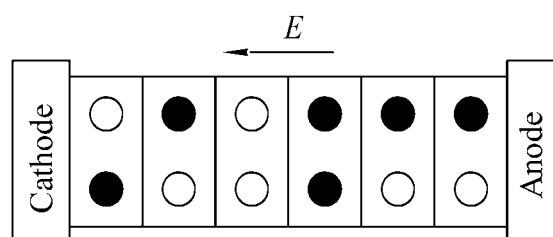


Рис. 1. Квазиодномерная модель топливной ячейки. Ионы кислорода показаны темными кружками, вакансии по кислороду - светлыми

Вычисление энергии активации в рамках динамического метода Монте-Карло. В описанной выше модели ионы кислорода могут совершать термоактивированные, с учетом действия внешних и внутренних электрических полей, переходы из одного слоя в другой. Процесс их миграции может быть смоделирован в рамках динамического метода Монте-Карло. Основное отличие ДМК от классического алгоритма Метрополиса [5] состоит в явном вычислении энергии активации E_a , которая определяет вероятность перехода частицы в соседний слой и является ключевым понятием данного подхода.

При заданной энергии активации вероятность перехода частицы в соседнее положение P определяется выражением аррениусовского вида

$$P = P_0^{-1} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (1)$$

где P_0 – нормировочный предэкспоненциальный фактор, k_B – постоянная Больцмана, T – температура.

При учете внешних и внутренних электрических полей энергия активации E_a может быть представлена в виде:

$$E_a = E_B(E_0, \sigma) + E_F, \quad (2)$$

где величина межузельного барьера E_B представляет собой случайную величину, подчиняющуюся нормальному распределению с математическим ожиданием E_0 и среднеквадратичным отклонением (дисперсией) σ . Вклад E_F электрических полей в энергию активации определяется электростатическим взаимодействием ионов и может быть записан как:

$$E_{jF} = h(U + E_{j\text{ion}}) + E_{j\text{sheet}}, \quad (3)$$

где $h=\pm 1$ и определяется направлением прыжка отрицательно заряженного иона со слоя j на слой $j-1$ либо $j+1$, соответственно; α – симметризационный множитель, в дальнейшем полагается $\alpha=0.5$, что соответствует малому отклонению в высоте энергетического барьера при прямом и обратном прыжке; U – энергия внешнего электрического поля, $E_{j\text{ion}}$ – вклад в общее электрическое поле со стороны подвижных и неподвижных ионов электролита всех его слоев за исключением слоя j ; $E_{j\text{sheet}}$ – вклад в общее электрическое поле со стороны ионов, расположенных в слое j , т.е. в том же слое что и движущийся ион [4]

$$E_{j\text{ion}} = \frac{\Delta E}{2} \left(\sum_{k=j+1}^N Q(k) - \sum_{k=1}^{j-1} Q(k) \right), \quad E_{j\text{sheet}} = \frac{\Delta E}{2} (Q(j) - q), \quad (4)$$

где ΔE – энергия взаимодействия двухзарядных ионов кислорода, находящихся в соседних плоскостях в расчете на 1 ион; $Q(k)$ – заряд k -го слоя модели; q – заряд подвижного иона.

Параметры модели. Согласно данным работы [1] параметр укрупненной решетки a_0 и средняя величина межузельного барьера E_0 могут быть приняты 0,737 нм и 0,83 эВ, соответственно. Тогда, полагая напряженность внешнего электрического поля равной 10^6 В/м для энергии внешнего электрического поля получаем

$$U = 2eEa_0 = 2.36 \cdot 10^{-21} \text{ Дж} \approx 1.5 \cdot 10^{-2} \text{ эВ}, \quad (5)$$

где e – заряд электрона.

В свою очередь, полагая диэлектрическую проницаемость среды ϵ с учетом частичной экранировки ионов электронной подсистемой твердого электролита равной 200, для энергии взаимодействия двухзарядных ионов кислорода ΔE получаем

$$\Delta E = \frac{2e^2}{\epsilon\epsilon_0 a_0} = 3.93 \cdot 10^{-20} \text{ Дж} \approx 0.2455 \cdot 10^{-2} \text{ эВ}, \quad (6)$$

где ϵ_0 – электрическая постоянная.

Алгоритм моделирования. Моделируемая система содержит $L = 128$ ячеек. В

начале процедуры моделирования каждая такая ячейка содержала ровно один подвижный ион кислорода, что обеспечивало электронейтральность как всей системы, так и каждой ячейки в отдельности.

В рамках предлагаемого алгоритма моделирования случайным образом осуществляется выбор подвижного иона, занимающего ячейку j . После этого определяется направление его возможного перехода – ячейка $k = j \pm 1$. Если ячейка-приемник k оказывается занятой двумя другими отрицательными ионами, то переход считается невозможным, т.к. каждая ячейка в рассматриваемой модели может быть занята не более чем двумя частицами. Тем не менее, попытка этого перехода учитывается. Если переход возможен, то он считается происходящим с вероятностью, определяемой соотношениями (1) – (4). При этом нормировочная вероятность P_0 подбирается из условия недопущения $P > 1$ при непосредственно в ходе моделирования. Для принятия либо отклонения рассматриваемого перехода генерируется случайное число P_r из диапазона $[0;1]$, которое сопоставляется с P . Если $P \geq P_r$ то переход считается произошедшим, если $P < P_r$ то переход отклоняется.

Повторение описанной процедуры L раз, формирует один шаг алгоритма Монте-Карло (МКШ). Сама процедура моделирования состоит из $2.02 \cdot 10^7$ МКШ. При этом дополнительные первые $2 \cdot 10^4$ шагов отводятся для перехода системы в равновесное состояние (эквilibризация системы) и не учитываются при последующем усреднении результатов моделирования. После выполнения каждых 100 шагов производится перестройка решетки, заключающаяся в новой расстановке случайных межузельных барьеров в соответствии с выбранным распределением.

При определении высот межузельных барьеров E_B переход от равномерно распределенных псевдослучайных величин из диапазона $(0;1]$ к величинам, подчиняющимся нормальному распределению осуществляется с помощью преобразования Бокса-Мюллера [6]

$$z_1 = \cos(2\pi\varphi)\sqrt{-2\ln r}, \quad z_2 = \sin(2\pi\varphi)\sqrt{-2\ln r}, \quad (7)$$

где φ , r – независимые случайные величины, равномерно распределенные на интервале $(0;1]$, а z_1 , z_2 – два независимых числа, удовлетворяющие стандартному нормальному распределению с математическим ожиданием 0 и дисперсией 1.

Преобразование (7) является формально точным, однако его использование предъявляет повышенные требования к качеству генератора псевдослучайных чисел. Качество его работы может быть дополнительно повышено путем периодического сброса генератора в процессе моделирования и введения нового затравочного параметра, основанного на текущем системном времени.

После определения величин z_1 и z_2 случайная величина барьера, распределённая нормально с заданным математическим ожиданием E_0 и среднеквадратичным отклонением σ , определяется по формуле

$$E_B = E_0 + \sigma z, \quad (8)$$

где в качестве z выступает случайно выбранное z_1 либо z_2 .

Для определения величины заряда, проходящего через электроды, а, следовательно, и тока, протекающего через электролит, используются периодические граничные условия. В свою очередь, если отказаться от периодических граничных условий и запретить ионам покидать моделируемую систему, то путем усреднения зарядов в слоях по времени можно определить равновесное пространственное распределение отрица-

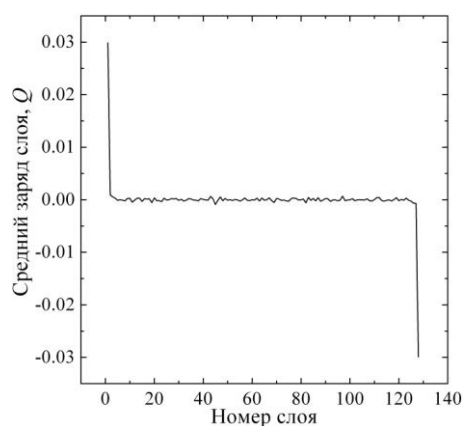


Рис. 2. Распределение заряда в модели при $\sigma = 0$ и $T = 1000$ K

тельно з арженных ионов во внешнем поле.

Результаты моделирования и их обсуждение. Рассмотрение системы с закрытыми границами показало, что, как и в случае рассмотренной в работах [2-4] квазиодномерной модели, вблизи каждого из электродов образуется двойной электрический слой. При этом, суммарный заряд такого двойного слоя и его ширина практически не зависят ни от температуры, ни от флуктуаций высот межузельных барьеров. Типичный вид пространственного распределения заряда в рассматриваемой модели представлен на рис. 2.

Как было отмечено выше, использование в алгоритме моделирования периодических граничных условий дает возможность определить суммарный заряд, прошедший через каждый из электродов за все время моделирования, т.е. фактически определить ток, протекающий через электролит. Анализ результатов моделирования показал, что количество ионов, прошедших через анод и катод, может быть описано выражением аррениусовского вида (см. рис. 3)

$$n_{A(C)} = A \exp\left(-\frac{E_{A(C)}}{k_B T}\right). \quad (9)$$

При этом оказывается, что $E_C - E_A \ll E_{A(C)}$, а предэкспоненциальный фактор A при проходе ионов через катод и анод одинаков в силу того, что в высокотемпературном пределе число частиц, прошедших через электроды в двух направлениях, практически одинаково.

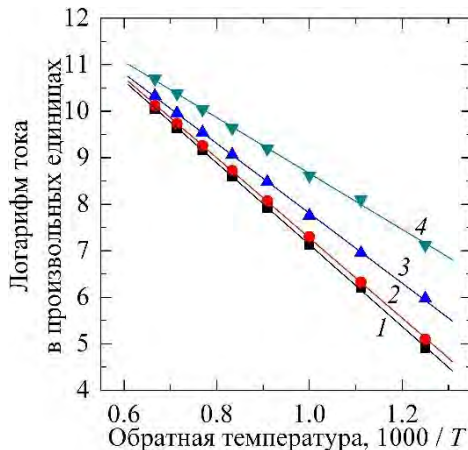


Рис. 3. Зависимость логарифма суммарного заряда, прошедшего через электрод, от обратной температуры для системы с $\sigma = 0.01$ эВ (линия 1), 0.05 эВ (2), 0.10 эВ (3), 0.15 эВ (4)

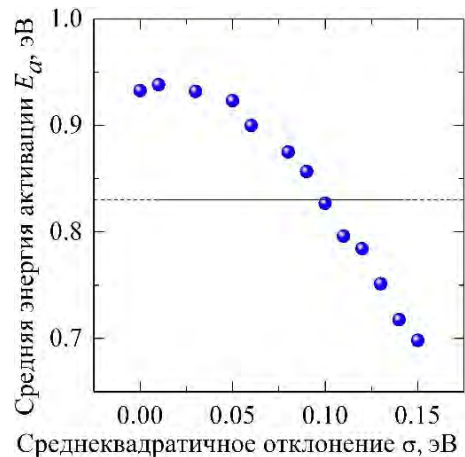


Рис. 4. Зависимость средней энергии активации от дисперсии

Разность частиц, прошедших через анод и катод, определяет ток, протекающий через электролит, и электропроводность системы λ

$$J = n_A - n_C = A \frac{E_C - E_A}{k_B T} \exp\left(-\frac{\langle E \rangle}{k_B T}\right), \quad \langle E \rangle = \frac{E_C + E_A}{2}. \quad (10)$$

Это означает, что λT подчиняется аррениусовскому закону, а энергия активация для электропроводности может быть вычислена на основе данных о проходах ионов через каждый из электродов.

Моделирование показало, что в случае системы с одинаковыми межузельными барьерами электростатическое взаимодействие приводит к увеличению энергии активации на 12% или 0.1 эВ по сравнению с исходной величиной барьера.

На рис. 4 представлена зависимость средней энергии активации от дисперсии σ . Представленные здесь данные приведены к единой системе, соответствующей средней величине межузельного барьера равной 0.83 эВ. Это значение показано на рисунке пунктирной линией.

В целом можно отметить, что увеличение параметра дисперсии приводит к суще-

ственному снижению средней энергии активации. В случае моделируемой системы с $\varepsilon = 200$ оказывается, что при $\sigma = 0.10$ эВ удается полностью компенсировать повышение энергии активации, вызванное электростатическим взаимодействием, и при дальнейшем повышении дисперсии обеспечить значения энергии активации меньшие чем средняя величина межузельного барьера.

*Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Ф16К-061).

ЛИТЕРАТУРА

1. Modak, A.U. Kinetic Monte Carlo simulation of a solid-oxide fuel cell: I. Open-circuit voltage and double layer structure / A.U.Modak, M.T. Lusk // *Solid State Ionics*. – 2005. – Vol. 176. – P. 2181–2191.
2. Bokun, G.S. Charge distribution around nanoscale nonhomogeneities in solid state ionics / G.S. Bokun, Ya.G. Groda, R.N. Lasovsky, V.S. Vikhrenko // *Nanomaterials: Applications and Properties*. – 2015. – Vol. 4, no. 1. - art. no. 01PCSI07 (4 p.)
3. Грода, Я.Г. Квазиодномерная решеточная модель топливной ячейки / Я.Г. Грода // *Труды БГТУ*. – 2015. – № 6 (179): Физ.-мат. науки и информатика. – С. 38–42.
4. Грода, Я.Г. Влияние параметров случайного распределения высот межузельных барьеров на энергию активации в рамках квазиодномерной решеточной модель топливной ячейки / Я.Г. Грода, В.С. Вихренко // *Труды БГТУ*. – 2016. – № 6 (188): Физ.-мат. науки и информатика. – С. 46-50.
5. Uebing, C. A Monte Carlo study of surface diffusion coefficients in the presence of adsorbate-adsorbate interactions / C. Uebing, R. Gomer // *The Journal of Chemical Physics*. – 1991. – Vol. 95, no. 10. – P. 7626–7652.
6. Box, G.E.P. A note on the generation of random normal deviates / G.E.P. Box, M.E. Muller // *The Annals of Mathematical Statistics*. – 1958. – Vol. 29. – P. 610–611.

E-mail: groda@belstu.by
vvikhre@mail.ru

Поступила в редакцию 11.09.2016