钇掺杂锆酸钡中点/线缺陷结构及氧扩散机理的分子动力学模拟

李雪娇¹, 唐忠锋^{1*}, 张莉²

1. 中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800

2. 天津市建筑工程学校, 天津 300221

*通讯作者, E-mail: tangzhongfeng@sinap.ac.cn

收稿日期: 2019-04-12; 接受日期: 2019-06-10; 网络版发表日期: 2019-07-10

国家重点研发计划(编号: 2018YFB1501002)、青海科技重大专项(编号: 2017-GX-A3)和国家留学基金(编号: 01706890039)资助

摘要 钇掺杂锆酸钡具有优异的化学稳定性和离子电导率, 是固体氧化物燃料电池电解质最有吸引力的候选材料之一. 本文采用经典分子动力学模拟方法首次研究点缺陷和线缺陷共存的锆酸钡体系, 分别得到钇掺杂剂和氧空位浓度以及刃位错对体系结构和氧传输性质的影响. 结果表明, 钇掺杂剂浓度过高或者过低, 都不利于氧传导; 无论有无刃位错缺陷, 30%钇掺杂锆酸钡体系的氧离子扩散系数更高. 在1073.15 K的温度下, 掺杂剂浓度小于30%时, 刃位错的存在会加速氧离子扩散, 这一现象可以通过刃位错、氧空位以及氧离子之间的富集-慢跑传输机制来解释. 因此, 在固体电解质的实际应用中, 锆酸钡的掺杂剂浓度不能太高, 并且可以考虑制造线缺陷来提高离子电导率.

关键词 钇掺杂锆酸钡, 分子动力学, 缺陷, 刃位错, 扩散系数

1 引言

锆酸钡(BaZrO_3 , BZO)基钙钛矿型陶瓷材料由于出色的化学稳定性和高的离子电导率而一直活跃于固体氧化物燃料电池电解质的研究中^[1-3]. 钇掺杂的锆酸钡($\text{BaZr}_{1-2\delta}\text{Y}_{2\delta}\text{O}_{3-\delta}$, BZY)是一类典型的固态电解质, 原晶格中的锆离子(Zr^{4+})被大半径、低电荷的钇离子(Y^{3+})取代, 形成氧空位($\text{V}_\text{O}^\bullet$)缺陷. BZY材料在实际水热化、高温烧结或应力作用下也会形成间隙点缺陷、刃位错等线缺陷以及晶粒边界等面缺陷等^[4]. 目前, 关于BZY缺陷结构和扩散性质的实验研究多是围绕点缺陷

展开, 采用电化学阻抗谱分析、X射线衍射、扫描电子显微镜等方法探究材料结构、掺杂剂种类、浓度以及局部结构对于载流子扩散的影响^[5-7], 少数研究探讨晶粒边界对离子传输性质的影响^[8,9]. 另外, 与BZY相关的模拟计算主要研究其空位形成能、载流子的跳跃势垒、与掺杂离子的相互作用及其扩散路径的识别等^[10-13].

缺陷类型的复杂性增大了构建计算模型的难度, 因此只有少数文献涉及晶粒边界对离子扩散的影响^[14,15], 还没有对具有刃位错线缺陷的BZY体系结构及传输性质的研究. 实验表明, 具有刃位错缺陷的金

引用格式: Li X, Tang Z, Zhang L. Molecular dynamics simulations of point/line defect structures and oxygen diffusion mechanism in yttrium-doped barium zirconate. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 1104–1113, doi: 10.1360/SSC-2019-0044

金属材料内部会形成位错-管道, 加速离子传输, 导致其离子扩散系数可以增加几个数量级; 且位错-管道对金属材料的电化学性能和磁性能等也有重要影响^[16]. 然而, 在 SrTiO_3 和 CeO_2 等钙钛矿型材料中, 刃位错缺陷对离子传输性能的影响恰恰相反, 不仅没有加速离子扩散反而降低了离子的电导率^[17-19]. BZY体系在较高温度下(≥ 1073.15 K)的离子扩散是由 $\text{V}_\text{O}^\bullet$ 介导的, 但氧扩散与刃位错缺陷在原子/分子层面的作用机制至今仍不明确. 因此, 探索共存点缺陷和线缺陷的BZY材料中氧传输性质和机制, 对理解缺陷结构及其在宏观迁移行为中的作用至关重要, 也为BZY基固体电解质材料的应用提供理论依据和设计方案.

分子动力学(MD)模拟用于研究体系在一段时间内的粒子运动状态和相互作用, 并已成功应用于钙钛矿类材料中离子扩散的研究^[20,21]. Stokes和Islam^[22]采用MD模拟结合Coulomb和Buckingham势研究了 BaZrO_3 和 BaPrO_3 中点缺陷和掺杂剂的相互作用以及氧离子的迁移特征. 目前报道中, 只有关于高温下 SrTiO_3 和高压下 MgSiO_3 中刃位错与 $\text{V}_\text{O}^\bullet$ 的相互作用及其对氧扩散动力学影响的研究^[23,24], 未见BZY体系中刃位错与氧扩散机理的研究工作. 因此, 本文将设计包含 Y^{3+} 取代缺陷、 $\text{V}_\text{O}^\bullet$ 缺陷和刃位错缺陷的复杂BZY体系, 采用MD方法模拟不同浓度钇掺杂的体系, 应用Buckingham势来描述离子间短程相互作用, 比较研究具有刃位错(Disl BZY)和没有刃位错(Bulk BZY)的体系在临界温度1073.15 K时的结构特征和离子传输性质, 揭示点缺陷和线缺陷间的相互作用机理及其对氧扩散的影响.

2 计算部分

2.1 模拟体系

本文选择构建具有两个对称线缺陷结构的 $5 \times 25 \times 32$ BZY体系, 既保证模拟体系足够大以形成刃位错, 又保证体系结构周期性对称. 首先, 从晶体数据库中获得纯相BZO的结构文件(空间点群为 $Pm\bar{3}m$, 立方晶格参数为 $4.256 \text{ \AA}$)^[25], 参考 SiTiO_3 体系的沿滑移面 $\langle 100 \rangle \{011\}$, 将BZO元胞定向到 $[0\bar{1}1] [100] [011]$ 方向, 构建 $5 \times 25 \times 32$ 的BZO超胞得到Bulk BZO模型, 其 x 、 y 、 z 尺寸分别为2.968、10.494、18.996 nm; 然后, 沿 z

轴挖掉中间两列 BaO 和 ZrO_2 晶格(共165个 BaZrO_3), 经初步MD弛豫, 即可得到具有两个无相互作用的刃位错的Disl BZO模型, 其三维结构矩阵如图S1(a) (网络版补充材料)所示; 最后, 采用不同浓度的 Y^{3+} 随机取代 Zr^{4+} , 并挖取 Y^{3+} 数目一半的晶格氧形成 $\text{V}_\text{O}^\bullet$ 以保证体系呈电中性, 分别构建包含点缺陷的Bulk BZY和Disl BZY体系. 为使模型图清晰可见, 图1(a)仅描绘了Disl BZO中 yz 平面上 Zr^{4+} 的分布, 并分别表示出两个位错核的位置; 图1(b)是30%的 Y^{3+} 掺杂体系(Disl BZY30)中 $\text{Zr}^{4+}/\text{Y}^{3+}$ 在 yz 平面的原子分布图, Bulk和Disl BZY体系的全原子分布图如图S1(b)所示.

表1总结了Bulk和Disl体系对应的原子数目以及 Y^{3+} 和 $\text{V}_\text{O}^\bullet$ 的摩尔浓度, 所有体系的初始结构都采用ATOMSK程序构建^[26]. 如表1所示, Bulk和Disl体系中 Ba^{2+} 的数目不变, 分别为8000和7835; Zr^{4+} 和 Y^{3+} 的总和不变, 与 Ba^{2+} 原子数目相当; Y^{3+} 数目分别从0增加到4800和4702, 两个体系的摩尔浓度基本一样, 从0增加到60%; $\text{V}_\text{O}^\bullet$ 和 O^{2-} 的总数不变, $\text{V}_\text{O}^\bullet$ 的个数是 Y^{3+} 数目的一半, 其摩尔浓度从0变化到10%. Bulk和Disl体系总的原子数目因 $\text{V}_\text{O}^\bullet$ 的增多而减少, 所有研究体系均以 Y^{3+} 浓度的近似值来简化描述, 分别为BZY4、BZY15、BZY30、BZY36、BZY45、BZY60. 为了快速得到平衡稳定的初始结构, 并充分考虑掺杂元素/氧空位的分布对体系性能的影响, 所有体系的初始结构均使用蒙

图1 (a) Disl BZO中 Zr^{4+} 以及(b) Disl BZY30中 Zr^{4+} 和 Y^{3+} 在 yz 平面的离子分布图. 色标: 绿色代表 Zr^{4+} , 红色代表 Y^{3+} (网络版彩图)

Figure 1 Ionic distribution map at the yz plane of Zr^{4+} in (a) Disl BZO, and of Zr^{4+} and Y^{3+} in (b) Disl BZY30. Color code: green, Zr^{4+} ; red, Y^{3+} (color online).

表 1 Bulk和Disl 5×25×32超胞体系的离子数目和摩尔浓度

Table 1 Ionic numbers and mole concentrations of Bulk and Disl 5×25×32 supercell systems

System	Total	Ba ²⁺	Zr ⁴⁺	Y ³⁺	Y (%)	O ²⁻	V _O ^{••}	V _O ^{••} (%)
Bulk BZO	40000	8000	8000	0	0.00	24000	0	0.00
Bulk BZY4	39850	8000	7700	300	3.75	23850	150	0.63
Bulk BZY15	39400	8000	6800	1200	15.00	23400	600	2.50
Bulk BZY30	38800	8000	5600	2400	30.00	22800	1200	5.00
Bulk BZY36	38560	8000	5120	2880	36.00	22560	1440	6.00
Bulk BZY45	38200	8000	4400	3600	45.00	22200	1800	7.50
Bulk BZY60	37600	8000	3200	4800	60.00	21600	2400	10.00
Disl BZO	39175	7835	7835	0	0.00	23505	0	0.00
Disl BZY4	39028	7835	7541	294	3.75	23358	147	0.63
Disl BZY15	38587	7835	6659	1176	15.01	22917	588	2.50
Disl BZY30	38000	7835	5485	2350	29.99	22330	1175	5.00
Disl BZY36	37765	7835	5015	2820	35.99	22095	1410	6.00
Disl BZY45	37412	7835	4309	3526	45.00	21742	1763	7.50
Disl BZY60	36824	7835	3133	4702	60.01	21154	2351	10.00

特卡洛(MC)模拟方法初步优化.

2.2 模拟方法

本文采用MD方法分别模拟Bulk和Disl BZY体系的势能面, 该势能面由体系中所包含的力场模型和参数确定. BZY体系属于无机离子型化合物, 其离子间相互作用采用Coulomb-Buckingham势函数来描述^[22,27], 具体形式如下:

$$V_{ij} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + A_{ij} e^{-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (1)$$

式中等号右边第一项为库仑作用, 是离子间最基本的长程作用; q_i 、 q_j 和 r_{ij} 分别代表体系中两个相互作用离子的电荷和离子间距离. 第二项为短程排斥作用, 是两个离子靠得非常近, 达到或接近电子云相互重叠的距离而引起的; 该作用对体系势能的贡献与 r_{ij} 呈指数关系, ρ_{ij} 为指数项系数. 第三项为色散作用, 是由电子云分布不对称引起的; 与库仑作用和排斥作用相比, 色散吸引作用相当微弱, 色散系数 C_{ij} 为正数(或者为零), 所以体系的色散势随离子间距离的减小而降低^[28]. 式中不同离子对的力场势参数 A_{ij} 、 ρ_{ij} 和 C_{ij} 见表S1(网络版补充材料)^[22,27].

MC模拟采用随机抽样的方法跨越时间因素寻求能量最低点, 克服动力学能垒, 允许非物理的运动, 可

以增加、删除或者随机交换原子位置等^[29]. 本文的MC模拟采用atom/swap命令随机交换Y³⁺和Zr⁴⁺的位置, 交换次数设置为100次/100步, 共尝试交换200000次. 然后, 在MC优化构型的基础上进行NPT系综的MD模拟, 共模拟8 ns, 取得平衡稳定结构. 最后, 以NPT模拟获得的构型作为正则系综(NVT)模拟的初始结构, 继续执行5 ns的MD模拟, 统计氧离子的运动轨迹和规律. MD模拟的具体细节如下: 在BZY模拟体系中分别施加周期性边界条件以近似实际宏观体系, 采用Nosé-Hoover算法调控温度和压力, 温度设置为1073.15 K (此温度下氧空位传导占主导), 压力设置为一个大气压, 温度和压力的阻尼因子皆设为0.2; 数据积分采用速度Verlet算法, 积分的时间步长为1 fs; K空间中的长程作用力采用PPPM算法, 截断半径取12 Å; 能量最小化采用最速下降算法, 弛豫过程中能量的收敛标准为10⁻⁶, 力的收敛标准为10⁻⁸. MC和MD模拟计算均采用LAMMPS程序包执行.

3 结果与讨论

3.1 方法验证

3.1.1 BZO体系的局部结构

径向分布函数(RDF)是描述粒子密度随参考粒子

距离变化的统计函数, 在描述材料局部结构中起着至关重要的作用, 也常常用来检验MD力场模型的准确性. 图S2描绘了Bulk和Disl BZO体系的RDF曲线 $g(r)$, 可以看出, 在0~12 Å的径向范围内有高低程度不等的峰分布, 且远距离时仍保持尖锐的峰型, 说明BZO体系具有长程有序的晶体结构. 此外, 通过 $g(r)$ 第一峰的位置可直接获得离子间最近邻距离, 并与X射线衍射结果对照. 其中, Ba-O和Zr-O第一峰的位置分别为2.958和2.070 Å, 与实验值2.969和2.099 Å基本一致, 表明本文采用的分子力场可以准确描述BZO体系的结构特征^[22]. 另外, ABO₃类钙钛矿材料的晶格稳定性与Goldschmidt容忍因子(t)有关, 可通过下式计算:

$$t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} = \frac{R_{\text{Ba-O}}}{\sqrt{2}R_{\text{Zr-O}}} \quad (2)$$

式中 R_A 、 R_B 和 R_O 分别为占据A、B位的阳离子和O²⁻的半径. 依据Ba-O和Zr-O的最近邻距离, 计算出两个体系的容忍因子均为1.021, 一般认为立方对称结构的 $0.95 \leq t \leq 1.05$ ^[30], 可见两个体系都保持立方晶型的稳定结构. 但是, 两个体系的RDFs几乎完全重合, 说明该力场偏硬, 无法清晰辨别Bulk和Disl BZO体系的结构细节.

3.1.2 Y³⁺和Zr⁴⁺随机交换

在MC模拟中, 随Y³⁺和Zr⁴⁺尝试交换次数(swap attempt, SA)的增加, 所有体系的总能(total energy, E)降低, 成功交换次数(swap success, SS)增加, 最终都趋于

平缓, 表明200000次的MC模拟足够得到平衡稳定结构, 这些结构可以作为NPT系踪下MD模拟的初始结构. 以Bulk和Disl BZY30为例, 两个体系的变化规律基本一致(图2(a)), 但由于缺陷的内在排斥作用, Disl体系总能偏高; SS 最高分别为5061和4762次. 为了解释这种变化规律和结构差异, 本文每隔10000步取出1个MC轨迹文件, 统计Y³⁺第二配位壳层O²⁻的平均配位数(N_{Y-O}^{2nd}). 如图2(b)所示, Bulk和Disl BZY30体系的初始Y-O配位数分别为28.22和28.15, 由于Y³⁺取代导致晶格膨胀, Y-O的配位数略小于完美BZO晶胞Zr-O的理论配位数30. 随着 SA 的增加, 两个体系的配位数都逐渐减小到27.30, 意味着原Zr⁴⁺位的Y³⁺ (Y'_{Zr})周围V_O^{••}的数目在逐渐增加, 其中Disl BZY30体系的Y-O配位数下降速率较快, V_O^{••}可以快速俘获Y³⁺, 阻止其与Zr⁴⁺的交换, 导致体系的成功交换次数略低.

3.1.3 晶格参数和化学膨胀

晶格参数(a)是晶体结构最重要的基本参数, 执行NPT系综的MD模拟可获取BZY体系平衡结构的体积, 以此计算 a . a 随化学组分的变化称为化学膨胀, 从 a 随缺陷浓度(δ_i)变化的斜率可以推断出化学膨胀系数(CEC):

$$CEC = \frac{1}{\delta_i} \frac{\alpha_i - \alpha_0}{\alpha_0} \quad (3)$$

为了方便与实验值对照, 本文采用Y³⁺浓度来代替 δ_i ; α_0 和 α_i 分别为完美的和含缺陷BZY结构的晶格参数,

图2 MC模拟的(a) Bulk和Disl BZY30体系总能 E 以及成功交换次数 SS , 以及(b)第二配位壳层Y-O配位数 N_{Y-O}^{2nd} 随尝试交换次数 SA 的变化(网络版彩图)

Figure 2 Monte Carlo simulated (a) total energy E and swap success SS , and (b) coordination number of Y-O in 2nd shell N_{Y-O}^{2nd} for Bulk and Disl BZY30 as a function of swap attempt SA (color online).

α_0 值采用 $4.256 \text{ \AA}^{[25]}$. 图S3展示了MD模拟的Bulk和Disl BZY体系的 α 随Y%的变化以及对应的实验值, 并在表S2中总结了MD模拟后Bulk和Disl BZY超胞体系的模型尺寸. 总体来说, Bulk体系的 α 高于实验值, 而引入线缺陷后, 体积收缩, 优化后的Disl体系的 α 降低, 与实验测量的 α 更加接近. 此外, Bulk体系的CEC为0.0809, 比实验拟合值0.0907~0.0912略微偏低, 而Disl体系的CEC (0.1147)偏高, 且数值离散度较高^[5,31]. 一方面表明, 实验材料中可能存在除点缺陷以外的其他缺陷; 另一方面说明, 本文采用的分子力场稍微低估了BZY体系的分子间相互作用, 尤其是Y-O间作用, 导致晶格参数偏高.

3.2 BZY体系的结构特征

正如3.1.1节所述, 本文采用的力场对体系结构的辨识度不够高, 因此Disl和Bulk BZY体系的RDFs曲线基本一致. 为探究掺杂剂浓度对体系结构的影响, 图3仅描绘了Bulk体系中不同离子对在1073.15 K温度下的 $g(r)$ 及配位数分布曲线 $n(r)$. 从图中可以看出, 随着 Y^{3+} 浓度的增加, Ba-O、Zr-O和Y-O第一配位峰的位置左移, 表明异号离子对的相互吸引作用增强; 而 $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$

的增多导致同号离子对O-O距离增加, 第一峰的位置右移. 此外, Ba-O和O-O的峰型越来越平缓, 峰高逐渐降低, 表明微观层面的离子团簇变得松散; 而Zr-O和Y-O的峰型比较尖锐, 峰高以BZY15体系为临界点, 先降低后增加, 相互作用逐渐增强. 随着 Y^{3+} 浓度从3.75%增长到60%, Ba-O第一峰的位置变化最小, 说明 Ba^{2+} 的位置相对稳定, 基本不受掺杂离子的影响; 而Zr-O和Y-O的第一配位距离变化较大, 平均减小了约4.06%和2.74%, Zr-O距离变化尤其明显.

表2分别总结了6种Bulk和Disl BZY体系的Ba-O、Zr-O、Y-O和O-O第一峰的距离、第一壳层的配位数和容忍因子. 从中可以得出, Disl体系Zr-O距离的变化更加明显, 意味着两个非相互作用的刃位错使结构内部应力缓解, Zr^{4+} 与 O^{2-} 间的相互作用增加. 此外, Ba-O和O-O配位数变化较大, Ba^{2+} 和 O^{2-} 周围的 O^{2-} 个数平均减少了1.12和0.72个, 说明模拟体系中 O^{2-} 在平衡位置附近的热运动较为剧烈; Zr-O和Y-O配位数略微减小, 氧八面体结构随着 Y^{3+} 浓度的增加逐渐扭曲. 从计算得到的容忍因子可以看出, Y^{3+} 含量越高, BZY体系越偏离完美晶胞, 且刃位错会加剧破坏体系整体的立方对称性. 由于线缺陷的存在, Disl体系的Ba-

图3 Bulk BZY中(a) Ba-O、(b) Zr-O、(c) O-O和(d) Y-O的径向分布函数和配位数(网络版彩图)

Figure 3 Radial distribution functions (RDFs) and coordination numbers (CNs) of (a) Ba-O, (b) Zr-O, (c) O-O and (d) Y-O for Bulk BZY systems (color online).

表 2 BZY体系径向分布函数第一峰的位置、容忍因子和第一壳层的配位数

Table 2 The first peak of RDFs, tolerance factors and CNs in the 1st shell of BZY systems

Y (%)	$R_{\text{Ba-O}}$	$R_{\text{Zr-O}}$	$R_{\text{O-O}}$	$R_{\text{Y-O}}$	t	$N_{\text{Ba-O}}$	$N_{\text{Zr-O}}$	$N_{\text{O-O}}$	$N_{\text{Y-O}}$
Bulk BZY									
3.75	2.958	2.070	2.970	2.190	1.010	11.92	5.96	7.95	5.82
15.00	2.958	2.058	2.982	2.178	1.016	11.70	5.87	7.80	5.71
30.00	2.958	2.022	2.982	2.154	1.034	11.40	5.74	7.59	5.58
36.00	2.958	2.022	2.994	2.142	1.034	11.28	5.69	7.50	5.54
45.00	2.958	2.010	2.994	2.130	1.041	11.10	5.61	7.37	5.46
60.00	2.934	1.986	3.006	2.130	1.045	10.80	5.48	7.15	5.33
Disl BZY									
3.75	2.958	2.070	2.970	2.190	1.010	11.90	5.95	7.93	5.82
15.00	2.958	2.046	2.970	2.178	1.022	11.68	5.85	7.93	5.71
30.00	2.958	2.022	2.970	2.154	1.034	11.38	5.72	7.77	5.58
36.00	2.958	2.010	2.982	2.142	1.041	11.12	5.65	7.41	5.54
45.00	2.946	1.998	2.982	2.130	1.043	10.96	5.57	7.56	5.44
60.00	2.934	1.974	3.006	2.130	1.051	10.78	5.43	7.29	5.34

O、Zr-O和Y-O的配位数略低于Bulk体系，而O-O配位数却高于Bulk体系，表明刃位错会在一定程度上促使 O^{2-} 聚集。换句话说，在Disl体系中， $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ 并不是孤立的点缺陷，它们会在压力松弛作用下发生富集。

为了更好地理解刃位错对 $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ 的富集作用，图4(a)描绘了Disl BZY30体系 O^{2-} 的浓度分布，颜色条代表 O^{2-} 的概率，颜色越深，概率越大，浓度越高。即在yz平面上，将模拟体系最后一步的平衡稳定结构分成 100×50 的矩形网格，统计每个网格沿x轴方向的长方体内所有的 O^{2-} 的个数，除以总的 O^{2-} 数目即可得到 O^{2-} 的概率分布。从图中可以明显看出，在位错核内外局部区域，有序的晶体结构塌陷， O^{2-} 浓度减小， $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ 浓度增加，形成双重空白运动轨道。由于位错核的富集作用，局部 O^{2-} 浓度降低，而离子扩散更趋向低浓度区域，以此类推，形成浓度梯度，最终导致 O^{2-} 宏观扩散系数增加。此外， $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ 类似于推移式智能拼图中的空白板(如图4(b)虚线球所示)，在热扰动作用下，任何临近的 O^{2-} 都可以向 $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ 滑动，并形成新的 $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ ，导致离子重新洗牌(shuffling of ions)。而这种热运动也具有引起扩散的随机分量，使 O^{2-} 在双重轨道上慢跑，实现长程迁移，此现象称为富集-慢跑传输机制(gathering-jogging transport mechanism)。

图 4 (a) Disl BZY30中 O^{2-} 的浓度分布图(颜色条代表 O^{2-} 的概率); (b) O^{2-} 和 $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ 重排示意图(网络版彩图)

Figure 4 (a) Distribution map of O^{2-} concentration in Disl BZY30 where the color bar represents the probability of O^{2-} ; (b) schematic diagram of O^{2-} and $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ shuffling (color online).

3.3 自扩散系数

为验证上文所述的富集-慢跑传输机制，本文分别计算了Bulk和Disl BZY体系中 O^{2-} 的扩散性质。通过NVT系综下的MD模拟，可以得到 O^{2-} 的均方位移(MSD)，图5分别展示了1073.15 K下不同 $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ 浓度的Bulk和Disl BZY中 O^{2-} 的MSD。如图所示，所有体系 O^{2-} 的MSD基本都与时间呈线性关系，代表5 ns的MD模拟使 O^{2-} 过渡到稳定扩散。 O^{2-} 的自扩散系数(D_{O})可

以通过以下方程得到:

$$D_o = \frac{1}{6} \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{d(MSD(\tau))}{d\tau} \quad (4)$$

式中, τ 是关联时间, 依据MSD与时间曲线的斜率可以计算 D_o 。考虑到模拟体系初期的不稳定性, D_o 全部采用0.5 ns以后的MSD数据来计算。

图6(a)展示了在1073.15 K下, Bulk和Disl BZY体系中 D_o 与 Y^{3+} 浓度和 $V_o^{\bullet\bullet}$ 浓度的关系。由此可见, 两个体系中 D_o 的数量级都在 $10^{-9} \sim 10^{-8}$ 之间, 且与浓度密切相关。 D_o 随 $Y^{3+}/V_o^{\bullet\bullet}$ 浓度的增加而快速增大, 15%~30%的 Y^{3+} 浓度范围内增长速率减慢, 在5%的 $V_o^{\bullet\bullet}$ 浓度或者30%的 Y^{3+} 浓度时出现一个阈值, 然后迅速减小, Disl BZY体系的变化更加显著, 可见更低或者更高的掺杂

剂浓度都不利于 O^{2-} 传输, 这与实验的研究是一致的[5,31,32]。Bulk和Disl体系中 D_o 的极大值分别为 1.24×10^{-8} 和 $1.47 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, 与Kreuer[33]在1073 K下的10% Y^{3+} 含量的实验测量结果 $6.8 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 相近。值得注意的是, 当 Y^{3+} 浓度低于30%, Disl体系的 D_o 高于Bulk体系, 其中 Y^{3+} 浓度为15%和30%的BZY体系的偏差最大, 分别为 1.53×10^{-9} 和 $1.89 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; 当 Y^{3+} 浓度高于30%而低于60%时, Bulk体系高于Disl体系。为进一步解释缺陷浓度与扩散性质的关系, 本文再次评估了 $V_o^{\bullet\bullet}$ 的扩散系数(D_v), D_v 与 D_o 满足下式所示的通量守恒关系:

$$D_v[V_o^{\bullet\bullet}] = D_o[O] \quad (5)$$

式中 $[V_o^{\bullet\bullet}]$ 和 $[O]$ 分别代表 $V_o^{\bullet\bullet}$ 和 O^{2-} 的浓度。因此推算出

图5 含不同氧空位(a) Bulk和(b) Disl BZY体系的均方位移(网络版彩图)

Figure 5 Mean square displacements of (a) Bulk and (b) Disl BZY systems with different $V_o^{\bullet\bullet}$ (color online).

图6 Bulk和Disl BZY体系中(a) O^{2-} 和(b) $V_o^{\bullet\bullet}$ 的自扩散系数(网络版彩图)

Figure 6 Self-diffusion coefficients of O^{2-} and $V_o^{\bullet\bullet}$ for Bulk and Disl BZY systems (color online).

Bulk体系的 D_v 在 $4.71 \times 10^{-8} \sim 6.84 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 之间, 而Disl体系的 D_v 略微偏高, 为 $5.19 \times 10^{-8} \sim 8.10 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, 与van Duin等^[14]计算的Bulk BZY10体系的扩散系数 $1.1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 基本一致. 此外, 实验中因高温烧结和应力应变会带来晶界阻抗等阻碍离子传输的可能因素, 所以计算的 D_v 也比实验值偏高^[33].

从图6(b)中可以看出, D_v 与 $Y\%$ 指数相关, 随着 $Y\%$ 的增加, $\ln D_v$ 线性下降. 通常, 扩散系数与温度具有指数关系, 满足阿伦尼乌斯方程, 在1073.15 K下, $\ln D_v$ 可表达为:

$$\ln D_v = A - BE_a \quad (6)$$

式中 A 和 B 是系数, E_a 是与温度相关的活化能. 而本文重点探讨掺杂剂浓度以及刃位错对氧扩散的影响, 并未考虑温度这一重要变量, 因此 E_a 无法在本次研究中计算得到. 从图6(b)的结果中可以推断出, $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ 的浓度项包含在系数 B 中, 式(6)可以改写为:

$$\ln D_v = A + B_0 E_a [V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \quad (7)$$

拟合Bulk和Disl BZY体系 D_v 相对 $[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$ 的关系曲线, 得到其斜率分别为-12.36和-13.16. B_0 为常数, 意味着Disl体系的活化能更低, 这是因为线缺陷的存在, 使体系内应力松弛, 氧八面体的旋转能降低, $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ 传输只需要克服更小的能垒^[34]. 因此, 本文得出具有刃位错的掺杂剂浓度低于30%的BZY体系在1073.15 K时会加速 $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ 传导的结论.

补充材料

本文的补充材料见网络版<http://chemcn.scichina.com>. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

致谢 感谢上海大学严六明教授、美国佐治亚理工学院(GT) Meilin Liu教授和Lei Zhang同学的指导和建议, 感谢GT-PACE、上海大学自强4000和上海应用物理所TMSR高性能计算平台的服务.

参考文献

- 1 Yamazaki Y, Blanc F, Okuyama Y, Buannic L, Lucio-Vega JC, Grey CP, Haile SM. *Nat Mater*, 2013, 12: 647–651
- 2 Kreuer KD. *J Membrane Sci*, 2001, 185: 29–39
- 3 Malavasi L, Fisher CAJ, Islam MS. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 4370–4387
- 4 Callister WD, Rethwisch, DG. *Materials Science and Engineering*. 8th Ed. Now York: John Wiley & Sons, 2011. 90–148
- 5 Mburu CW, Gaita SM, Knee CS, Gatari MJ, Karlsson M. *J Phys Chem C*, 2017, 121: 16174–16181
- 6 Oikawa I, Takamura H. *Chem Mater*, 2015, 27: 6660–6667

4 结论

本文采用MD方法研究了1073.15 K下有无刃位错的钇掺杂锆酸钡体系(Bulk BZY和Disl BZY)的结构特征、缺陷间作用机理及氧扩散性质, 为BZY基固体电解质材料的设计提供了重要的理论依据. 研究发现, Buckingham力场低估了离子间相互作用力, 尤其是 Y^{3+} 和 O^{2-} 之间的作用力, 导致晶格参数偏高; 30% Y^{3+} 掺杂的Bulk和Disl体系在1073.15 K时 O^{2-} 和 $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ 的自扩散系数都是最高的, 而更低或更高的 Y^{3+} 浓度均不利于氧传导. 此外, 在15%~30%的 Y^{3+} 浓度区间内, 刃位错的存在更有利于氧扩散; $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ 扩散系数的指数与缺陷浓度呈线性关系; 且 $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ 和 O^{2-} 的富集-慢跑传输机制被首次提出, 用来解释Disl BZY体系中点线缺陷间相互作用机理及其对氧扩散的促进作用.

需要指出的是, 本文的初始模型中只考虑了 $\{100\}$ $\{011\}$ 滑移面上两个无相互作用且对称的刃位错, 而在真实的电解材料中, 位错是多种多样、错综复杂的, 因此需要进一步验证BZY体系中可能的位错方向, 同时复杂化位错结构模型的设计. 另外, 本文只研究了缺陷浓度对体系性质的影响, 还需要进一步探讨温度的影响. 在较低温度且湿润条件下, BZY体系具有双重传导质子和氧空位的能力, 因此还应该设计水掺杂的模拟体系. 在计算方法上, 一方面要在交替杂化MC-MD模拟上努力, 另一方面还要探索新的分子力场(如反应力场), 实现Bulk与Disl体系的O-H势能面的计算.

- 7 Noferini D, Koza MM, Karlsson M. *J Phys Chem C*, 2017, 121: 7088–7093
- 8 Yamazaki Y, Hernandez-Sanchez R, Haile SM. *Chem Mater*, 2009, 21: 2755–2762
- 9 Iguchi F, Sata N, Tsurui T, Yugami H. *Solid State Ion*, 2007, 178: 691–695
- 10 Björketun ME, Sundell PG, Wahnström G. *Phys Rev B*, 2007, 76: 054307
- 11 Merinov B, Goddard Iii W. *J Chem Phys*, 2009, 130: 194707
- 12 Islam MS, Slater PR, Tolchard JR, Dinges T. *Dalton Trans*, 2004, 19: 3061
- 13 Kitamura N, Akola J, Kohara S, Fujimoto K, Idemoto Y. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 18846–18852
- 14 van Duin ACT, Merinov BV, Han SS, Dorso CO, Goddard WA. *J Phys Chem A*, 2008, 112: 11414–11422
- 15 Lee HB, Prinz FB, Cai W. *Acta Mater*, 2013, 61: 3872–3887
- 16 Legros M, Dehm G, Arzt E, Balk TJ. *Science*, 2008, 319: 1646–1649
- 17 Jia CL, Thust A, Urban K. *Phys Rev Lett*, 2005, 95: 225506
- 18 Sun L, Marrocchelli D, Yildiz B. *Nat Commun*, 2015, 6: 6294
- 19 Marrocchelli D, Sun L, Yildiz B. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 4735–4748
- 20 Saiful Islam M. *J Mater Chem*, 2000, 10: 1027–1038
- 21 Schie M, Marchewka A, Müller T, De Souza RA, Waser R. *J Phys Condens Matter*, 2012, 24: 485002
- 22 Stokes SJ, Islam MS. *J Mater Chem*, 2010, 20: 6258–6264
- 23 Waldow SP, De Souza RA. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 12246–12256
- 24 Hirel P, Carrez P, Clouet E, Cordier P. *Acta Mater*, 2016, 106: 313–321
- 25 Jain A, Ong SP, Hautier G, Chen W, Richards WD, Dacek S, Cholia S, Gunter D, Skinner D, Ceder G, Persson KA. *APL Mater*, 2013, 1: 011002
- 26 Hirel P. *Comput Phys Commun*, 2015, 197: 212–219
- 27 Raiteri P, Gale JD, Bussi G. *J Phys Condens Matter*, 2011, 23: 334213
- 28 Yan L, Zhu S. *The Theories and Practices of Molecular Dynamic Simulations*. Beijing: Science Press, 2013. 30–46 (in Chinese) [严六明, 朱素华. 分子动力学模拟的理论与实践. 北京: 科学出版社, 2013. 30–46]
- 29 Guo J, Haji-Akbari A, Palmer JC. *J Theor Comput Chem*, 2018, 17: 1840002
- 30 Brehm JA, Bennett JW, Schoenberg MR, Grinberg I, Rappe AM. *J Chem Phys*, 2014, 140: 224703
- 31 Fabbri E, Pergolesi D, Licoccia S, Traversa E. *Solid State Ion*, 2010, 181: 1043–1051
- 32 Han D, Uda T. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 18571–18582
- 33 Kreuer KD. *Solid State Ion*, 1999, 125: 285–302
- 34 Han D, Hatada N, Uda T. *J Am Ceram Soc*, 2016, 99: 3745–3753

Molecular dynamics simulations of point/line defect structures and oxygen diffusion mechanism in yttrium-doped barium zirconate

Xuejiao Li¹, Zhongfeng Tang^{1*}, Li Zhang²

¹ Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

² Tianjin School of Architecture and Engineering, Tianjin 300221, China

*Corresponding author (email: tangzhongfeng@sinap.ac.cn)

Abstract: Yttrium-doped barium zirconate is one of the most attractive electrolyte candidates for solid oxide fuel cells due to its excellent chemical stability and ionic conductivity. For the first time, this paper studies the barium zirconate systems coexisting point defects and line defects by classical molecular dynamics simulations in combination with the Coulomb-Buckingham potential, and the influences of yttrium dopants and oxygen vacancies concentrations and the edge dislocations on the structures and oxygen transport properties. The calculated results have shown that the diffusion coefficient is related to concentration of dopant, and it is not conducive to oxygen conduction when the dopant concentration is too high or too low. And it is concluded that 30% Y-doped barium zirconates have the highest diffusion coefficients regardless of the presence of edge dislocation defects. In addition, at the temperature of 1073.15 K, the diffusion of oxygen ion has been accelerated by edge dislocations when the dopant concentration is less than 30%, which could be explained by the gathering-jogging transport mechanism among edge dislocation, oxygen vacancy and oxygen ion. Therefore, the dopant concentration of barium zirconate should not be too high in practical applications of solid electrolytes, and it is feasible to introduce line defects to enhance ion conductivity.

Keywords: yttrium-doped barium zirconate, molecular dynamics, defect, edge dislocation, diffusion coefficient

doi: [10.1360/SSC-2019-0044](https://doi.org/10.1360/SSC-2019-0044)