

بررسی اثر آلایش ایتريوم بر نفوذ يون اكسيژن در زیر کونیا با استفاده از روش DFT در بهبود طراحی الكترولیت‌های SOFC

محمدعلی احمدزاده^۱، مسعود پنجه‌پور^{۱*}، و سید جواد هاشمی‌فر^۲

۱. دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

۲. دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

پست الکترونیکی: panjepour@iut.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۰۹/۲۵؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۴۰۲/۱۱/۲۸)

چکیده

امروزه سلول‌های سوختی اکسید جامد (SOFCs) به عنوان یک فناوری در حال توسعه در راستای تولید انرژی پاک و پایدار، کانون توجه محققین در حوزه انرژی و محیط زیست قرار گرفته‌اند. الكترولیت به عنوان قلب SOFC یکی از ارکان اصلی این سلول‌ها به‌شمار می‌آید. به منظور بهینه‌سازی و کاهش دمای عملیاتی SOFCها، ارائه راه حل‌هایی در خصوص افزایش رسانش نفوذ یون اکسیژن در این الكترولیت‌ها ضروری است. از جمله این راه‌حل‌ها، می‌توان به آلایش الكترولیت با عناصر آلایشی اشاره کرد. لذا هدف اصلی این تحقیق، بررسی تأثیر آلایش عنصر ایتريوم بر نفوذ یون اکسیژن در زیرکونیا (به عنوان رایج‌ترین الكترولیت تجاری) است. در این پژوهش، با استفاده از محاسبات نظریه تابعی چگالی (DFT)، اثر آلایش و جایگاه ایتريوم بر انرژی فعال‌سازی مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا براساس پیوندهای اکسیژن (اکسیژن‌های سه‌گانه یا چهارگانه) سه نوع مسیر نفوذ متفاوت در نظر گرفته شد و سپس اثر ایتريوم بر نفوذ یون اکسیژن مورد بررسی قرار گرفت. به طور کلی نتایج نشان می‌دهد که عنصر ایتريوم فارغ از جایگاه آلایش خود در زیرکونیا، انرژی فعال‌سازی نفوذ یون اکسیژن را کاهش می‌دهد. با این وجود، جایگاه ایتريوم نسبت به مسیر نفوذ، تأثیر چشم‌گیری بر انرژی فعال‌سازی می‌گذارد به نحوی که اکسیژن ترجیح می‌دهد از مسیری نفوذ کند که ایتريوم در آن حضور نداشته باشد. همچنین نتایج حاکی از آن است که عنصر ایتريوم باعث ایجاد جایگاه‌های ترجیحی اکسیژن در ساختار می‌شود.

واژه‌های کلیدی: سلول سوختی اکسید جامد، الكترولیت جامد، نظریه تابعی چگالی، نفوذ یونی، آلایش اتمی

۱. مقدمه

و هوا داشته باشد. در این میان، فناوری‌های نوین تولید انرژی نظیر سلول‌های سوختی اکسید جامد^۱ (SOFC) اهمیت بسیاری پیدا کرده‌اند [۲ و ۳]. SOFC یک دستگاه تبدیل انرژی الکتروشیمیایی است که بازده الکتریکی بالایی (بیش از ۷۰٪) ارائه می‌دهد. در این نوع پیل، تولید الکتریسته از طریق نفوذ یون‌های اکسیژن (یا یون‌های هیدروژن) از میان یک لایه الكترولیت جامد رسانای یون، صورت می‌گیرد [۴ و ۵]. لذا استفاده از دمای عملیاتی بالا (۸۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد)

امروزه، بحران انرژی و تغییرات آب و هوایی باعث شده‌اند که جوامع جهانی بیشتر در جستجوی راهکارهای پایدار برای تولید انرژی باشند [۱]. در این راستا توسعه منابع انرژی پاک و پایدار، به منظور کاهش استفاده از منابع آلاینده و کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای و برخورداری از منابع انرژی پاک می‌تواند نقش مهمی در حفظ محیط زیست و کاهش اثرات منفی تغییرات آب

برای دستیابی به رسانایی یونی مطلوب ضروری است [۳، ۶ و ۷]. با وجود بازده فوق‌العاده، دمای عملیاتی بالا باعث ایجاد مشکلاتی در سامانه خواهد شد. از جمله این مشکلات می‌توان به تفجوشی^۱ مواد، ایجاد ترک حاصل از اختلاف ضریب انبساط حرارتی اجزا، مسمومیت کاتالیست‌ها، نفوذ درهم الکترودها با الکترولیت جامد و ناپایداری مکانیکی اشاره کرد [۸]. بنابراین ضروری است با کاهش دمای عملیاتی با حفظ بهره‌وری بالا، بر مشکلات یاد شده غلبه کرد.

یکی از الکترولیت‌های پرکاربرد در SOFC، اکسید زیرکونیوم است [۸-۱۰] که البته در حوزه‌های کاتالیستی [۱۱]، بیوپزشکی [۱۲] و پوشش‌دهی [۱۳] هم کاربرد دارد. ساختار کریستالی زیرکونیوم به دما بستگی دارد. براین اساس، مونوکلینیک فاز پایدار در دماهای پایین است که در دمای ۱۱۷۰ درجه سانتی‌گراد به فاز چهارگوشی و در نهایت در دمای ۲۳۷۰ درجه سانتی‌گراد به فاز مکعبی تبدیل می‌شود [۱۴]. این استحاله‌های ساختاری به شدت با تغییرات حجم همراه است [۸]. از این رو استفاده از الکترولیت اکسید زیرکونیوم در دماهای بالا به دلیل عدم پایداری ساختار محدود خواهد بود. یکی از روش‌های پایدارسازی ساختار زیرکونیوم افزودن عناصر پایدارساز نظیر اکسید ایتیریم است. مشاهدات آزمایشگاهی نشان می‌دهد آلیش ایتیریم که معمولاً همراه با ایجاد جای خالی اکسیژن است، در افزایش رسانش یونی نیز تأثیر مطلوبی داشته و لذا دمای کاری این الکترولیت را از حدود ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد به حدود ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد کاهش می‌دهد. از این رو درک سازوکار اثر ایتیریم در عملکرد YSZ توجه بسیاری از محققان را به خود اختصاص داده است.

در سوی دیگر، روش‌های محاسباتی می‌توانند در توسعه درک رفتارهای نفوذی در الکترولیت‌های جامد در SOFCها یک ابزار کارآمد باشند [۱۵] و نتایج حاصل از شبیه‌سازی درکنار آزمایش‌های تجربی می‌تواند به درک سازوکارهای پیشنهادی کمک شایانی داشته باشد [۱۶]. کاشیما و همکاران [۱۷] با

استفاده از روش‌های سینتیک مونت-کارلو^۲ (KMC) و محاسبات ابتدا به ساکن، به بررسی اثرات کرنش و عیوب ساختاری بر انرژی فعال‌سازی مهاجرت جای خالی یون اکسیژن در فصل مشترک YSZ و SrTiO₃ پرداخته‌اند. نتایج آنها نشان می‌دهد که نوسان و کرنش ساختاری می‌تواند باعث افزایش رسانش یونی در YSZ شود. با استفاده از روش‌های تجربی و نظریه تابعی چگالی^۳ (DFT)، اثرات آلیش با عناصری نظیر اسکاندینیوم و ایتیریم توسط ژو و همکاران [۷] مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج آنها نشان می‌دهد که انرژی پیوند براساس نوع پیکربندی اتم‌های اسکاندینیوم و ایتیریم متفاوت خواهد بود. گروهی از پژوهشگران [۱۸ و ۱۹] نیز با استفاده از محاسبات DFT و سینتیک مونت کارلو، اثرات انرژی پیوند و رسانش یونی و هدایت یون اکسیژن به عنوان تابعی از غلظت عناصر آلیشی را در الکترولیت‌های SOFC پیش‌بینی کردند. ثابت‌های شبکه، انرژی‌های فعال‌سازی و رسانش یونی YDC^۴ و YSZ^۵ به عنوان تابعی از غلظت عناصر آلیشی محاسبه شده است [۲۰]. هرچند در حال حاضر مطالعاتی درباره نفوذ یون اکسیژن در ساختارهای زیرکونیوم پایدار شده صورت گرفته است، اما درک متقابل نفوذ اکسیژن و اثرات عناصر آلیشی، نقش انرژی پیوند بین عناصر و اثر پیکربندی همچنان به مطالعات بیشتری در این زمینه نیاز دارد. از این رو در این تحقیق با استفاده از روش DFT و بهره‌گیری از پیکربندی‌های متفاوت ساختاری، به بررسی سازوکار نفوذ نظیر انرژی فعال‌سازی نفوذ یون اکسیژن و اثر آلیش ایتیریم در ساختار زیرکونیوم پرداخته می‌شود.

۲. معرفی مسئله

تشکیل و نفوذ یون اکسیژن رکن اصلی تولید الکتریسته در SOFCها به‌شمار می‌آید. در ابتدا مولکول اکسیژن توسط کاتد به اتم‌های اکسیژن شکسته شده و در ادامه با گرفتن الکترون، به یون اکسیژن تبدیل می‌شود.

۱. Sintering

۲. Kinetic Monte Carlo

۳. Density functional theory

۴. Yttria-doped ceria

۵. Yttria-stabilized zirconia

جدول ۱. مکان‌های وایکوف بر اساس مطالعه تجربی [۲۴].

		کسر مختصات اتمی
Zr	x	۰/۲۷۵۴
	y	۰/۰۳۹۵
	z	۰/۲۰۸۳
O1	x	۰/۰۷۰۰
	y	۰/۳۳۱۷
	z	۰/۳۴۴۷
O2	x	۰/۴۴۹۶
	y	۰/۷۵۶۹
	z	۰/۴۷۹۲

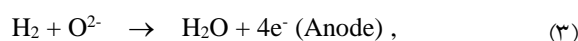
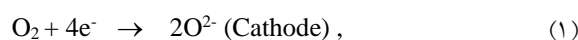
هدایت یونی و T، دما برحسب کلین است. بدیهی است که با توجه به این رابطه، با کاهش انرژی فعال‌سازی نفوذ، در یک دمای ثابت، رسانش یونی افزایش می‌یابد. در این پژوهش فاز منوکلینیک زیرکونیا به عنوان ساختار پایه در نظر گرفته شده است؛ زیرا در دمای کاری سلول‌های سوختی اکسید جامد (حدود ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد)، این فاز پایدارتر است.

مطابق شکل ۱، در این ساختار، اتم‌های زیرکونیوم در گوشه‌های شبکه مکعبی به صورت مرکز متقارن قرار گرفته‌اند. براساس مطالعات تجربی [۲۴] گروه فضایی P2₁/c و مکان‌های وایکوف ساختار زیرکونیای منوکلینیک به طور دقیق مشخص شده است که در جدول ۱ ارائه شده‌اند. با توجه به ساختار منوکلینیک زیرکونیا، اکسیژن در دوسایت متفاوت می‌تواند قرار گیرد. این بدان معناست که اکسیژن می‌تواند با ۳ اتم یا ۴ اتم زیرکونیوم پیوند دهد که به ترتیب اکسیژن‌های سه‌گانه و چهارگانه نامیده می‌شوند (شکل ۱). نکته قابل توجه در تعیین مسیرهای نفوذی، موقعیت سایت‌های اکسیژن در ساختار زیرکونیا است. براین اساس، اکسیژن می‌تواند از سایت‌های سه‌گانه^۱ (اکسیژن سه-گانه) و چهارگانه^۲ (اکسیژن چهارگانه)، به سایت سه‌گانه و یا چهارگانه دیگر نفوذ کند. بنابراین ضروری است که اثرات سایت‌های اکسیژن نیز بررسی شود. از این‌رو، در این پژوهش سه مسیر نفوذ متمایز مورد بررسی قرار می‌گیرد که عبارتند از چهارگانه به چهارگانه، سه‌گانه به سه‌گانه و چهارگانه به سه‌گانه که به طور نمادین در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. از آنجایی که نفوذ در مسیر چهارگانه به سه‌گانه مورد بررسی قرار می‌گیرد، فرض می‌شود که مسیر بالعکس آن، یعنی مسیر سه‌گانه به چهارگانه، تفاوتی در سازوکار حاکم نخواهد داشت و تنها می‌تواند در آنتالپی فرایند مؤثر باشد. بنابراین از این مسیر صرف نظر شده است.

۳. روش محاسبات

در این تحقیق، نظریه تابعی چگالی (DFT) با استفاده از کد محاسباتی CASTEP^۳ [۲۴] پیاده‌سازی شده است.

سپس یون اکسیژن از میان الکترولیت جامد نفوذ کرده و در انتها با از دست دادن الکترون خود در آند، با هیدروژن (و یا کربن منواکسید) واکنش می‌دهد. الکترون رهاش یافته توسط یون اکسیژن به مدار خارجی رفته و آن را تکمیل می‌سازد [۸، ۲۱ و ۲۲]. سلسله مراتب یونش، نفوذ و از دست دادن الکترون اکسیژن در کاتد را می‌توان با زنجیره واکنش‌های زیر نشان داد.



تمرکز این مطالعه، بر نفوذ یون اکسیژن در الکترولیت زیرکونیوم و مقایسه اثرات آرایش ایتريوم در این فرایند است. براساس مطالعات صورت گرفته، سازوکار حاکم در این فرایند نفوذ عمدتاً تحت تأثیر جای خالی است، به طوری که نفوذ از طریق پرش یون اکسیژن از جایگاه چهاروجهی خود به جای خالی مجاور صورت می‌گیرد و تحت عوامل مؤثر ساختاری و محیطی قرار می‌گیرد [۸ و ۲۳]. بنابراین با توجه به مطالب ذکر شده، در این مطالعه نیز سازوکار مهاجرت مبتنی بر جای خالی اکسیژن اعمال شده است. این کار با حذف یک اکسیژن و ایجاد نقص در شبکه صورت می‌گیرد. وابستگی رسانش یونی (σ) به دما (T) را می‌توان به وسیله یک رابطه آرنیوسی ارائه کرد [۸].

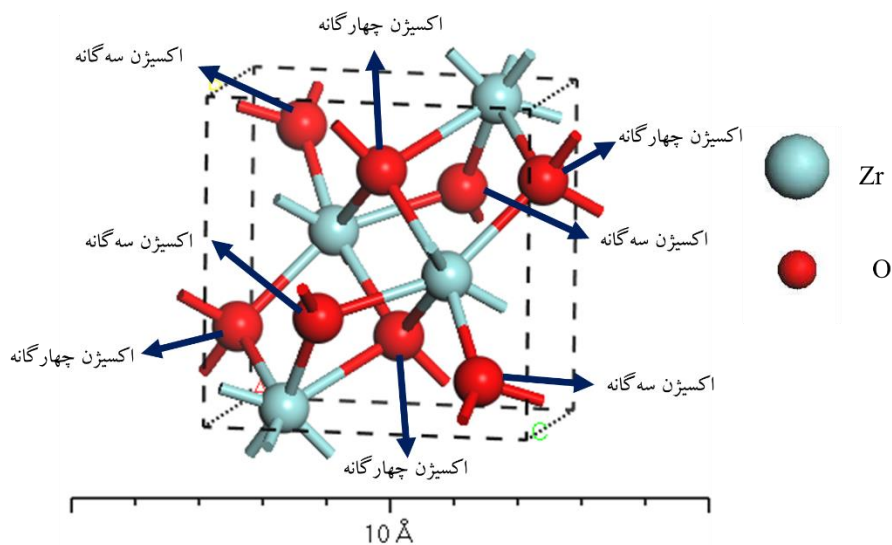
$$\sigma T = A \exp(-E_a/kT), \quad (4)$$

که در آن A و E_a به ترتیب عامل نمایی و انرژی فعال‌سازی

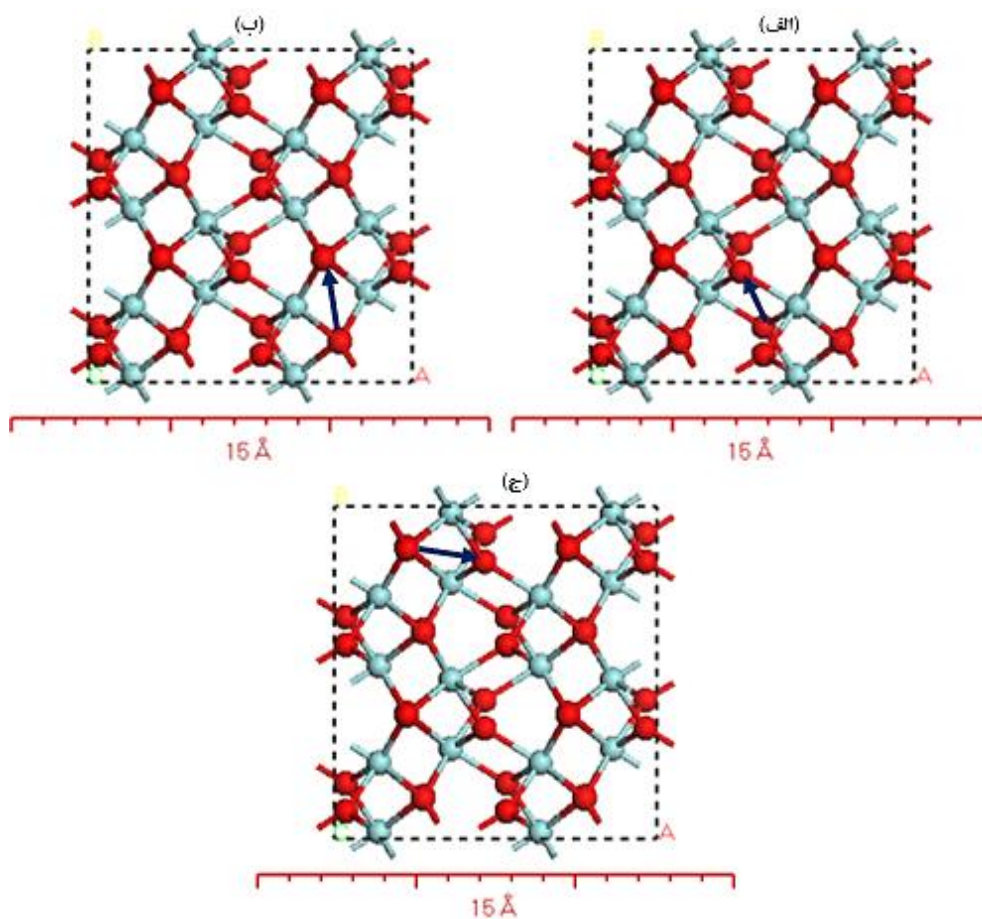
۱. 3-fold

۲. 4-fold

۳. Cambridge Sequential Total Energy Package



شکل ۱. موقعیت قرارگیری اتم‌های زیرکونیوم و اکسیژن در فاز منوکلینیک ZrO_2



شکل ۲. مسیرهای سه‌گانه نفوذی (الف) سه‌گانه به سه‌گانه، (ب) چهارگانه به چهارگانه و (ج) چهارگانه به سه‌گانه در ابرشبکه زیرکونیا.

تمامی محاسبات با تقریب گرادیان تعمیم یافته (GGA) و تابعی همبستگی تبدیلی^۱ PBE انجام شد [۲۵]. از شبه‌پتانسیل‌های OTFG ultrasoft با شعاع قطع امواج تخت ۵۷۱ الکترون ولت بهره گرفته شده است. انتگرال‌گیری از منطقه اول بریلوئن با

همبستگی تبدیلی^۱ PBE انجام شد [۲۵]. از شبه‌پتانسیل‌های

۱. Perdew-Burke-Ernzerhof

جدول ۲. مقایسه مقادیر پارامترهای ساختاری فاز منوکلینیک زیرکونیای این پژوهش با سایر مطالعات.

γ	β	α	c (A°)	b (A°)	a (A°)	
۹۰/۰۰	۹۹/۴۴	۹۰/۰۰	۵/۳۳۰	۵/۲۲۸	۵/۱۵۴	پژوهش حاضر
۹۰/۰۰	-	۹۰/۰۰	۵/۴۰۵	۵/۲۸۰	۵/۲۰۴	DFT[۳۰]
۹۰/۰۰	۹۹/۶۰	۹۰/۰۰	۵/۲۴۹	۵/۱۷۵	۵/۰۸۷	DFT[۳۱]
۹۰/۰۰	-	۹۰/۰۰	۵/۳۱۶	۵/۲۰۸	۵/۱۵۰	مطالعه تجربی [۳۲]
۹۰/۰۰	۹۹/۲۰	۹۰/۰۰	۵/۳۱۱	۵/۲۰۸	۵/۱۴۵	مطالعه تجربی [۳۳]

انتخاب شده است. در نهایت به منظور محاسبه نمودار انرژی - مسیر در فرایندهای نفوذی، از تکنیک نوار کشسان تکان خورده^۶ استفاده شده است. بدین منظور، معیارهای همگرایی انرژی، بیشینه نیرو و بیشینه جابه‌جایی به ترتیب (eV/atom) 1×10^{-5} ، (eV/A°) 0.05 و (eV/A°) 0.004 در نظر گرفته شد. لازم به ذکر است که به منظور محاسبه منحنی انرژی - مسیر، از ۱۵ تصویر میانی استفاده شده است.

۴. نتایج و بحث

۴.۱. بهینه‌سازی ساختار زیرکونیوم

ابتدا به منظور اعتبارسنجی از نتایج شبیه‌سازی حاصل از این پژوهش، پارامترهای ساختاری فاز منوکلینیک زیرکونیا پس از بهینه‌سازی ساختاری با مطالعات دیگر مقایسه می‌شود که نتایج آن در جدول ۲ ارائه شده است. همچنین تصویر ساختار بهینه‌سازی شده در شکل ۳ مشاهده می‌شود. با مقایسه مقادیر پارامترهای ساختاری محاسبه شده در این مطالعه با سایر مطالعات (جدول ۲)، می‌توان دریافت که محاسبات پیاده‌سازی شده از دقت بسیار خوبی برخوردار است. هرچند سایر پژوهش‌های تئوری [۳۰ و ۳۱] از دقت خوبی برخوردار هستند اما انحرافات نسبت به نتایج تجربی نشان می‌دهند. این امر می‌تواند ناشی از

استفاده از روش Monkhorst-Pack [۲۶] پیاده‌سازی شد. به منظور تعمیم‌پذیری بیشتر، افزایش دقت محاسبات و نزدیک کردن مدل ساختاری شبیه‌سازی به شرایط واقعی در بلور زیرکونیا، از ابرشبه‌کده $2 \times 2 \times 2$ (حاوی ۹۶ اتم در واحد سلول) بهره گرفته می‌شود. تمامی محاسبات مربوط به نفوذ در یک ابرشبه‌کده $2 \times 2 \times 2$ صورت می‌گیرد. علاوه بر این، ساختار سلول واحدمش‌های k -point $2 \times 2 \times 2$ انتخاب شدند که براساس مطالعات صورت گرفته [۲۷] می‌تواند قابل اطمینان باشد.

معیار همگرایی انرژی، تolerانس^۲ معادلات خود سازگار^۳ (SCF)، بیشینه نیروی هلمن-فایمن^۴ و بیشینه جابه‌جایی به ترتیب (eV/atom) 1×10^{-5} ، (eV/A°) 0.03 و (eV/A°) 0.001 اعمال شدند. همچنین از الگوریتم LBFGS^۵ به عنوان الگوریتم کمینه‌ساز جهت بهینه‌سازی ساختار استفاده شده است. به طور کلی LBFGS یک الگوریتم کمینه‌ساز موفق است و به ویژه برای سامانه‌های بزرگ توصیه می‌شود [۲۸]. علاوه بر این، به منظور محاسبه انرژی فعال‌سازی و پیش‌بینی هندسه حالت‌های گذار (TS) از روش LST/QST کامل [۲۹] استفاده شد. این روش به عنوان یکی از روش‌های کارآمد و موفق در حوزه پیش‌بینی هندسه حالت گذار، به ویژه در فرایندهای نفوذ و واکنش شیمیایی، معرفی شده است. معیار همگرایی تقریب حالت گذار براساس جذر میانگین نیروها و برابر با 0.25 eV/A°

۱. Super-cell

۲. Tolerance

۳. Self-consistent field

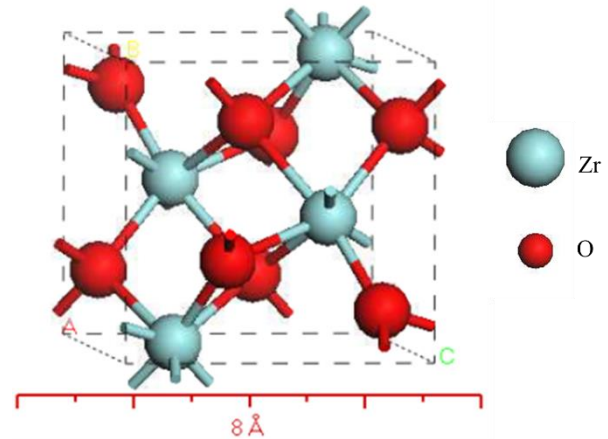
۴. Hellmann-Feynman

۵. Limited-memory Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shannon

۶. Nudged elastic band

ایتریم در مسیر نفوذی قرار نداشته و تنها عامل ایجاد جای خالی (براساس تفاوت ظرفیت الکترونی) به‌شمار خواهد آمد. انرژی فعال‌سازی نفوذ یون اکسیژن در مسیرهای یاد شده و همچنین ساختارهای آرایش شده با ایتریم (در حالت‌های مختلف) مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در جدول ۳ ارائه شده است. همچنین به منظور بررسی بهتر اثرات حضور عنصر ایتریم و پیکربندی‌های مختلف آن بر انرژی فعال‌سازی نفوذ، منحنی‌های انرژی - مسیر برای زیرکونیوم خالص در مسیر سه به سه و زیرکونیای همراه با ایتریم آرایش شده در مسیر سه به سه و حالت سوم و همچنین نمودار تغییرات انرژی فعال‌سازی برحسب نوع مسیر نیز به ترتیب در شکل ۵، الف و ب ارائه شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، منحنی‌های انرژی مسیر در ساختار زیرکونیا آرایش شده با ایتریم حاکی از کاهش چشم‌گیر انرژی فعال‌سازی است که محاسبات انرژی فعال-سازی را تصدیق می‌کند.

نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهد که وجود عنصر ایتریم فارغ از نوع مسیر نفوذی، به طور قابل توجهی انرژی فعال‌سازی نفوذ را کاهش می‌دهد. همچنین مشاهده می‌شود که جایگاه ایتریم اثر چشم‌گیری بر مقدار کاهش انرژی فعال‌سازی دارد، به طوری که هرچه عنصر ایتریم به مسیر نفوذ نزدیک‌تر باشد، کاهش کمتری در انرژی فعال‌سازی مشاهده می‌شود. به طور مثال، در مسیر چهار به سه و در حالت اول که دو اتم ایتریم در دو سمت مسیر نفوذ قرار دارند، مقدار انرژی فعال‌سازی $1/99$ الکترون ولت محاسبه شده است در حالی که در همین مسیر و در حالت دوم که تنها یک عنصر ایتریم در مسیر قرار دارد و در حالت سوم که هیچ عنصر ایتریمی در مسیر قرار ندارد، به ترتیب انرژی فعال‌سازی نفوذ $1/52$ و $0/81$ الکترون ولت محاسبه شده است. بنابراین با توجه به مقادیر انرژی فعال‌سازی به دست آمده، می‌توان دریافت که یون اکسیژن ترجیح می‌دهد از مسیری نفوذ کند که در آن عنصر ایتریم وجود نداشته باشد. با مشاهده دقیق‌تر مقادیر محاسبه شده می‌توان دریافت که مسیر چهار به چهار بیشترین انرژی فعال‌سازی در تمامی حالات و مسیر چهار



شکل ۳. ساختار فاز منوکلینیک زیرکونیا پس از بهینه‌سازی ساختار.

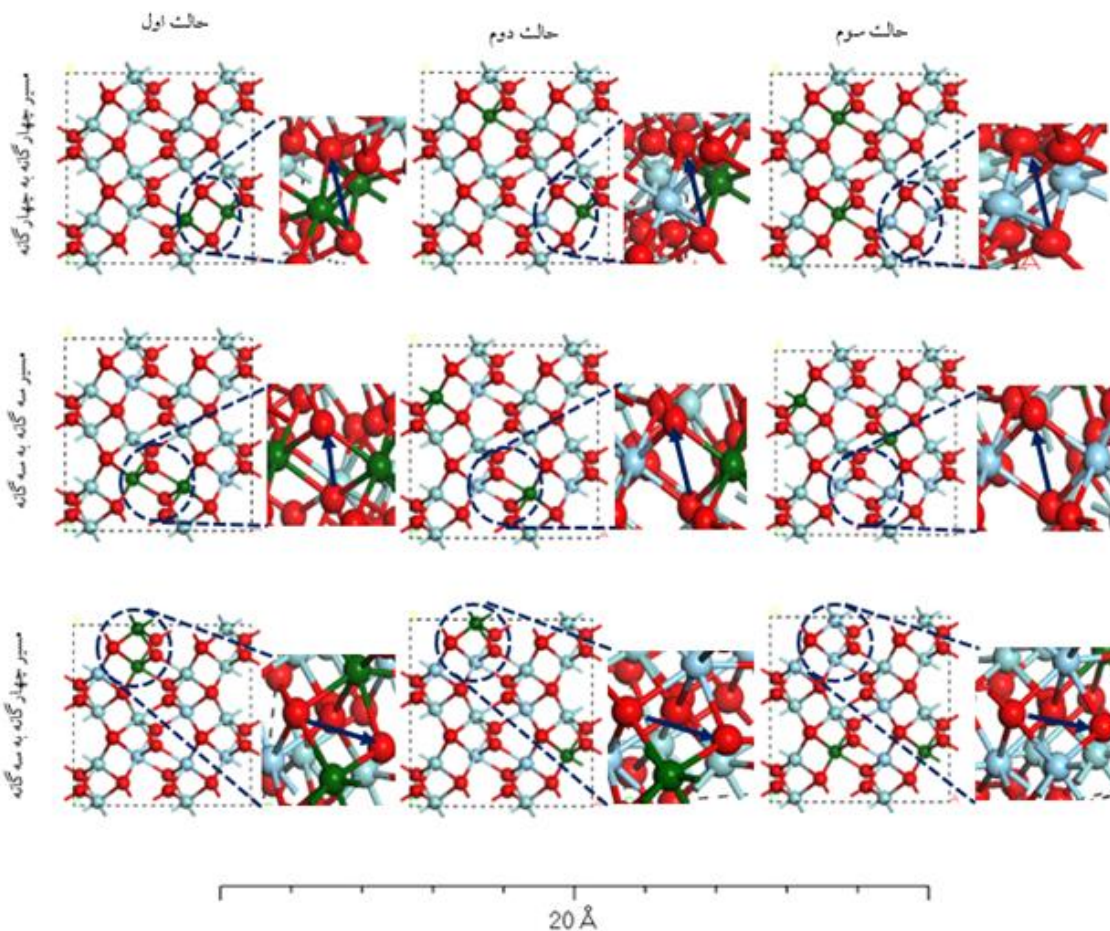
تقریب‌های به کارگیری شده باشد به طوری که پن و همکاران [۳۰] از تقریب GGA و لی و همکاران [۳۱] از تقریب LDA^۱ استفاده کرده‌اند. به طور کلی تقریب LDA تقریب ساده‌تری نسبت به GGA^۲ است که در رهیافت کوهن-شم استفاده می‌شود [۳۴]. همان‌طور که در جدول ۲ نیز مشاهده می‌شود، تقریب LDA انحراف بیشتری نسبت به تقریب GGA نشان می‌دهد. با این حال در محاسبات پیچیده‌تر و یا محاسباتی با هزینه محاسباتی کمتر، می‌تواند بسیار مؤثر باشد.

۲.۴. انرژی فعال‌سازی نفوذ یون اکسیژن

همانطور که پیش‌تر اشاره شد، انرژی فعال‌سازی در ۳ مسیر متفاوت مورد بررسی قرار می‌گیرد که طحواره آن در شکل ۲ نشان داده شد. همچنین از آنجایی که انرژی فعال‌سازی نفوذ به موقعیت قرارگیری اتم‌های آلیشی (ایتریم) نیز بستگی دارد، عنصر ایتریم در سه موقعیت (سه پیکربندی) متفاوت به سامانه افزوده شد و اثرات آن بر انرژی فعال‌سازی نفوذ مورد بررسی قرار گرفت. طحواره حالت‌های مختلف آرایش عنصر ایتریم در مسیرهای سه‌گانه در شکل ۴ به تصویر کشیده شده است. در تمامی مسیرها، حالت اول مختص به حالتی است که در آن دو اتم ایتریم آرایش شده در دو سمت مسیر نفوذی قرار داشته و بر یون اکسیژن نفوذ کننده اثر گذار خواهند بود. حالت دوم مرتبط با زمانی است که تنها یک عنصر ایتریم آرایش شده در مسیر نفوذی قرار دارد. در نهایت، در حالت سوم هیچ‌گونه اتم

۱. Local-density approximation

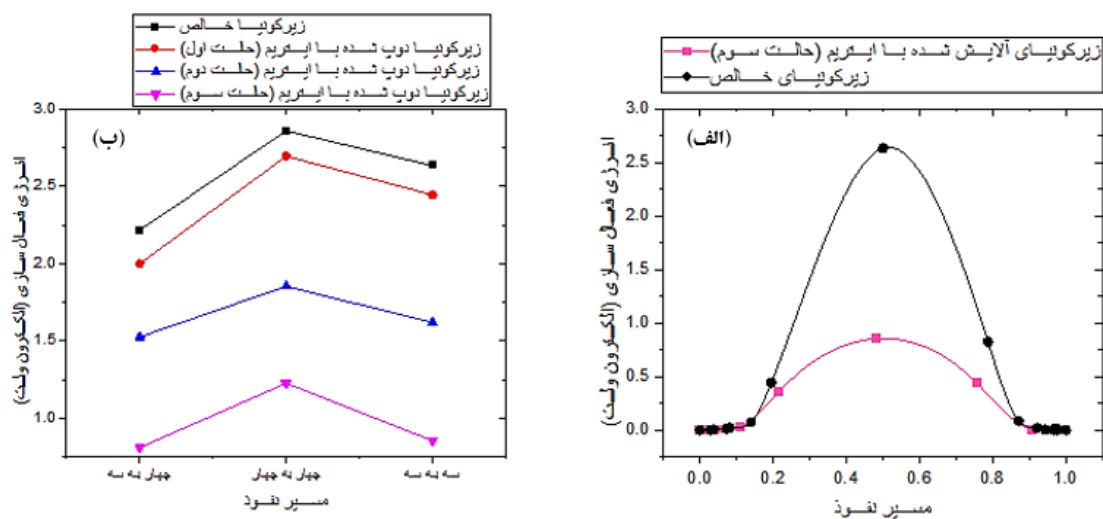
۲. Generalized gradient approximation



شکل ۴. حالت‌های مختلف قرارگیری عنصر ایتريوم (اتم‌های سبز رنگ) در ساختار زیرکونیوم در مسیرهای سه‌گانه.

جدول ۳. انرژی فعال‌سازی نفوذ در مسیرهای سه‌گانه و پیکربندی‌های مختلف از ساختارهایی با ایتريوم آلیش شده.

آنتالپی فرایند (الکترون ولت)				انرژی فعال‌سازی (الکترون ولت)				مسیرها
حالت سوم	حالت دوم	حالت اول	خالص	حالت سوم	حالت دوم	حالت اول	خالص	
۰/۴۷۷	۱/۰۴۶۳	۱/۰۷۱	-۰/۱۱۱	۰/۸۱۰	۱/۵۲۶	۱/۹۹۹	۲/۲۱۶	چهار به سه
-۰/۴۸۳	-۰/۰۰۸	۰/۰۰۰۴	-۰/۰۰۰۲	۱/۲۲۶	۱/۸۵۳	۲/۹۶۴	۲/۸۵۸	چهار به چهار
-۰/۰۴۳	۰/۱۶۷	۰/۰۰۰۲	۰/۰۰۱	۰/۸۵۵	۱/۶۱۹	۲/۴۴۴	۲/۶۳۲	سه به سه



شکل ۵. (الف) منحنی‌های انرژی-مسیر برای مسیر سه به سه در دو حالت زیرکونیای خالص و زیرکونیای آلیش شده با ایتیریم (حالت سوم) و (ب) نمودار تغییرات انرژی فعال‌سازی نفوذ و اثر حضور ایتیریم با پیکربندی‌های متفاوت.

زیرکونیای خالص، بالاتر از جایگاه چهارگانه قرار گیرد. علاوه بر این، با مقایسه حالت‌های مختلف (جدول ۳) می‌توان دریافت که در اکثر موارد بیشترین آنتالپی فرایند مربوط به حالتی است که دو عنصر ایتیریم در دو طرف مسیر نفوذ قرار داشته باشند (حالت اول). هر چه فاصله اتم‌های ایتیریم از هم بیشتر باشد، تغییرات انرژی سامانه کمتر بوده و در اکثر موارد باعث پایدارتر شدن سامانه شده است. بنابراین می‌توان دریافت که با توجه به این موضوع، اتم‌های ایتیریم تمایل به فرارگیری در کنار هم ندارند.

۵. جمع‌بندی

یکی از مسائل مهم در حوزه سلول‌های سوختی اکسید جامد به عنوان یکی از رویکردهای نوین در تولید انرژی الکتریکی پایدار و با بهره‌وری بالا، کاهش دمای کاری این سلول‌ها است. با تسریع فرایند نفوذ، دمای کاری این سلول‌ها نیز کاهش می‌یابد. از این رو در این مطالعه به بررسی اثر آلیش عنصر ایتیریم بر انرژی فعال‌سازی نفوذ اکسیژن در زیرکونیا (به عنوان یکی از رایج‌ترین الکترولیت‌ها در SOFC) پرداخته شد. نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که به طور کلی آلیش عنصر ایتیریم باعث کاهش انرژی فعال‌سازی نفوذ یون اکسیژن در ساختار زیرکونیا

به سه کمترین انرژی فعال‌سازی در تمامی حالات را دارد. در جدول ۳ علاوه بر انرژی فعال‌سازی، آنتالپی فرایند نفوذ (تغییر انرژی سامانه طی فرایند نفوذ) نیز گزارش شده است. با مشاهده مقدار آنتالپی حالت خالص (بدون وجود عنصر ایتیریم) می‌توان دریافت که هنگامی که اکسیژن از سایت چهارگانه به سایت سه‌گانه نفوذ کرده است، آنتالپی فرایند منفی است. از این رو سامانه پایدارتر شده است؛ چرا که انرژی کل سامانه کاهش یافته است. بنابراین سایت‌های سه‌گانه در زیرکونیای خالص پایدارتر هستند. همانطور که می‌توان انتظار داشت، با نفوذ یک اتم اکسیژن از یک جایگاه سه‌گانه به سه‌گانه دیگر و یا از جایگاه چهارگانه به چهارگانه دیگر، انرژی سامانه تغییرات چندانی ندارد. این نتیجه نشان می‌دهد که مطابق انتظار، جایگاه‌های هم نوع نسبت به یکدیگر ارجحیتی ندارند.

نکته دیگر، اثر عنصر ایتیریم در آنتالپی فرایند است، به طوری که می‌تواند با اضافه شدن به سامانه پایداری آن را دستخوش تغییرات کند. همانطور که اشاره شد، در حالت خالص در مسیر چهارگانه به سه‌گانه، آنتالپی منفی است اما با آلیش عنصر ایتیریم، آنتالپی فرایند نه تنها مثبت شده است بلکه به طور قابل توجهی افزایش یافته است و باعث شده تا انرژی جایگاه سه‌گانه برخلاف

انرژی کل سامانه افزایش و در نتیجه پایداری ترمودینامیکی سامانه کاهش می‌یابد. علاوه بر این با مقایسه مقدار آنتالپی در مسیر چهار به سه و در حالت خالص می‌توان دریافت که اکسیژن‌های سه‌گانه از پایداری بیشتری نسبت به اکسیژن‌های چهارگانه برخوردار هستند. بنابراین برای کاهش حداکثری انرژی فعال‌سازی نفوذ یون اکسیژن، علاوه بر آلیش ایتريوم و ایجاد یک جای خالی، توصیه می‌شود که ایتريوم در مسیر نفوذی قرار نداشته باشد و تنها عامل ایجاد جای خالی اکسیژن لقب بگیرد.

می‌شود اما این کاهش انرژی به جایگاه ایتريوم وابسته است. بر این اساس، در حالتی که دو اتم ایتريوم در دو طرف مسیر نفوذ قرار دارد، کمترین کاهش انرژی فعال‌سازی نفوذ مشاهده می‌شود. بنابراین اکسیژن ترجیح می‌دهد از مسیری نفوذ کند که در آن عنصر ایتريوم وجود نداشته باشد. به عبارت دیگر، نقش اصلی عنصر ایتريوم تسهیل ایجاد جای خالی اکسیژن در سامانه است. همچنین با توجه به مقادیر آنتالپی فرایند، می‌توان دریافت که سامانه تمایل دارد تا اتم‌های ایتريوم در فواصل دور از هم قرار داشته باشند. به عبارتی با قرارگیری اتم‌های ایتريوم در کنار هم،

مراجع

1. E D Coyle and R A Simmons, "Understanding the global energy crisis", Purdue University Press (2014).
2. T H Shin, et al., *Sustainable Energy & Fuels* **1** (2017) 103.
3. S Dwivedi, *International Journal of Hydrogen Energy* **45** (2020) 23988.
4. T S Lee, J N Chung, and Y -C Chen, *Energy Conversion and Management* **52** (2011) 3214.
5. A B Stambouli and E. Traversa, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **6** (2002) 433.
6. S Park, J M Vohs, and R J Gorte. *Nature* **404** (2000) 265.
7. Q Xue, et al., *Physical Review Applied* **10** (2018) 14032.
8. N Mahato, et al., *Progress in Materials Science* **72** (2015) 141.
9. Y Mansilla, et al., *Materials Today: Proceedings* **14** (2019) 92.
10. S Zhang, C Savaniu, and J T Irvine, *ECS Transactions* **91** (2019) 1111.
11. T Yamaguchi, *Catalysis Today* **20** (1994) 199.
12. E Długoń, et al., *Surface and Coatings Technology* **331** (2017) 221.
13. G S , Kaliaraj, et al., *Ceramics International* **44** (2018) 14940.
14. V. Grover, R. Shukla, and A. Tyagi, *Scripta Materialia* **57** (2007) 699.
15. J. Savioli, and G.W. Watson, *Current Opinion in Electrochemistry* **21** (2020) 14.
16. H Xu, et al., *Journal of Power Sources* **441** (2019) 227152.
17. A Kushima, and B Yildiz, *ECS Transactions* **25** (2009) 1599.
18. R Pornprasertsuk, et al., *Journal of Applied Physics* **98** (2005) 10.
19. J Koettgen, et al., *Chemistry Chemical Physics* **20** (2018) 14291.
20. L T Lam, V V Hung, and B D Tinh, *Journal of the Korean Physical Society* **75** (2019) 293.
21. M Singh, D Zappa, and E Comini, *International Journal of Hydrogen Energy* **46** (2021) 27643.
22. Q Xu, et al., *Conversion and Management* **253** (2022) 115175.
23. A Chroneos, et al., *Energy & Environmental Science* **4** (2011) 2774.
24. C Howard, R Hill, and B Reichert, *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* **44** (1988) 116.
25. J P Perdew, K Burke, and M Ernzerhof, *Physical Review Letters* **77** (1996) 3865.
26. H J Monkhorst and J D Pack, *Physical Review B* **13** (1976) 5188.
27. J Yang, M Youssef, and B Yildiz, *Physical Review B* **97** (2018) 24114.
28. D Packwood, et al., *The Journal of Chemical Physics*, **144** (2016) 164109.
29. T A Halgren, and W N Lipscomb, *Chemical Physics Letters* **49** (1977) 225.
30. Y Pan, and J Zhang., *Vacuum* **187** (2021) 110112.
31. J Li et al., *Journal of Advanced Ceramics* **6** (2017) 43.
32. B Bondars, et al., *Journal of Materials Science* **30** (1995) 1621.
33. G -M Rignanese, *Journal of Physics: Condensed Matter* **17** (2005) 357.
34. F Giustino, "Materials modelling using density functional theory: properties and predictions", Oxford University Press (2014).