

## ТЕЛЕКОМУНІКАЦІЙНІ СИСТЕМИ ТА УПРАВЛІННЯ НИМИ

---

УДК 548.55:[548.4:544.032.52]

DOI: <https://doi.org/10.18664/1994-7852.142.2013.84637>

### САМОДИФУЗІЯ КИСНЮ В АПАТИТАХ

Д-р філос. наук А.І. Хронеос, д-р фіз.-мат. наук Р.В. Вовк, канд. техн. наук В.Ю. Гресь

### САМОДИФФУЗИЯ КИСЛОРОДА В АПАТИТАХ

Д-р филос. наук А.И. Хронеос, д-р физ.-мат. наук Р.В. Вовк, канд. техн. наук В.Ю. Гресь

### OXYGEN SELF-DIFFUSION IN APATITES

**Dr. philosophy sciences A.I. Hroneos, dr. fiz.-mat. Science R.V. Vovk,  
cand. tehn. science V.Yu. Gres**

*Апатити - особливий клас функціональних матеріалів, що мають широкий діапазон стехіометрій і кристалічних структур. Механізми дифузії кисню і енергія активації в цих матеріалах в основному визначаються їх складом і кристалічною структурою. У цьому огляді ми детально розглянемо властивість самодифузії в апатитах, оскільки саме вона є важливою для потенційних застосувань апатитів як електролітів у твердотілих оксидних паливних елементах.*

**Ключові слова:** апатити, киснева самодифузія, анізотропія, твердопаливні оксидні елементи, комп'ютерне моделювання.

*Апатиты - особый класс функциональных материалов, обладающих широким диапазоном стехиометрий и кристаллических структур. Механизмы диффузии кислорода и энергия активации в этих материалах в основном определяются их составом и кристаллической структурой. В данном обзоре мы подробно рассмотрим свойство самодиффузии в апатитах, так как именно она является важным для потенциальных применений апатитов в качестве электролитов в твердотельных оксидных топливных элементах.*

**Ключевые слова:** апатиты, кислородная самодиффузия, анизотропия, твердоотопливные оксидные элементы, компьютерное моделирование.

*Apatites are a very important class of functional materials that exhibit a range of stoichiometries and crystal structures. The oxygen diffusion mechanisms and activation energies in these materials are highly influenced by the composition and crystal structure. We review recent investigations on apatites with a focus on their self-diffusion properties as these are important for their potential application as electrolytes in solid oxide fuel cells.*

*The present review is mainly concerned with oxygen diffusion in apatites, a system that is currently being considered as a SOFC electrolyte material. The focus will be on recent insights from atomic scale computational modelling. This brief review is structured as follows. First, we describe the different diffusion mechanisms and the relevant computational methodologies. This is followed by the discussion of apatite relevant for applications as SOFC electrolyte materials. Then we discuss how in apatites the effects of anisotropy and lattice dynamics are important. Finally,*

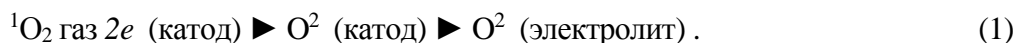
*we summarize and present an outlook for future directions. The aim of the present contribution is to specifically review oxygen diffusion on apatite materials focusing on recent advances.*

**Keywords:** *apatites, oxygen diffusion, anisotropy, solid oxide fuel cells, computer simulation.*

**Постановка проблемы.** В настоящее время все возрастающий интерес вызывает технология твердотельных оксидных топливных элементов (ТОТЭ), которые часто используются для высокоэффективного преобразования энергии, сопровождающееся малым количеством загрязняющих веществ по сравнению с другими, более традиционными путями преобразования энергии [1]. Для ТОТЭ необходимы электролиты, обладающие высокой ионной проводимостью, низкой электронной проводимостью, кислородной стехиометрией, стабильностью. В сочетании с экспериментами методы компьютерного моделирования позволяют создать ТОТЭ материалы с наиболее быстрой кислородной проводимостью.

**Анализ последних исследований и публикаций.** Современные ТОТЭ могут действовать с исходным топливом или водородом при высоких рабочих

температурах (до 1000°C) с целью преобразования химической энергии в электрическую, они инертны и дают меньше парниковых газов [2-4]. Однако высокие рабочие температуры приводят к большим затратам из-за использования дорогостоящих материалов в теплообменниках. Эти проблемы становятся меньше, если рабочие температуры в ТОТЭ значительно ниже температур промежуточного диапазона (500-700°C), но уменьшение рабочих температур сопровождается увеличением потерь реакции и кинетики переноса в катод и ТОТЭ из «мягкого» электролита. Для уменьшения этих потерь используют материалы, обеспечивающие высокую степень диффузии кислорода в промежуточном температурном диапазоне. При этом опасно увеличивать скорость падения количества кислорода на катод и переноса кислорода в электролите, так как полная реакция с кислородом имеет вид



Для значительной энергии активации в реакции (1) уменьшение рабочей температуры приведет к значительным потерям электроэнергии, главным образом в катод. Эффективным решением проблемы может быть использование смешанных электронно-ионных проводников (СЭИП) [5]. Были рассмотрены следующие СЭИП материалы:  $\text{La}_2\text{NiO}_{4-x}$  или  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4-x}$  и слоистые перовскиты  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5-x}$  (где Ln – редкоземельный катион) [6–8].

Данный обзор посвящен диффузии кислорода в апатитах, которая в настоящее время рассматривается в ТОТЭ. Внимание сосредоточено на последних разработках компьютерного моделирования в атомном масштабе.

**Цель статьи.** Изучение диффузии кислорода в апатитных материалах.

**Методика эксперимента.** Метод компьютерного моделирования в науке используется не только для сравнения с экспериментальными результатами, но и для создания новых прогностических моделей. Метод моделирования позволяет получить общие представления о связях структура-свойства, которые могут использоваться в сочетании с комбинаторными подходами для прогнозирования интересующих нас свойств материалов. Однако при этом необходимо помнить, что природа никогда не перестанет удивлять нас – диффузия, вероятно, одно из явлений, в котором может быть много неожиданностей.

Диффузия в оксидах – одновременно и сложное, и простое явление. Её отличие от диффузии в металлах состоит в наличии анионных и катионных подрешеток, которые ограничивают диффузию к своей собственной подрешетке; однако на неё может влиять поведение катионной подрешетки. Обычно в технологически важных оксидах кислородная самодиффузия более значительна, чем катионная. Диффузия в материалах с упорядоченной кристаллической структурой вызывает движение атомов от их положений равновесия в решетке. Роль точечных дефектов в диффузии очень важна. Для оксидов обычно реализуется три механизма диффузии, основанные на главной роли точечного дефекта в системе: вакансионный, междоузельный и механизм прямого обмена. Несмотря на важную роль точечных дефектов, на энергетику диффузии здесь сильно влияет структура. Пример – совместное движение локальных многогранных структур.

В вакансионном механизме ион мигрирует, двигаясь к соседней вакансии. Этот механизм предполагает значительную концентрацию вакансий в решетке. Он является обычным, в особенности для кислородных гипостехиометрических оксидов. Механизм прямого обмена также простой, так как ионы, расположенные в междоузлиях решетки, мигрируют прыжками до соседнего междоузлия. В этом механизме требуется только наличие междоузельных ионов и после завершения прыжка не должно быть перемещения других ионов из узлов решетки. В междоузельном механизме междоузельный ион вытесняет другой ион из его обычного положения в решетке. Вытесненный ион последовательно мигрирует к другому междоузлию. Было вычислено, что в материалах типа  $\text{La}_2\text{NiO}_{4-x}$  или  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4-x}$ , которые потенциально важны как катоды для ТОТЭ, междоузельный механизм является преобладающим.

Компьютерные методологии, используемые для изучения апатитов, включают в себя статическое атомное моделирование, молекулярную динамику (МД) и функциональную теорию плотности (ФТП). Хотя квантовая механика обеспечивает достаточное полное описание природных процессов, аналитическое решение уравнения Шредингера для большого числа электронов до сих пор остается невозможным из-за сложных многоэлектронных взаимодействий. Эту проблему можно решить, используя методики аппроксимации, например ФТП. В ней описывается энергия обменного взаимодействия в приближении локальных плотностей (ПЛП) или приближении генерализованного градиента (ПГГ). Недостатком ФТП является малое число электронов в системе, используемой для моделирования. В методах статического атомного моделирования можно рассматривать большое число атомов. Обычно используются межйонные взаимодействия, основанные на описании Борна ионных кристаллов. Диффузия в оксидах может также описываться методом МД, основанном на классических потенциалах. Уравнения Ньютона для движения ансамбля частиц в системе решаются методом итерации. Частицы взаимодействуют с потенциальными энергиями, описываемыми опять-таки уравнениями Борна. При моделировании структурно сложных оксидов, в том числе апатитов, классические статические и МД-расчеты достаточно эффективны.

**Результаты и обсуждение.** Апатиты входят в состав различных структур – от биосистем до астероидов. В настоящее время рассматривается их применение в качестве биоактивных материалов, удобрений, ТОТЭ электролитов. Общая формула апатитов  $\text{A}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{O}_{2+y}$ , где А – редкоземельный или щелочноземельный металл, X – Si или Ge, которые обладают хорошей кислородной проводимостью.

**Силикатные апатиты.** На рис. 1,а схематически представлена структура лантаноидно-силикатного апатита  $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , состоящая из изолированных тетраэдров  $\text{SiO}_4$ , которые образуют два канала, параллельных оси с.

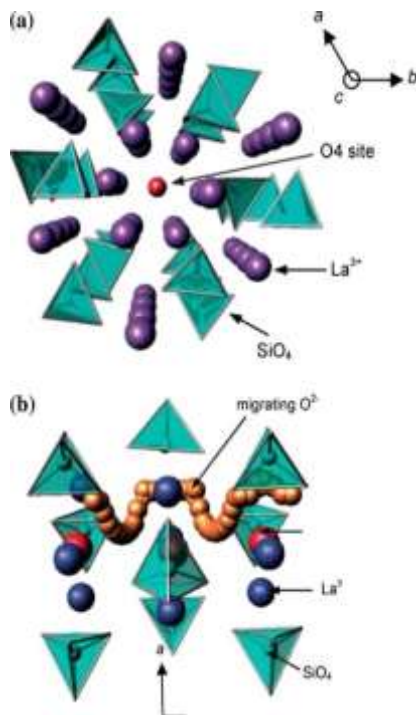


Рис. 1:

а – структура лантаноидно-силикатного апатита  $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ;  
б – направления миграции кислорода, перпендикулярные оси с

Каналы окружены катионами лантана, а кислородные ионы расположены дальше. Кислородная диффузия в апатитах происходит по междоузельному механизму. Расчеты, проделанные методом атомистического моделирования, показали, что ионы междоузельного кислорода находятся на периферии большого канала, а не в его центре. Здесь ключевой фигурой является соседний тетраэдр  $\text{SiO}_4$ , который смещен к La каналам. Эти каналы важны, так как диффузия кислорода в силикатных апатитах происходит именно вдоль них и обладает большой анизотропией. В работе

[9] рассчитано, что механизм диффузии кислорода – процесс синусоидальный (рис. 1,б), который требует совместного перемещения тетраэдров  $\text{SiO}_4$ , где важны их гибкость и динамика.

**Германатные апатиты.** Исследования, выявившие высокую диффузию кислорода в германатных апатитах, инициировали изучение лантаноидно-германатных апатитов

$\text{La}_{9.33-x}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_{2-3x/2}$  и связанных с ними соединений. Структура лантаноидно-германатных апатитов изучалась методами нейтронной дифракции и компьютерного моделирования. В этих соединениях междоузельные атомы находятся или на канальной периферии (подобно лантаноидно-силикатным апатитам) или между двумя тетраэдрами  $\text{GeO}_4$ , расположенными в прилежащих каналах. Это приводит к образованию псевдоячейки  $\text{Ge}_2\text{O}_9$  (рис. 2). Для обоих случаев характерна значительная релаксация соседних тетраэдров  $\text{GeO}_4$ . Видно, что апатитные материалы обладают сложной структурой, что может затруднить исследования дифракционными методами, которые, как известно, дают информацию о средней структуре.

Компьютерное моделирование в атомном масштабе дает важную информацию о локальных искажениях и их влиянии на свойства кислородной диффузии. Расчеты, проделанные этим методом, показали, что кислородный дефект Френкеля (т.е. кислородные пары вакансия – междоузлие) являются главным в  $\text{La}_{9.33}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$  с энергией дефекта 1,47 эВ. Отметим, что эта энергия меньше таковой для кислородного дефекта Френкеля в  $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , что свидетельствует о большем анионном разупорядочении в  $\text{La}_{9.33}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$ . Расчеты МД показали, что диффузия кислорода вдоль оси с к центрам тетраэдров  $\text{GeO}_4$  в германатном апатите осуществляется по механизму «вентилятора» (рис. 3).

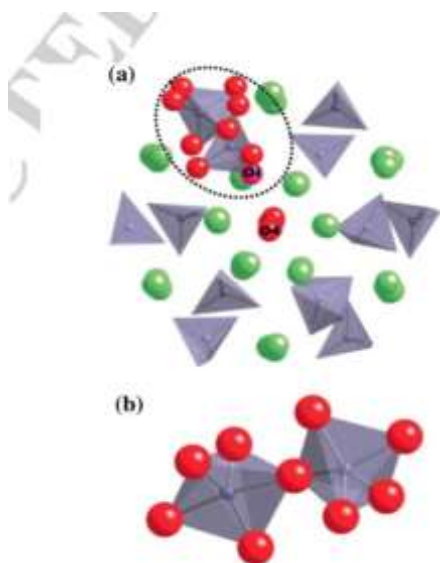


Рис. 2. Структура лантаноидно-германатного апатита  $\text{La}_{9.33-x}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_{2-3x/2}$ . Выделено положение кислородного междоузлия

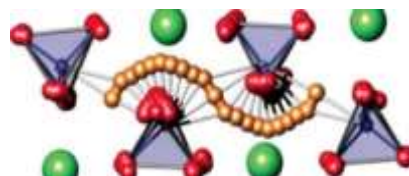


Рис. 3. Механизм диффузии кислорода в апатите  $\text{La}_{9.33-x}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_{2-3x/2}$ , описывающий механизм «вентилятора» вдоль оси  $c$

Перемещение кислорода происходит путем создания и разрыва ячеек  $\text{GeO}_9$ . Средняя энергия активации миграции составляет 0,98 эВ, что хорошо согласуется с экспериментальными данными (0,94 эВ). В германатных апатитах могут накапливаться более высокие кислородные гиперстехиометрии по сравнению с их лантаноидно-силикатными аналогами. Канал кислородных ионов  $\text{O}_4$  является «резервуаром» для кислородных междоузлий, которые затем мигрируют или вдоль оси  $c$  (механизм «вентилятора»), или в плоскости  $a$ - $b$  с образованием и разрывом ячеек  $\text{GeO}_9$  (рис. 3). Перенос кислородных междоузлий облегчается значительной релаксацией и согласованным движением структуры, в частности вращением тетраэдров  $\text{GeO}_4$ . Расчеты МД показывают, что перенос кислорода в  $\text{La}_{9.33}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$  - достаточно сложный процесс.

**Влияние добавок и синтез апатитов.** Особенностью апатитов является их широкий диапазон кислородных или катионных стехиометрий и способность легко включать в себя леггирующие примеси. Это свойство делает апатиты

моделью, удобной для исследований, в которой возможно создание дефектов для оптимизации кислородной диффузии. Для структуры силикатных апатитов приемлем широкий диапазон добавок. Ca, Sr, Ba могут замещать позиции La, а B, Al, Ga, Zn, Te, Ge, Fe – позиции Si в решетке. Кроме того, Mg, Mn, Ni, Cu, Co могут замещать La или Si. Обычно больше примесей размещается в узле La, а примеси меньшего размера – на местах Si. В германатных апатитах  $\text{La}_{9.33-x}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_{2-3x/2}$  по мере увеличения  $x$  (т.е. содержания La и O) происходит изменение решетки от гексагональной до триклинной. Значение  $x=0,67$  соответствует триклинной структуре. Поскольку триклинная структура – структура низкой симметрии с большим количеством дефектов, такие апатиты обладают ограниченной проводимостью. В результате легирования примесью Y полученное соединение  $\text{La}_{9.33-x}\text{Y}_2(\text{GeO}_4)_6\text{O}_{2-3x/2}$  обладало более высокой проводимостью, так как имело гексагональную решетку. Замещение позиций лантана на Ba, Sr или Ca также стабилизировало гексагональную структуру, но проводимость была ниже.

Особенности синтеза апатитов состоят в необходимости изготовления плотных мембран для элементов ТОТЭ методом твердофазного синтеза при высоких температурах – 1600°C для Si апатитов и 1400°C для Ge апатитов. Ввиду высокой летучести германия такие температуры приводят к уменьшению Ge в составе мембран Ge апатитов. Поэтому следует использовать другие методы синтеза при более низких температурах, например метод золь-геля и механического дробления.

Силикатные апатиты более выгодны, чем германатные, ввиду высокой стоимости  $\text{GeO}_2$ . Из-за повышенной летучести кремния при высоких температурах (1800°C) в  $\text{H}_2$  и  $\text{NH}_3$  синтез этих материалов проблематичен. Поверхностная диффузия кремния может блокировать границу раздела электрод – электролит. Можно заключить, что существует необходимость оптимизации методов синтеза и дальнейших исследований диапазона составов апатитов.

**Выводы.** Электролитные материалы широко используются в силу их хорошей ионной проводимости, стабильности, механических свойств и способности

функционировать при низких температурах. В частности, апатиты широко используются в качестве катализаторов, батарей и газовых датчиков. Атомное масштабное моделирование является мощным средством, которое может заменить эмпирические качественные аргументы в выборе соответствующих материалов, в частности апатитов, где возможны вариации различных составов и примесей. Атомистическое моделирование позволяет рассмотреть процессы диффузии различных видов дефектов для неорганических материалов. Недавние компьютерные и экспериментальные исследования подтвердили существование высокой диффузии кислорода в апатитных материалах.

Необходимы дальнейшие исследования поверхностей, границ разделов и наноструктурных материалов, т.к. это очень перспективно для применения миниатюрных устройств и использования комплексных оксидов. С фундаментальной точки зрения, диффузные явления, по-видимому, связаны с плотностью деформации границ разделов или поверхностей и ограниченной длиной диффузии, что представит интерес в дальнейшем.

### *Список использованных источников*

1. B.C.H. Steele, A. Heinzel // Nature. – 2001. – №414. – P. 345.
2. J. Fleig, Ann. Rev. // Mater. Res. – 2003. – №33. – P. 361.
3. Z. Shao, S.M. Haile, J. Ahn, P.D. Ronney // Nature. – 2005. – №435. – P. 3676.
4. S.B. Adler, J.A. Lane, B.C.H. Steele // J. Electrochem. Soc. – 1996. – № 143. – P.3554.
5. A.Tarancorn, M.Burriel, J.Santiso, SJ Skinner, JA Kilner // Mater Chem. – 2010. №20. – P.3799.
6. C. Frayret, A.Villesuzanne, M.Pouchard // Chem Mater. – 2005. – №17. – P. 6538.
7. A.Tarancorn, SJ.Skinner, RJ.Chater, F.Hernandez-Ramirez, JA.Kilner // Mater Chem. – 2007. – №17. – P.3175.
8. M.Yashima, M.Enoki, T.Wakita, R.Ali, Y.Matsushita, F.Izumi, T.Ishihara // Chem Soc. – 2008. – №130. – P. 2762.
9. E. Kendrick, MS.Islam, PR Slater // Mater Chem. – 2007. – №17. – P. 3104.

---

Хронеос Олександр д-р філос. імперський коледж Лондона, Південний Кенсінгтон кампуса. SW7 2AZ.  
Tel: +44 (0) 20 7589 5111.

Вовк Руслан Володимирович, д-р фіз.-матем. наук, професор кафедри фізики Української державної академії залізничного транспорту. Тел. (057)730-10-91. E-mail: v.r.vovk@mail.ru.

Гресь Валерія Юріївна, кандидат техн. наук, доцент кафедри фізики Української державної академії залізничного транспорту. Тел.: (057)730-10-91. E-mail: vgr\_27@mail.ru.

---

Alexander Chroneos, doctor of philosophy imperial College London, South Kensington Campus. SW7 2AZ.

Tel: +44 (0)20 7589 5111

Ruslan Vovk Volodimirovich, dr. fiz.-mat. science, professor chair fiziki Ukraine State Academy of Railway Transport.

Tel. (057) 730-10-91. E-mail: v.r.vovk @ mail.ru

Gres Valeriya Yuriivna, cand. techn. sciense, assistant professor of fiziki Ukraine State Academy of Railway Transport.

Tel.: (057) 730-10-91. E-mail: vgr\_27@mail.ru.