

## Ab initio investigation of ground-states and ionic motion in particular in zirconia-based solid-oxide electrolytes

### Einleitung

Elektrolyte mit hoher ionischer Leitfähigkeit bei niedrigen Temperaturen sind die Voraussetzung für den Erfolg von Feststoffelektrolytbrennstoffzellen (SOFC). Ein Kandidat für solch ein Material ist Yttrium dotiertes Zirkonoxid (YSZ). Bisher ist die Arbeitstemperatur (an der die ionische Beweglichkeit einsetzt) dieser Elektrolyte zu hoch, mindestens 700°C, weshalb dieser Brennstoffzellentyp bisher unwirtschaftlich ist. Daher müssen neue Klassen von Elektrolyten

mit niedrigerer Arbeitstemperatur gefunden werden. In dieser Arbeit wurde (i) ein paradoxes Verhalten der Elektrolyte unter Druck entdeckt und erklärt, das man dafür ausnutzen könnte und (ii) eine konkrete Struktur entwickelt und durchgerechnet, die gemäß der Rechnungen eine Absenkung der Arbeitstemperatur um 200°C und damit eine wirtschaftlich arbeitende SOFC ermöglicht. Diese Struktur ist zum Patent angemeldet.

Basierend auf dem in dieser Arbeit als Werkzeug verwendeten Nudged Elastic Band (NEB) verfahren wurde ein neues Optimierungsverfahren, die "Minimum search Nudged Elastic Band" (MsNEB) Methode entwickelt. Diese ist in der Lage tief liegende Minima in komplexen Phasenräumen zu finden und ist komplementär zu "Simulated Annealing" und dem "Genetischen Algorithmus".

### Minimum Search Nudged Elastic Band

Jede Methode, die nach globalen Minima sucht kann nur erfolgreich sein, wenn sie (i) lokalen Minima entfliehen und (ii) tief liegende Minima finden kann. Die NEB Methode kann beides, obwohl sie nicht dafür entwickelt worden ist.

Das NEB ist ein Band von wechselwirkenden Systembildern, deren tangentiale Kräfte durch künstliche Federkräfte ersetzt werden. Dadurch wird üblicherweise eine Sattelpunktsuche in eine Minimumsuche übersetzt. Im MsNEB werden sie künstlichen Federkräfte verwendet um Dynamik in das System zu bringen und lokalen Minima zu entkommen und dadurch tief liegende Minima in komplexen Phasenräumen zu finden.

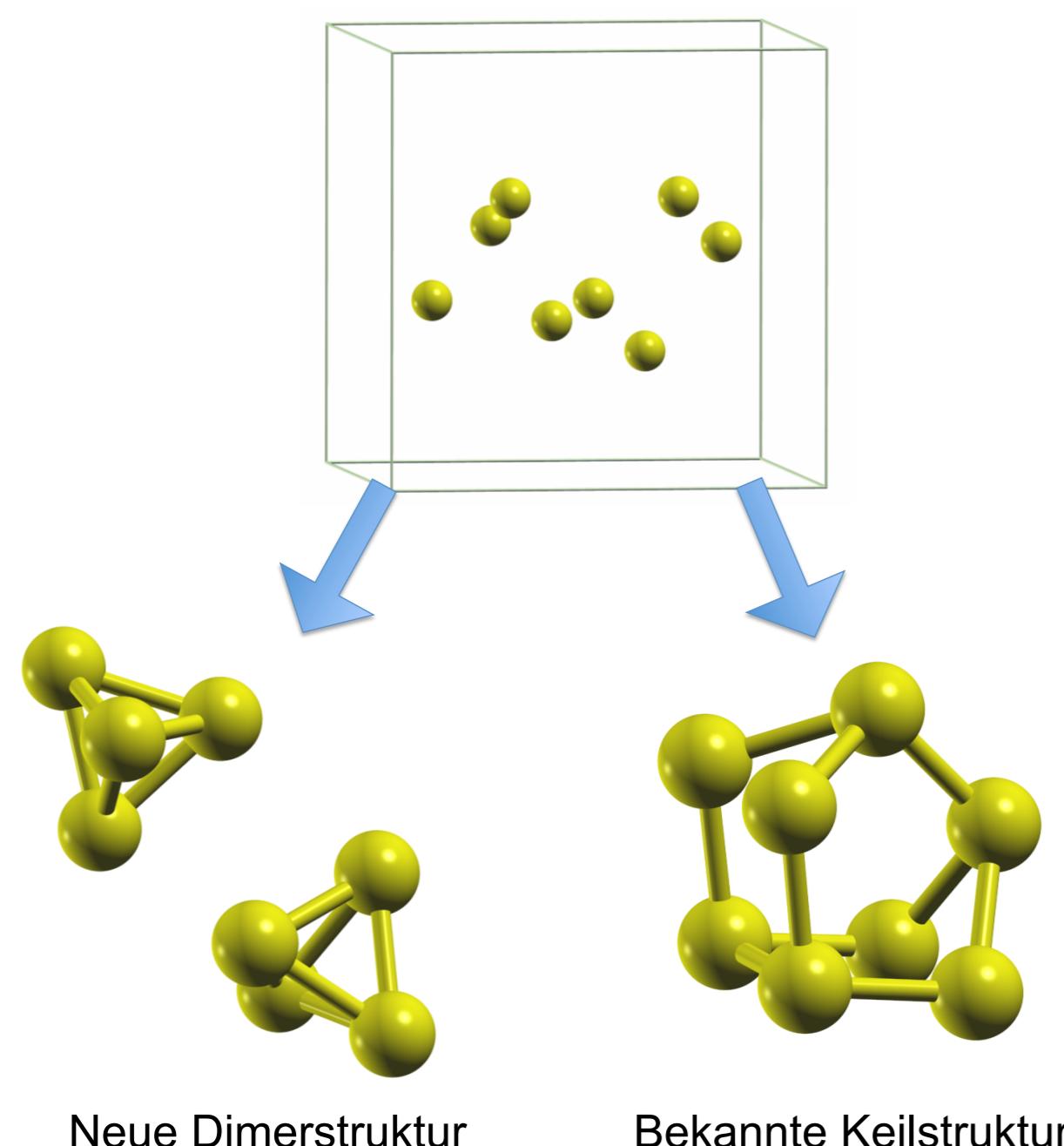


Fig. 1: Beispiel: Phosphor  $P_8$

Ausgehend von Zufallsverteilungen werden 2 konkurrierende Grundzustände gefunden mit hoher Energiebarriere zwischen ihnen.  
Ähnlich:  $As_8, Sb_8, Bi_8$ .

Die MsNEB Methode

- ist komplementär zu Simulated Annealing und dem Genetischen Algorithmus (Wahrscheinlichkeit in einem Minimum stecken zu bleiben hängt von dessen Einzugsbereich und nicht dessen Tiefe ab)
- findet leicht den Grundzustand von  $P_4$
- findet einen neuen Grundzustand in  $P_8$

J. A. Hirschfeld and H. Lustfeld, Phys. Rev. E **85**, 056709 (2012)

### Druckabhängige Barriere

Um Fenster verbesserter ionischer Beweglichkeit in YSZ zu finden, wird untersucht wie die Barriere, die von Sauerstoffionen bei deren Wanderung durch den Elektrolyten überwunden werden muss, auf atomaren Druck in Zirkonia reagiert. Dafür wurden quantenmechanische Rechnungen (Dichtefunktionaltheorie - DFT) durchgeführt. Zusätzlich zu der bereits bekannten Abnahme der Barriere bei Expansion wurde hierbei auch ein Abfall der Barriere bei sehr starker Kompression beobachtet. Unter Verwendung eines einfachen, auf Lennard-Jones Wechselwirkungen basierenden, Modells konnte dazu eine Erklärung gefunden werden.

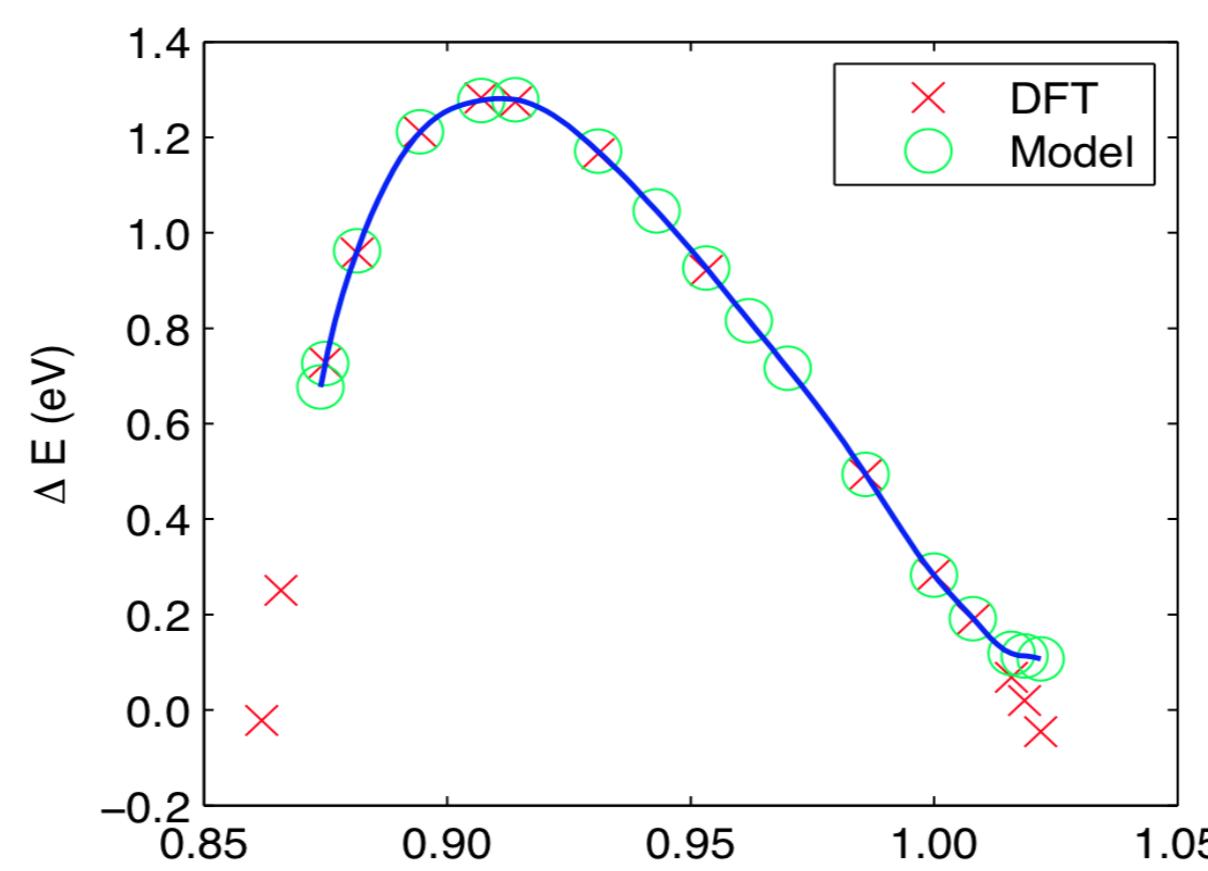


Fig. 2: Vergleich der Druckabhängigen Barriere im Modell und den DFT Rechnungen (hier: in Abhängigkeit der Dehnung)

Die Rechnungen zeigen ein neues Fenster abnehmender Barriere, und somit zunehmender Leistung, bei starker Kompression.

Durch das Modell konnten zwei Gründe für die Abnahme der Barriere bei starker Kompression bestimmt werden:

- Durch die spezielle Atomkonfiguration nimmt die Energie der Anfangsposition des Sprungs schneller zu, als die Energie der Barrierenposition
- Die Entfernung der beiden Zirkoniumionen, durch die das Sauerstoff hindurch springt, nimmt bei starker Kompression wieder zu.

J. A. Hirschfeld and H. Lustfeld, Phys. Rev. B **84**, 224308 (2011)

### Anisotroper SOFC Elektrolyt

In der SOFC wandern die Sauerstoffionen von der Kathode auf dem kürzesten Weg durch den Elektrolyten zu der Anode, es handelt sich somit um eine effektiv eindimensionale Diffusion. Wenn man dies ausnutzt und bei der Konstruktion eines anisotropen Elektrolyten nur die Richtung der Sauerstoffbewegung optimiert, ist es möglich die Betriebstemperatur stark zu verringern.

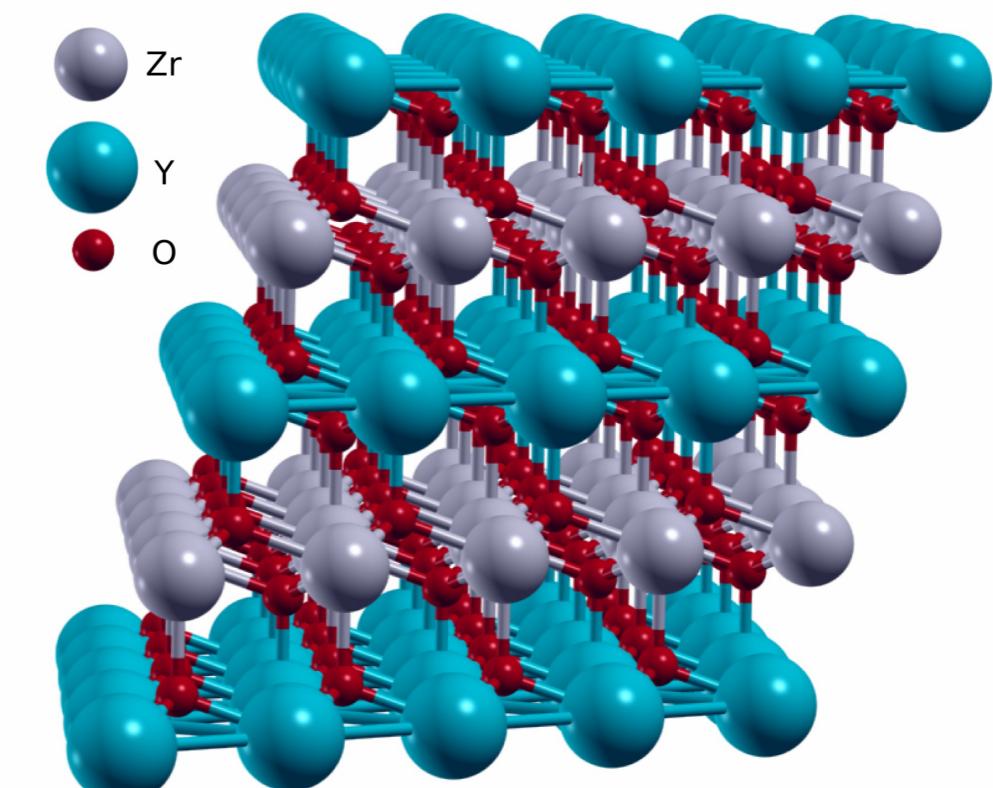


Fig. 3: Optimierte geschichtete Elektrolytstruktur mit hoher anisotroper Ionenbeweglichkeit

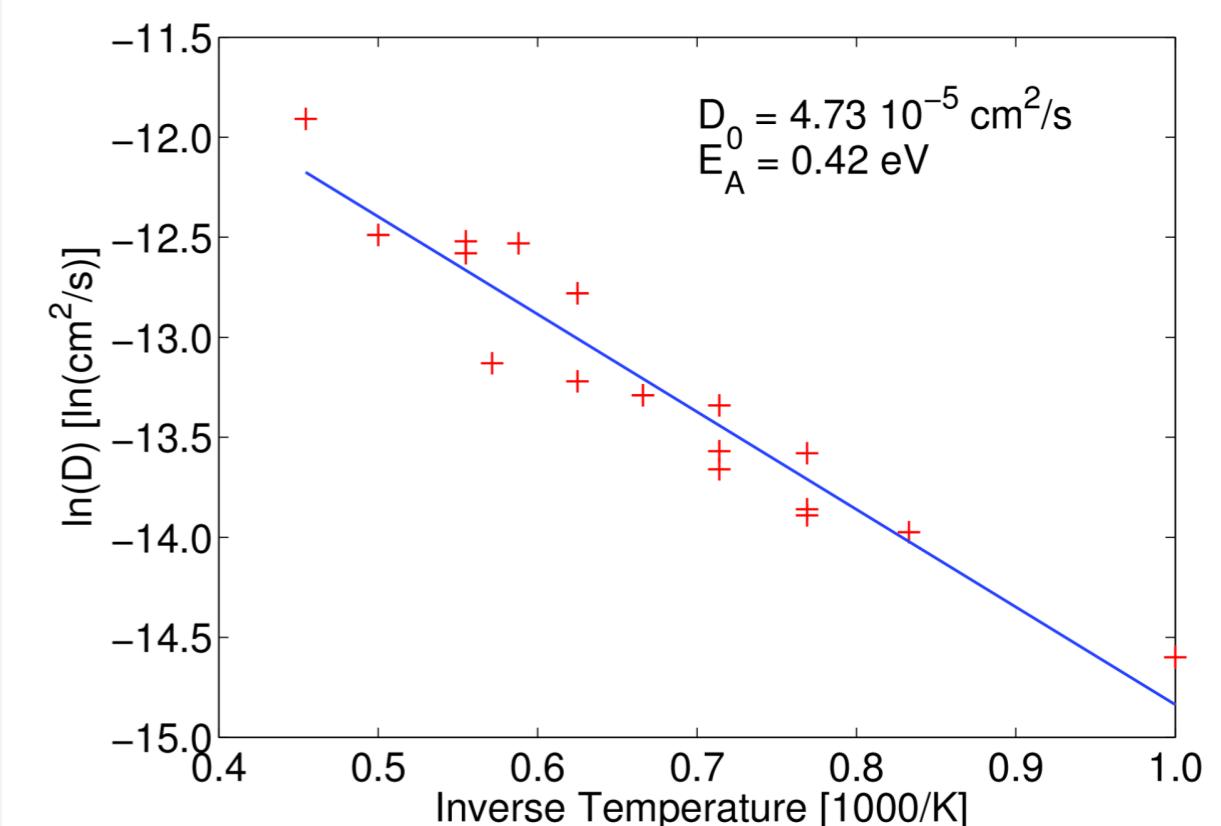


Fig. 4: Arrheniusplot der zweidimensionalen Sauerstoffdiffusion im neuen Elektrolyten

Die neue Struktur hat eine Aktivierungsenergie, die fast nur halb so groß ist, wie die in üblichen YSZ Elektrolyten und kann daher bei um 200°C geringerer Arbeitstemperatur betrieben werden. Sie ist somit ein beeindruckendes Beispiel für eine neue Klasse anisotroper Elektrolytmaterialien, welche aber anspruchsvollere Synthesemethoden wie Molecular Beam Epitaxy (MBE) voraussetzen.

J. A. Hirschfeld and H. Lustfeld, Patentanmeldung 2012



Dr. rer. nat.  
Julian Arndt Hirschfeld



Betreuer:  
PD. Dr. Hans Lustfeld