


На правах рукописи



**РОЖКОВ АЛЕКСЕЙ ВЯЧЕСЛАВОВИЧ**

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА, ТЕМПЕРАТУРЫ И ВНЕШНЕГО  
ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ДИФФУЗИЮ ИОНОВ КИСЛОРОДА  
В ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ НА ОСНОВЕ  
СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ОКСИДА ЦИРКОНИЯ**

**1.4.4 – Физическая химия**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

**Нижний Новгород – 2024**

**Работа выполнена на кафедре физической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (ННГУ)**

**Научный руководитель:**

**Игнатов Станислав Константинович**  
доктор химических наук, профессор,  
кафедра физической химии  
химического факультета ФГАОУ ВО  
«Национальный исследовательский  
Нижегородский государственный  
университет им. Н.И. Лобачевского»

**Официальные оппоненты:**

**Федосеев Виктор Борисович**  
доктор химических наук, ведущий  
научный сотрудник ФГБУН «Институт  
металлорганической химии им. Г.А.  
Разуваева Российской академии наук»

**Ширяев Владимир Семенович**  
доктор химических наук, заместитель  
директора по научной работе ФГБУН  
«Институт химии высокочистых  
веществ им. Г.Г. Девярых Российской  
академии наук»

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное  
бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Нижегородский государственный  
технический университет им. Р.Е.  
Алексеева»

Защита диссертации состоится «27» июня 2024 года в 12:00 на заседании диссертационного совета 24.2.340.04 по химическим наукам при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» по адресу: 603022, Нижний Новгород, просп. Гагарина 23, корп. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» и на сайте <https://diss.unn.ru/1459>.

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2024 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Е.Н. Буланов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Потребности человечества в электроэнергии возрастают с каждым годом [1]. Все большая потребность ощущается в применении мощных, экологичных и портативных источников питания, позволяющих запасать и использовать электроэнергию в транспортных средствах. Одно из перспективных решений проблемы – твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ). Их преимуществами являются небольшой размер, экологичность, возможность использования с разными видами топлив [2]. Среди топливных элементов выделяются ТОТЭ на основе оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (YSZ), которые особенно устойчивы и долговечны. Их серьезным недостатком является высокая рабочая температура электролита. Она обусловлена тем, что только при высокой температуре оксид циркония YSZ проявляет высокую ионную проводимость. Увеличение ионной проводимости YSZ при более низких температурах позволило бы снизить рабочую температуру, удешевить использование ТОТЭ, расширить возможности их применения. Один из возможных способов добиться этого – воздействовать на YSZ внешним электрическим полем. Исследовать влияние электрического поля на диффузию ионов кислорода и кислородных вакансий в YSZ, что не было выполнено ранее, можно методом молекулярно-динамического (МД) моделирования.

Степень разработанности темы. Решение проблемы понижения рабочей температуры ТОТЭ является актуальной и частой темой научных исследований, о чем подробно рассказывается в главе 1 данной работы. Были предложены различные способы модификации YSZ путем изменения состава и концентрации допантов, а также разработаны другие, подобные YSZ, материалы, проявляющие высокую ионную проводимость при более низких температурах. Однако предложенные варианты сложнее и дороже в производстве, и к тому же менее устойчивы, так что YSZ продолжает оставаться актуальным и популярным электролитом для использования в ТОТЭ, благодаря своей дешевизне и надежности. Было проведено множество экспериментальных измерений ионной проводимости и теоретических расчетов диффузионных характеристик в YSZ, таких как коэффициент диффузии ионов – носителей заряда и энергия активации диффузии. Представленные в литературе данные отличаются несогласованностью и большим разбросом численных результатов.

Целью работы является исследование возможности влияния на ионопроводящие свойства YSZ с помощью внешнего электрического поля. В работе в рамках достижения этой цели выполняются задачи:

1. Параметризация межатомного потенциала для максимального согласия теоретических значений энергий активации и других характеристик диффузии с экспериментальными данными;

2. Исследование влияния содержания допанта ( $Y_2O_3$ ) и температуры на диффузию ионов  $O^{2-}$  и кислородных вакансий в YSZ;
3. Установление зависимости кинетических параметров диффузии ионов  $O^{2-}$  и кислородных вакансий в YSZ от напряженности наложенного внешнего постоянного электрического поля;
4. Установление зависимости кинетических параметров диффузии ионов  $O^{2-}$  в YSZ от частоты наложенного внешнего переменного электрического поля.

Научная новизна. Проведено исследование влияния содержания допанта и температуры на диффузию кислородных вакансий в YSZ. Впервые проведено исследование влияния внешнего электрического поля на диффузию в YSZ методом классической молекулярной динамики. Обнаружено, что постоянное поле напряженностью от  $0.02 \text{ В/Å}$  и более изменяет направление диффузии ионов  $O^{2-}$  и значительно увеличивает коэффициент диффузии. Обнаружено существование резонансной частоты переменного поля, при которой коэффициент диффузии ионов  $O^{2-}$  также значительно возрастает. Получен новый набор параметров для классического потенциала Бакингема, при использовании которого в МД моделировании можно получать близкие к эксперименту значения энергии активации ионов  $O^{2-}$  в YSZ.

Практическая и теоретическая ценность. Полученные результаты о влиянии внешнего электрического поля на диффузию в YSZ могут быть полезными при конструировании новых типов ТОТЭ. Данные о резонансном характере зависимости коэффициента диффузии ионов  $O^{2-}$  от частоты переменного поля в YSZ расширяют теоретические знания об этом материале.

Методология и методы исследования. Основным методом, применяемым в работе, является классическая молекулярная динамика. Этим методом были получены данные о коэффициентах диффузии и энергиях активации диффузии ионов кислорода и кислородных вакансий в кубическом монокристалле оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, при варьировании таких внешних и внутренних факторов как состав кристалла, температура, напряженность постоянного электрического поля и частота переменного электрического поля.

Для расчета величин энергетических барьеров, ограничивающих диффузию в исследованном материале, применялась комбинация методов теории функционала плотности с методом упругой нити с подталкиванием (nudged elastic band, NEB). Полученные значения использовались для подбора параметров молекулярно-динамического потенциала методом Монте-Карло.

Достоверность результатов обеспечивается применением современных методов вычислительной химии и подтверждается согласием полученных значений и зависимостей с экспериментальными данными,

представленными в литературе, а также публикацией результатов в специализированных международных рецензируемых научных журналах.

Личный вклад автора состоит в постановке задач, изучении литературы по теме работы, проведении молекулярно-динамических и квантово-химических исследований, обработке и анализе полученных данных с помощью написанных автором компьютерных программ, написании научных статей.

Основные положения, выдвигаемые на защиту:

1. Данные о влиянии содержания допанта и температуры на диффузию ионов кислорода и кислородных вакансий в YSZ;

2. Данные об улучшении ионопроводящих свойств YSZ при воздействии внешнего постоянного электрического поля;

3. Данные о резонансном характере зависимости коэффициента диффузии ионов кислорода от частоты внешнего переменного электрического поля.

Соответствие специальности. Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия, в частности, п. 5 «Изучение физико-химических свойств изолированных молекул и молекулярных соединений при воздействии на них внешних электромагнитных полей, потока заряженных частиц, а также экстремально высоких/низких температурах и давлениях», п. 10 «Создание и разработка методов компьютерного моделирования строения и механизмов превращений химических соединений на основе представлений квантовой механики, различных топологических и статистических методов, включая методы машинного обучения, методов молекулярной механики и молекулярной динамики, а также подходов типа структура-свойства», п. 11 «Получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре, поверхностях потенциальной и свободной энергии, реакционной способности и динамике превращений химических соединений, находящихся в различном окружении, в том числе в кластерах, клатратах, твердых и жидкокристаллических матрицах, в полостях конденсированных сред и белковом окружении».

Апробация работы и публикации. Работа была представлена и обсуждена на следующих международных и всероссийских конференциях: XXIII Всероссийская конференция молодых ученых – химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2020), XXIV Всероссийская конференция молодых ученых – химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2021), Mendeleev 2021 The XII International Conference on Chemistry for Young Scientists (Санкт-Петербург, 2021), XXVI Всероссийская конференция молодых ученых – химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2023), Всероссийская научно-практическая конференция молодых ученых "Наука, инновации и технологии: от идей к внедрению", (Комсомольск-на-Амуре, 2023).

По результатам работы были опубликованы две статьи в журналах, входящих в список ВАК и базы данных WoS и Scopus, статья в сборнике, а также 4 тезисов докладов. Еще одна статья принята к публикации в журнале из списка ВАК (Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2024. Т. 65. № 4 С.56-66). Получена государственная регистрация программы для ЭВМ VacancyDiffusion (Свидетельство № 2023684719).

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, методологической части, основной части, выводов, списка сокращений и списка литературы (137 источников). Работа изложена на 144 страницах, включает в себя 46 рисунков и 12 таблиц.

Благодарности. Автор благодарит ЦКП Приволжского научно-образовательного центра суперкомпьютерных технологий ИИТММ ННГУ им. Н.И. Лобачевского за предоставленные ресурсы СК «Лобачевский».

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» (проект ННГУ Н-473-99), а также при поддержке Министерства образования и науки РФ (Госзадание FSWR-2023-0024).

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обсуждается актуальность работы, устанавливаются ее цели и задачи, определяются научная новизна, ценность и достоверность результатов.

### 1. Литературный обзор.

Литературный обзор состоит из 4 разделов. В первом излагаются принципы работы топливных элементов, и в частности, твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Преимуществами ТОТЭ являются отсутствие в конструкции дорогих катализаторов, устойчивость к отравлению монооксидом углерода, возможность использования с различными видами топлив при высоком КПД (вплоть до 65%), а также низкая токсичность продуктов [2, 3]. Главный недостаток ТОТЭ – высокая рабочая температура. Она обусловлена тем, что в конструкции ТОТЭ используются такие электролиты, как оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия (YSZ). Об этом материале рассказывается во второй части литературного обзора. YSZ обладает высокой химической устойчивостью, высокой механической прочностью, коррозионной стойкостью, высоким тепловым барьером, низкой теплопроводностью и, самое главное, высокой ионной проводимостью, которое, однако достигается только при температурах 800-1000°C [4-6]. В третьей части говорится о диффузии в твердых телах. В YSZ процесс диффузии ионов кислорода  $O^{2-}$  протекает так: ионы занимают соседние незанятые узлы кристаллической решетки, кислородные вакансии.

Четвертый раздел посвящен обзору опубликованных работ по изучению диффузии ионов  $O^{2-}$  в YSZ, влиянию содержания допанта и температуры на коэффициент диффузии и энергии активацию диффузии.

Данные в различных работах разнятся, в частности, нет согласия о том, при каком содержании допанта проводимость YSZ будет максимальной, как энергия активации диффузии зависит от содержания допанта. Значения энергии активации, полученные молекулярно-динамическим (МД) моделированием, оказываются примерно в 2 раза меньше получаемых в экспериментах. Не было обнаружено работ по МД исследованию влияния внешнего электрического поля на диффузию в YSZ.

## 2. Методика исследования.

В этой главе изложены методы и подходы для проведения исследования. Она содержит семь разделов. В первом излагаются основы метода молекулярной динамики. Во втором говорится о построении моделей для изучения диффузии вакансий в твердом теле. Модельной системой являлась кубическая суперячейка  $5 \times 5 \times 5$  с трехмерными периодическими условиями. При моделировании идеальной структуры  $ZrO_2$  ячейка содержала 500 атомов Zr и 1000 атомов кислорода, образующих кубическую ГЦК решетку. Для моделирования допированного оксида часть атомов Zr замещалась на атомы Y. Вблизи каждого второго атома Y один из атомов кислорода, выбранный случайно, удалялся для моделирования кислородной вакансии. В этой же части говорится о термодинамических ансамблях, термостатах и баростатах. В этой работе термодинамическая система представляла собой NVT (раздел 3.2) или NPT (разделы 3.1 и 3.3) ансамбль, начальные скорости атомов генерировались на основе случайного гауссова распределения для выбранной температуры. Для обеспечения термодинамического уравнивания участок траекторий длительностью 100 пс при расчете диффузионных параметров не учитывался. Был исследован диапазон температур от 873 до 1273 К в расчетах из разделов 3.2 и 3.3 и от 873 до 1673 К в расчетах из раздела 3.1. Давление во всех NPT расчетах равнялось 1 бар. Для поддержания температуры использовался термостат Нозе-Гувера с характеристической постоянной 0.01 пс, а для поддержания давления – баростат Нозе-Гувера с характеристической постоянной 0.1 пс.

В третьем разделе второй главы говорится о расчете сил между частицами. Взаимодействие между атомами кислорода и металла допированного оксида описывалось суммой классического парного потенциала Бакингема и кулоновского потенциала:

$$U_{ij} = A e^{-\frac{r_{ij}}{\rho}} - \frac{C}{r_{ij}^6} + k \frac{Q_i Q_j}{r_{ij}}. \quad (1)$$

Здесь  $r_{ij}$  – расстояние между атомами  $i$  и  $j$ ,  $Q_i$  заряды атомов;  $A, \rho, C$  – эмпирические параметры,  $k$  – кулоновская постоянная.

Радиус отсечки короткодействующей части потенциала выбирался так, чтобы обеспечить выполнение приближение минимального отображения (то есть, чтобы учитывать взаимодействие только с одной ближайшей ячейкой) и был равен 12 Å или более. Взаимодействие в парах ионов  $Zr^{4+}-Zr^{4+}$ ,  $Y^{3+}-Y^{3+}$ ,  $Zr^{4+}-Y^{3+}$  описывалось неэкранированным

кулоновским потенциалом с зарядами, соответствующими заряду ионов. Кулоновское взаимодействие оценивалось с помощью алгоритма PPPM. Использовались стандартные алгоритмы учета трехмерных периодических условий.

В четвертом разделе рассказывается об алгоритмах интегрирования уравнений движения. В этой работе использовался алгоритм Velocity Verlet с шагом интегрирования 0.1 фс. Время интегрирования составляло 2 нс (разделы 3.2 и 3.3) и от 4 до 6 нс (раздел 3.1) с шагом записи МД траекторий 5 фс.

В пятом разделе говорится об анализе полученных в результате МД моделирования траекторий. Расчет среднеквадратического отклонения (mean square displacement, MSD) ионов  $O^{2-}$  в зависимости от времени проводился внутренними командами LAMMPS. После линейной аппроксимации зависимости MSD-t по величине угла наклона линии определялся коэффициент диффузии по формуле:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6} \frac{MSD}{t}. \quad (2)$$

Молекулярно-динамические траектории, полученные в результате моделирования, подвергались дальнейшему анализу, для чего была разработана специальная программа на языке Fortran90.

Энергия активации диффузии рассчитывалась по уравнению Аррениуса с использованием полученных значений коэффициентов диффузий при разных температурах:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (3)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии,  $D_0$  – предэкспоненциальный множитель,  $E_a$  – энергия активации,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура.

Электрические поля были добавлены в систему с помощью внутренней команды LAMMPS fix efield. Напряженность постоянного поля составляла от 0.02 до 0.08 В/Å, переменного - рассчитывалась по формуле

$$E = E_m \cdot \sin(2\pi \cdot f \cdot t), \quad (4)$$

где  $E_m$  – амплитуда (равнялась 0.02 В/Å),  $f$  – частота,  $t$  – время, прошедшее с начала расчета.

В шестом разделе изложены теоретические основы метода NEB (nudged elastic band). В седьмом представлено краткое введение в теорию метода DFT (теория функционала плотности).

### 3. Результаты и обсуждение

Эта глава состоит из 3 разделов, посвященных МД моделированию процесса диффузии ионов и кислородных вакансий в YSZ на основе различных моделей.

#### 3.1. Параметризация потенциала Бакингема

Было решено подобрать набор параметров для потенциала Бакингема, моделирование с которым дало бы близкое к эксперименту значение



энергии активации. Было использовано шесть наборов параметров для описания взаимодействия атомов одинаковых элементов. Первый набор параметров был взят из работ [7, 8], второй из работ [7, 9], третий набор из [10]. Еще три набора параметров были подобраны по алгоритму Монте-Карло, описанному в статье [11]. Референсными значениями для подбора были рассчитанные методами NEB и DFT величины энергетических барьеров  $E_{ZrZr} = 1.03$  эВ,  $E_{ZrY} = 1.41$  эВ,  $E_{YY} = 2.71$  эВ и параметр решетки кристалла YSZ при содержании  $Y_2O_3$  4.6 мол.%.

Полученные значения энергии активации представлены на Рис. 1 в сравнении с результатами из литературы. Видно, что данные, полученные с четвертым набором ближе всего к экспериментальным. Однако, в экспериментах энергия активации растет с увеличением содержания допанта, в то время как в расчетах с третьим и четвертым наборами эта зависимость имеет слабовыраженный максимум при содержании  $Y_2O_3$  8.9 мол.%. Таким образом, зависимость энергии активации от содержания допанта, полученная с четвертым набором параметров похожа на ту, что получается в моделировании с использованием третьего, ранее опубликованного в литературе, набора, однако при этом с использованием четвертого набора параметров можно получать более близкие к эксперименту значения энергии активации при содержании  $Y_2O_3$  8.9 мол.% и ниже.

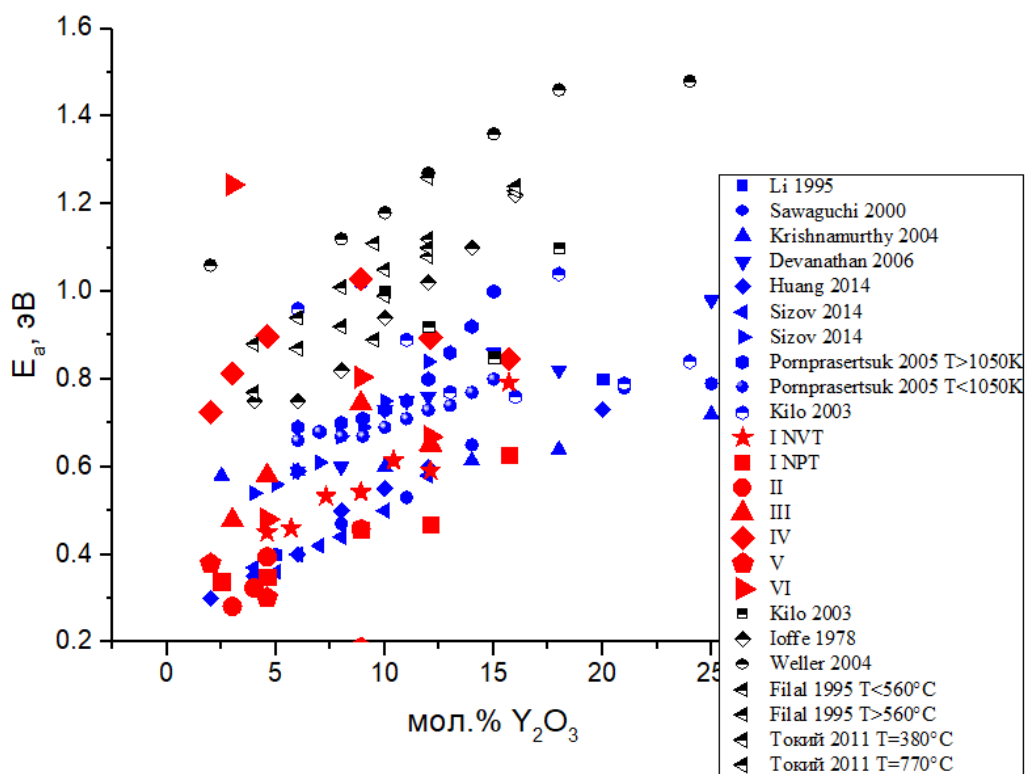


Рис. 1. Значения энергий активации, найденные в настоящей работе (красные символы) в сравнении с результатами предыдущих экспериментальных (черные символы) и теоретических (синие символы) работ.

Рассчитанные с подобранными наборами параметров значения коэффициентов диффузии понизились примерно на порядок. Эти значения при разных температурах представлены на Рис. 2. Исходя из результатов, полученных с четвертым, пятым и шестым наборами параметров можно сделать вывод, что чем выше содержание допанта в кристалле, тем легче протекает диффузия: коэффициент диффузии увеличивается, энергия активации падает. Как известно из литературы, в экспериментальных измерениях обычно наблюдается обратная зависимость, потому что с увеличением содержания допанта увеличивается количество высокоэнергетических барьеров  $Zr^{4+}-Y^{3+}$  и  $Y^{3+}-Y^{3+}$ , что замедляет диффузию. По-видимому, эта ошибка происходит из-за неправильного моделирования изменения параметра решетки с увеличением содержания допанта.

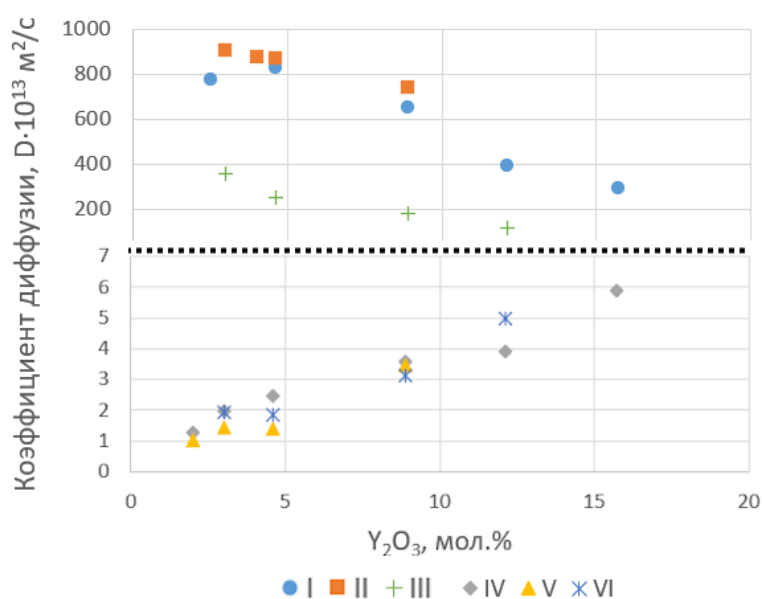


Рис. 2. Значения коэффициента диффузии при  $T=1273$  К при варьировании содержания допанта, полученные с шестью разными наборами параметров потенциала.

Как видно из Рис. 3, зависимость параметра решетки от содержания допанта, получаемая с наборами параметров I, II и III близка к экспериментальной, хотя оптимизированные значения параметра решетки завышены. Зависимость, получаемая с наборами IV, V и VI, другая, значение параметра решетки растет намного быстрее с увеличением содержания оксида иттрия. Очевидно, что чем больше параметр решетки, тем меньше будут энергии барьеров, преодолеваемых ионами кислорода во время диффузии, тем проще будет проходить диффузия. После добавления к референсным значениям величины параметров решетки кристалла YSZ при содержании 2 и 15.7 мол. %, по алгоритму Монте-Карло был подобран еще один набор параметров, но расчеты с ним показали большое расхождение с референсными значениями.

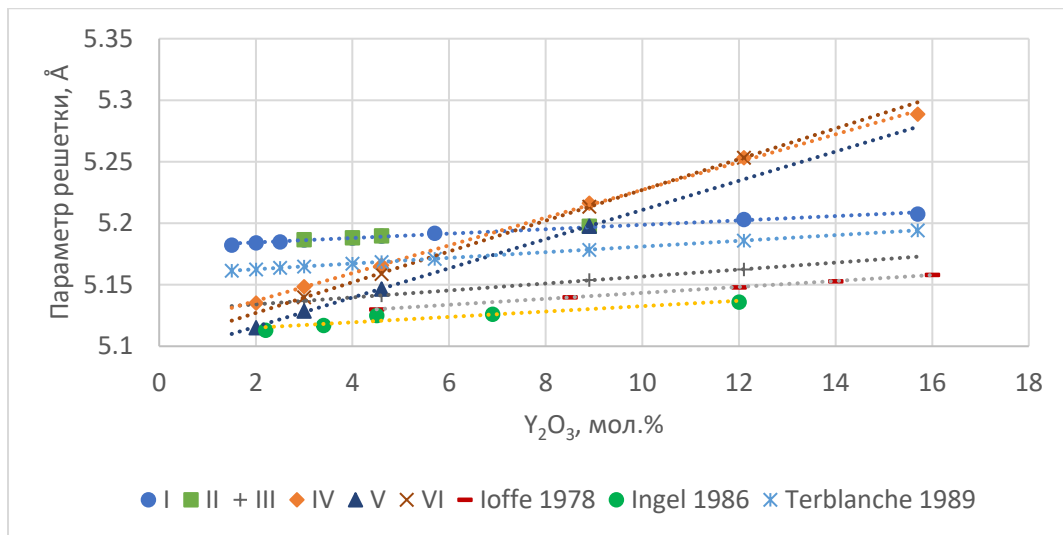


Рис. 3. Зависимость параметра решетки от содержания допанта в МД моделировании с шестью различными наборами параметров потенциала Бакингема. Приведены экспериментальные данные из [12, 13] и данные, рассчитанные по эмпирической формуле из [14].

На основе приведенных данных мы делаем вывод, что одновременное высокоточное воспроизведение методом МД энергии активации, коэффициента диффузии и параметра решетки, а также зависимости этих величин от содержания оксида иттрия при описании короткодействующих взаимодействий на основе потенциала Бакингема невозможно. Как уже упоминалось в [10, 15], потенциал Бакингема не учитывает ковалентный характер большой доли химических связей в оксиде циркония и YSZ. Однако, при использовании различных наборов параметров оказывается возможным оценивать отдельные характеристики твердого электролита значительно точнее, чем это можно сделать с параметрами, опубликованными ранее. В частности, энергии активации при содержании  $Y_2O_3$  8.9 мол.% и ниже при использовании параметров IV получаются значительно ближе к экспериментальным, чем при использовании ранее опубликованных в литературе (Рис. 1). Тем не менее, все последующие результаты были получены с использованием первого набора параметров, так как он хорошо воспроизводит экспериментально определенные данные о зависимостях коэффициента диффузии и энергии активации от содержания допанта, а также о расширении кристалла с ростом температуры.

### 3.2. Результаты моделирования в модели NVT ансамбля

В первом разделе разбирается вопрос влияния содержания допанта на диффузию в YSZ. В исследованном интервале содержания оксида иттрия максимальное значение коэффициента диффузии ионов  $O^{2-}$  показала модель с мольной долей  $Y_2O_3$  3% (Рис. 4). При этом экстремум коэффициента диффузии  $O^{2-}$  является крайне невыраженным, хотя он и присутствует в этой области, поскольку коэффициент диффузии в чистом  $ZrO_2$  на

несколько порядков ниже. Коэффициенты диффузии вакансий уменьшаются при увеличении мольной доли  $Y_2O_3$  по зависимости, близкой к степенной.

Полученный результат близок к результатам теоретических исследований [16-18], в которых положение этого максимума было обнаружено при невысоких содержаниях оксида иттрия (3-5 %). Кроме того, в экспериментальной работе [19] было обнаружено, что при температурах ниже 1300 К максимальной ионной проводимостью обладает кристалл с 3% мольной долей допанта.

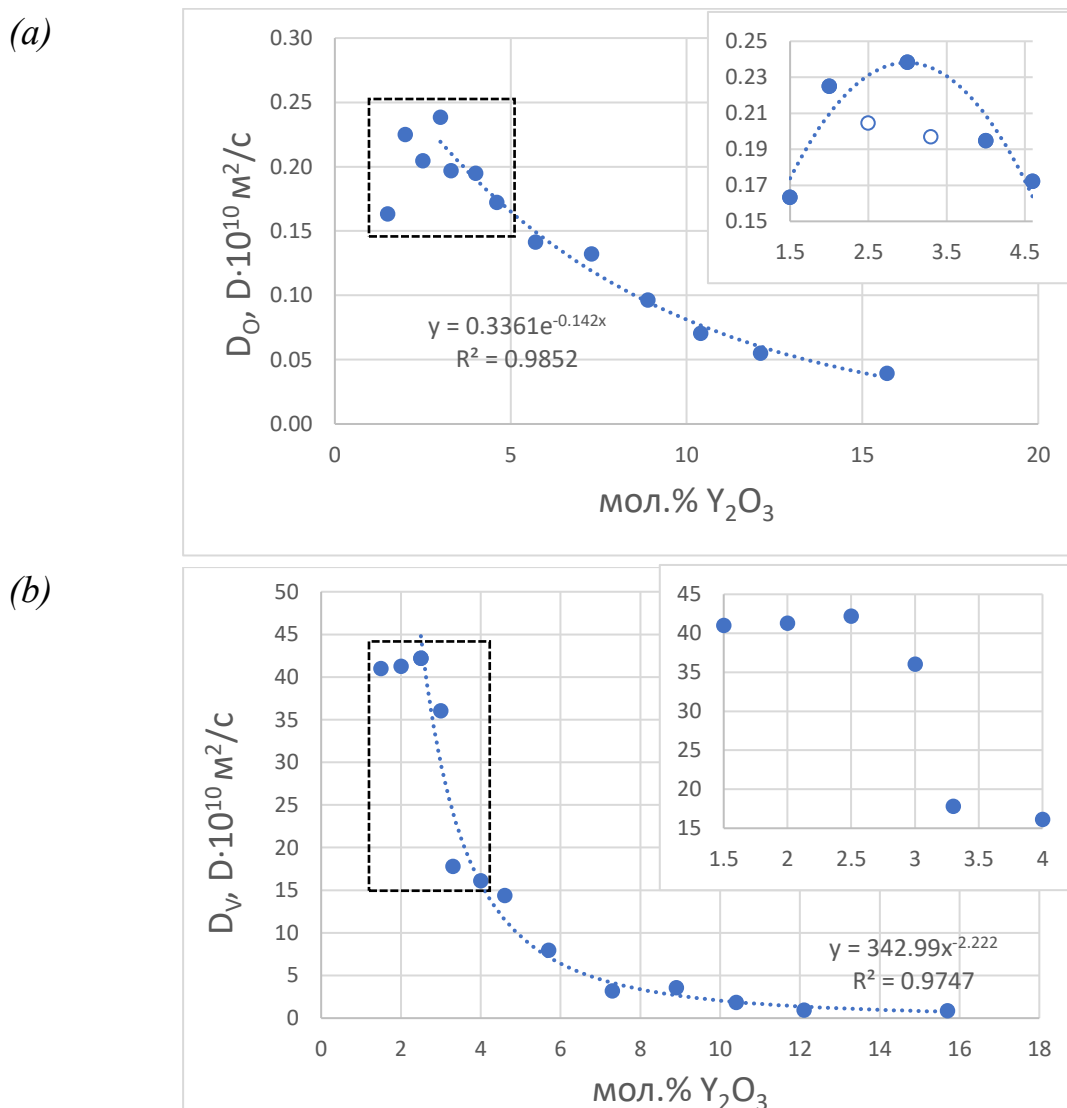


Рис. 4. Зависимость коэффициента диффузии от содержания оксида иттрия (a) – диффузия ионов  $O^{2-}$  (средняя относительная погрешность 0.10%); (b) – диффузия кислородных вакансий (средняя относительная погрешность 0.30%).

Данные о величине коэффициентов диффузии ионов, полученные в настоящей работе, согласуются с результатами, полученными ранее. В частности, абсолютные величины  $D$  при температуре 1273К находятся в

пределах от  $3.45 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$  до  $1.54 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$  при изменении содержания  $\text{Y}_2\text{O}_3$  от 5.7 до 12.1 мол.%, в то время как в работе [20] при той же температуре было найдены значения от  $2.28 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$  до  $1.24 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$  при изменении содержания  $\text{Y}_2\text{O}_3$  от 6 до 12 мол.%

Доля прыжков через барьер  $\text{Zr}^{4+}-\text{Y}^{3+}$  составила только 0.28% от общего количества прыжков, при том что доля барьеров  $\text{Zr}^{4+}-\text{Y}^{3+}$  в структуре с содержанием допанта 4.6 мол.% равна 16%. Ни в одном случае не было зафиксировано прыжков через барьер  $\text{Y}^{3+}-\text{Y}^{3+}$ . Таким образом, добавление катионов  $\text{Y}^{3+}$  замедляет диффузию анионов кислорода.

Во втором пункте исследуется влияние температуры на диффузию ионов  $\text{O}^{2-}$  и кислородных вакансий. Влияние температуры на ионную проводимость YSZ было изучено для нескольких моделей с разным содержанием оксида иттрия. Температурные зависимости коэффициентов диффузии ионов  $\text{O}^{2-}$  и кислородных вакансий представлены на Рис. 5. Энергия активации диффузии была рассчитана двумя путями: исходя из полученных данных о диффузии вакансий и диффузии ионов. В обоих случаях полученная энергия возрастает с увеличением содержания  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , хотя этот тренд более очевиден для значений, вычисленных из температурной зависимости коэффициентов диффузии ионов (Рис. 6).

Зависимости энергии активации ионов от температуры не было обнаружено, о чем свидетельствует отсутствие изломов и перегибов на Рис 5. Энергия активации диффузии  $\text{O}^{2-}$ , оцененная в данной работе в модели NVT ансамбля при разных температурах и составах системы показана на Рис. 1 в сравнении с результатами других работ.

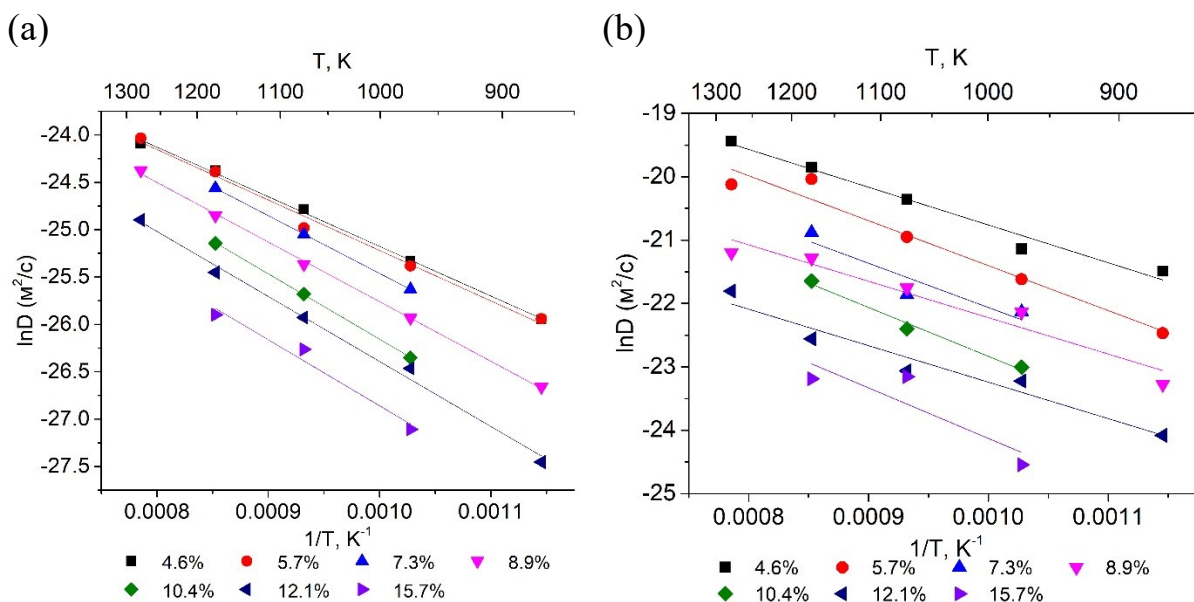


Рис. 5. Зависимость коэффициента диффузии ионов  $\text{O}^{2-}$  от обратной температуры: (а) диффузия ионов  $\text{O}^{2-}$ ; (б) диффузия кислородных вакансий.

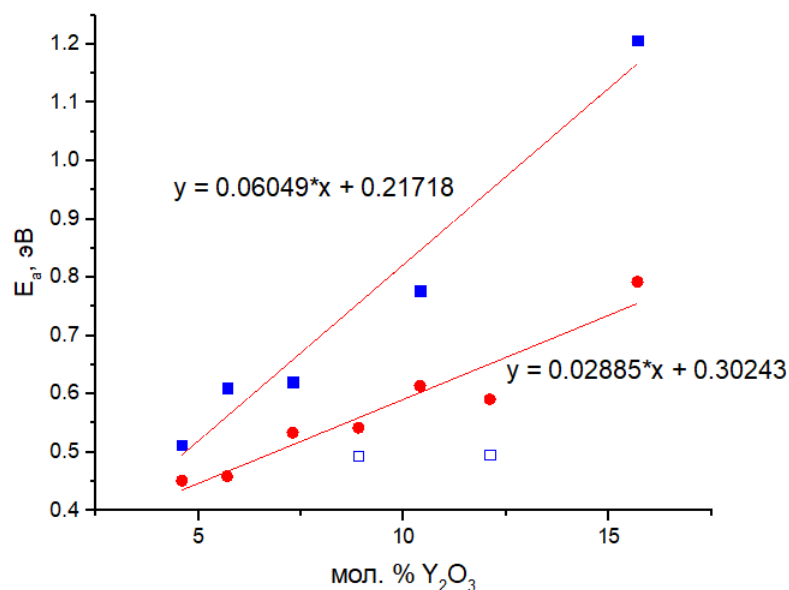


Рис. 6. Зависимость энергии активации диффузии от содержания оксида иттрия: *круги* - диффузия ионов  $O^{2-}$  (средняя относительная погрешность 12.6%); *квадраты* - диффузия кислородных вакансий (средняя относительная погрешность 45.4%, аппроксимация проведена для точек, помеченных заполненным квадратом).

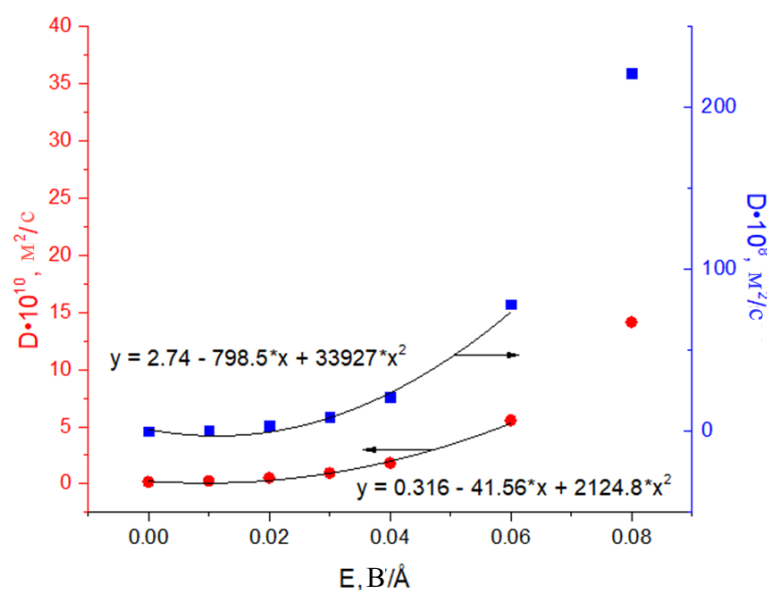


Рис. 7. Зависимость коэффициента диффузии от напряженности поля при температуре 1073K и 4.6 мол.%  $Y_2O_3$ : *круги* - диффузия ионов  $O^{2-}$  (средняя относительная погрешность 0.17%); *квадраты* - диффузия кислородных вакансий (средняя относительная погрешность 0.30%)

В третьем пункте речь идет о влиянии постоянного электрического поля на диффузию в YSZ. В моделируемой системе вектор поля  $E$  был направлен по оси OX. Это привело к тому, что ионы  $O^{2-}$  начали диффундировать в обратном направлении, что привело к значительному

увеличению среднеквадратичного смещения ионов и вакансий относительно начального положения, и, вследствие этого, увеличению коэффициента диффузии на 1-2 порядка при напряженности поля 0.06 – 0.08 В/Å. Коэффициент диффузии как вакансий, так и ионов увеличивается с ростом напряженности электрического поля по зависимости, близкой к квадратичной (Рис. 7) для случая 4.6 мол.% и  $T=1073\text{K}$ .

Статистика по количеству и направлениям прыжков кислородных вакансий в расчетах с наложенным полем и без него представлена на Рис. 8. Как следует из приведенных данных, количество прыжков, как их полное число, так и число чисто диффузионных прыжков (т.е. без учета двух последовательных прыжков в противоположных направлениях, которые компенсируют друг друга и не приводят к перемещению вакансии по решетке) увеличивается при наложении поля. Наложение поля вынуждает ионы кислорода и вакансии диффундировать вдоль оси X, даже если на пути стоит высокий энергетический барьер  $Zr^{4+}-Y^{3+}$ . Увеличение числа скачков в перпендикулярных направлениях Y и Z, вероятно, связано с тем, что при появлении на пути такого барьера ионы замедляют свое движение и в этот момент возрастает вероятность скачков в направлениях, перпендикулярных напряженности поля. Даже при наложении наибольшего по напряженности электрического поля в 0.08 В/Å не было обнаружено ни одного скачка иона кислорода через барьер  $Y^{3+}-Y^{3+}$ , но доля скачков через барьер  $Zr^{4+}-Y^{3+}$  увеличилась до 1.6% в кристалле с 4.6%  $Y_2O_3$ , что все еще значительно меньше 16%. Таким образом, наличие в составе тетраэдра катиона  $Y^{3+}$  замедляет прыжковую диффузию.

Электрическое поле изменяет времена пребывания вакансий в тетраэдрах разного состава. Если в тетраэдр входит ион иттрия, то в отсутствие поля вакансия проводит в нем в примерно на 20 % меньше времени, чем в тетраэдре, составленном только из ионов циркония (что согласуется с данными из работы [21]), в то время как при наложении электрического поля в 0.06 В/Å на структуру с 4.6% содержанием  $Y_2O_3$  вакансия задерживается в тетраэдре с ионом иттрия в составе на 14% дольше, чем в тетраэдре без таких ионов.

Чтобы объяснить этот эффект, описанный выше, мы разделили все прыжки на 4 типа: (1) прыжки от тетраэдра, содержащего только  $Zr^{4+}$ , к другому такого же типа; (2) от тетраэдра с  $Y^{3+}$  к тетраэдру, содержащему только  $Zr^{4+}$ ; (3) от тетраэдра, содержащего только  $Zr^{4+}$  в тетраэдр с  $Y^{3+}$ ; (4) из тетраэдра с  $Y^{3+}$  в другой такой же. При увеличении напряженности поля число диффузионных скачков первого типа увеличивается в 3,37 раза; второго типа - в 4,42 раза; третьего - в 4,46; и четвертого - в 8,44 раза. Таким образом, с увеличением общего числа скачков вакансии быстрее покидают тетраэдры без  $Y^{3+}$ , но все чаще попадают в тетраэдры с  $Y^{3+}$ . Общее время пребывания всех вакансий в тетраэдрах с  $Y^{3+}$  увеличивается с увеличением числа посещений таких тетраэдров; таким образом, среднее время пребывания одной вакансии в одном тетраэдре остается примерно

одинаковым. Общее время, проведенное в тетраэдрах, которые не содержат  $Y^{3+}$ , соответственно уменьшается, но поскольку количество переходов увеличивается, среднее время пребывания уменьшается.

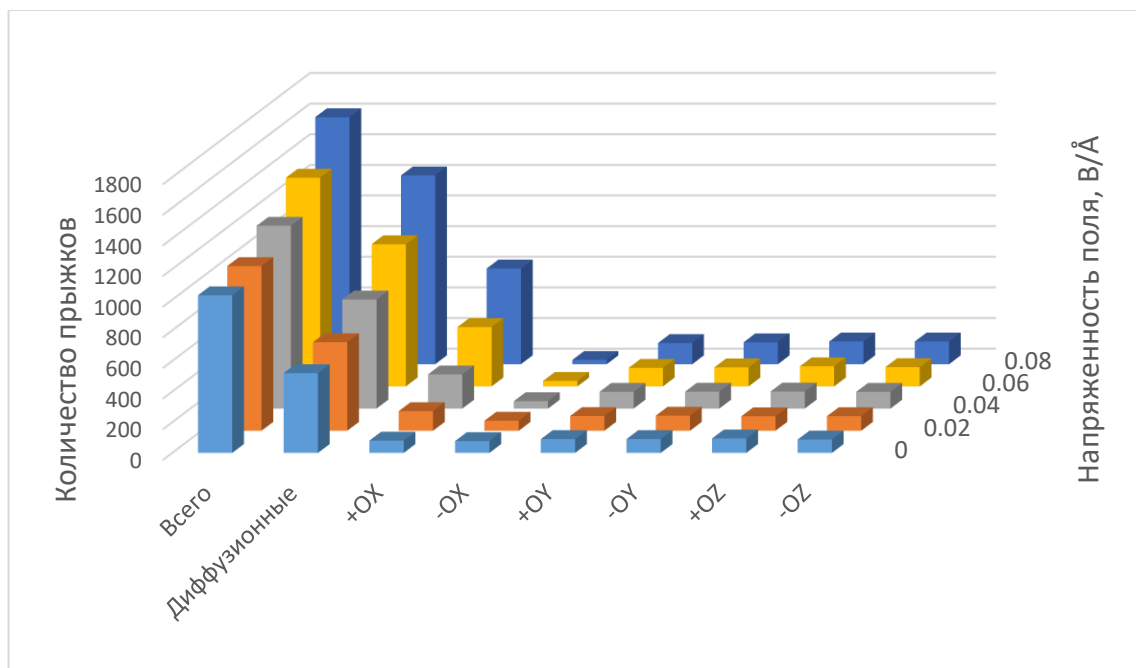


Рис. 8. Статистика количества и направления прыжков кислородных вакансий в YSZ с содержанием оксида иттрия 4.6 мол.%, при температуре 800°C

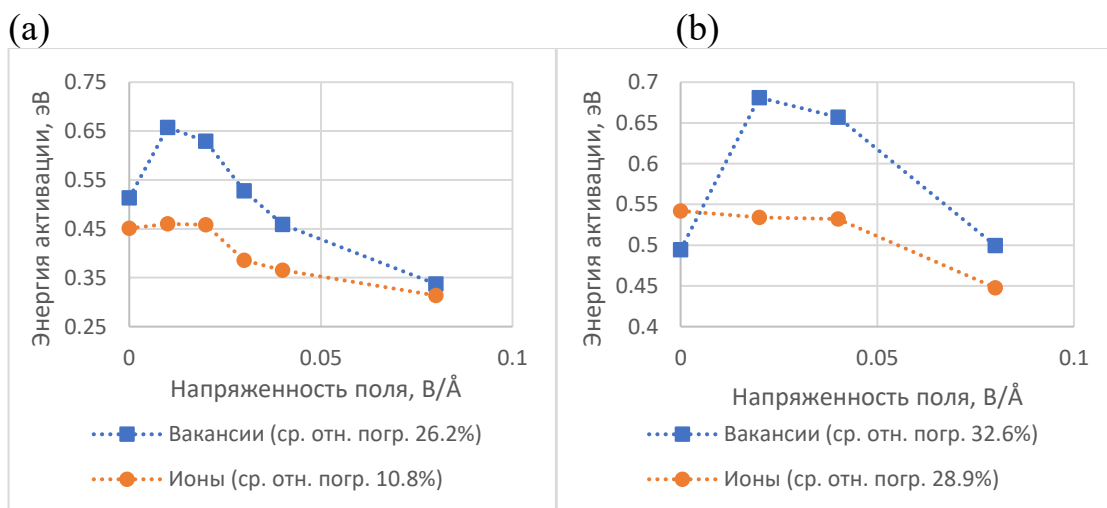


Рис. 9. Зависимость энергии активации диффузии от напряженности электрического поля при  $T = 1073$  К и содержании  $Y_2O_3$  4.6 мол. % (a) и 8.9 мол.% (b).

Энергия активации диффузии ионов  $O^{2-}$  понижается при наложении электрического поля с 0.45 эВ (без поля) до 0.32 эВ (при напряженности поля 0.08 В/Å) в кристалле с содержанием оксида иттрия 4.6 мол.% (Рис. 9а) и с 0.54 эВ до 0.45 эВ при тех же условиях в кристалле содержащем 8.9



мол.%  $Y_2O_3$  (Рис. 9b) . Как следует из Рис. 7 поле  $0.02 \text{ В/А}$  ( $2 \cdot 10^8 \text{ В/м}$ ) увеличивает величину  $D$  с  $1.72 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$  до  $5.2 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ , что увеличивает подвижность примерно в 3 раза. Это, судя по Рис. 5, эквивалентно повышению температуры на 250К. Однако для слоя диэлектрика толщиной 1 мм это эквивалентно приложенному потенциалу в 200 кВ, что невозможно из-за пробоя диэлектрика.

### 3.3. Результаты моделирований в модели NPT ансамбля

В первом пункте сравниваются результаты, полученные в моделях NPT и NVT.

Чтобы проверить правильность выбранной ранее модели и оценить влияние на систему постоянного внешнего давления, мы повторили ряд описанных выше расчетов в модели ансамбля NPT при внешнем давлении 1 бар. Результаты этих расчетов приведены в Таблице 1 и рисунке 10. В расчетах NPT МД объем ячейки незначительно увеличивается, а значения коэффициентов диффузии и энергий активации несколько изменяются. Однако зависимости этих значений от содержания оксида иттрия и температуры остаются прежними. Основываясь на этих данных, мы приходим к выводу, что расчеты в моделях NPT и NVT приводят к качественно одинаковым результатам.

Таблица 1. Сравнение коэффициентов диффузии вакансий ( $D_v$ ) и ионов  $O^{2-}$  ( $D_o$ ) рассчитанных для моделей с NVT и NPT ансамблями при  $T=1073\text{К}$ .

Содержание $Y_2O_3$	$D_v \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$		$D_o \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$	
	NVT <sup>а</sup>	NPT <sup>б</sup>	NVT <sup>в</sup>	NPT <sup>г</sup>
1.5	40.99	152.52	0.16	0.34
2	41.26	104.95	0.23	0.45
2.5	42.19	72.10	0.20	0.42
3	36.04	63.27	0.24	0.56
4	16.12	60.90	0.19	0.46
4.6	14.38	39.62	0.17	0.44
5.7	7.97	21.94	0.14	0.43
8.9	3.57	11.85	0.10	0.28
12.1	0.96	2.83	0.06	0.16
15.7	0.88	2.41	0.04	0.11

<sup>а</sup> – средняя относительная погрешность 0.30%

<sup>б</sup> – средняя относительная погрешность 0.28%

<sup>в</sup> – средняя относительная погрешность 0.10%

<sup>г</sup> – средняя относительная погрешность 0.08%

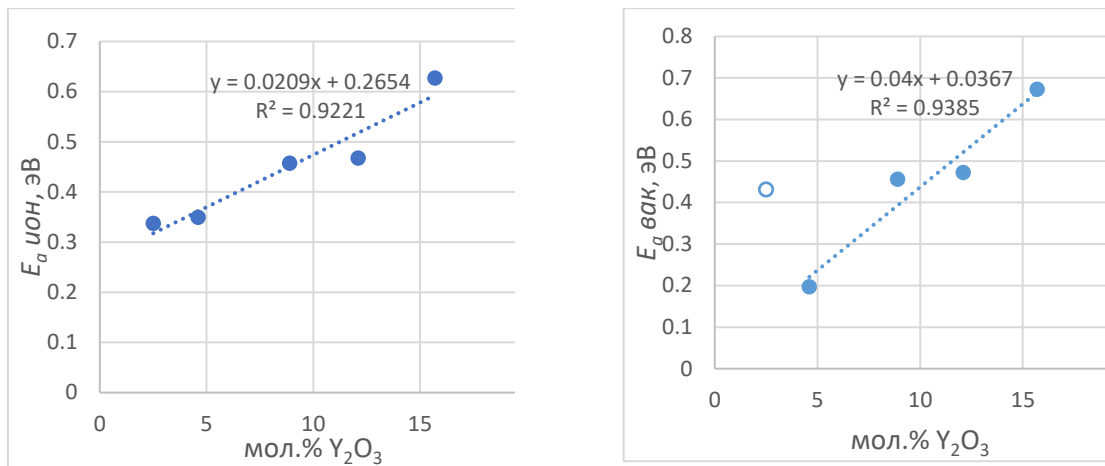


Рис. 10. Энергии активации диффузии кислородных вакансий и ионов кислорода в модели с NPT ансамблем

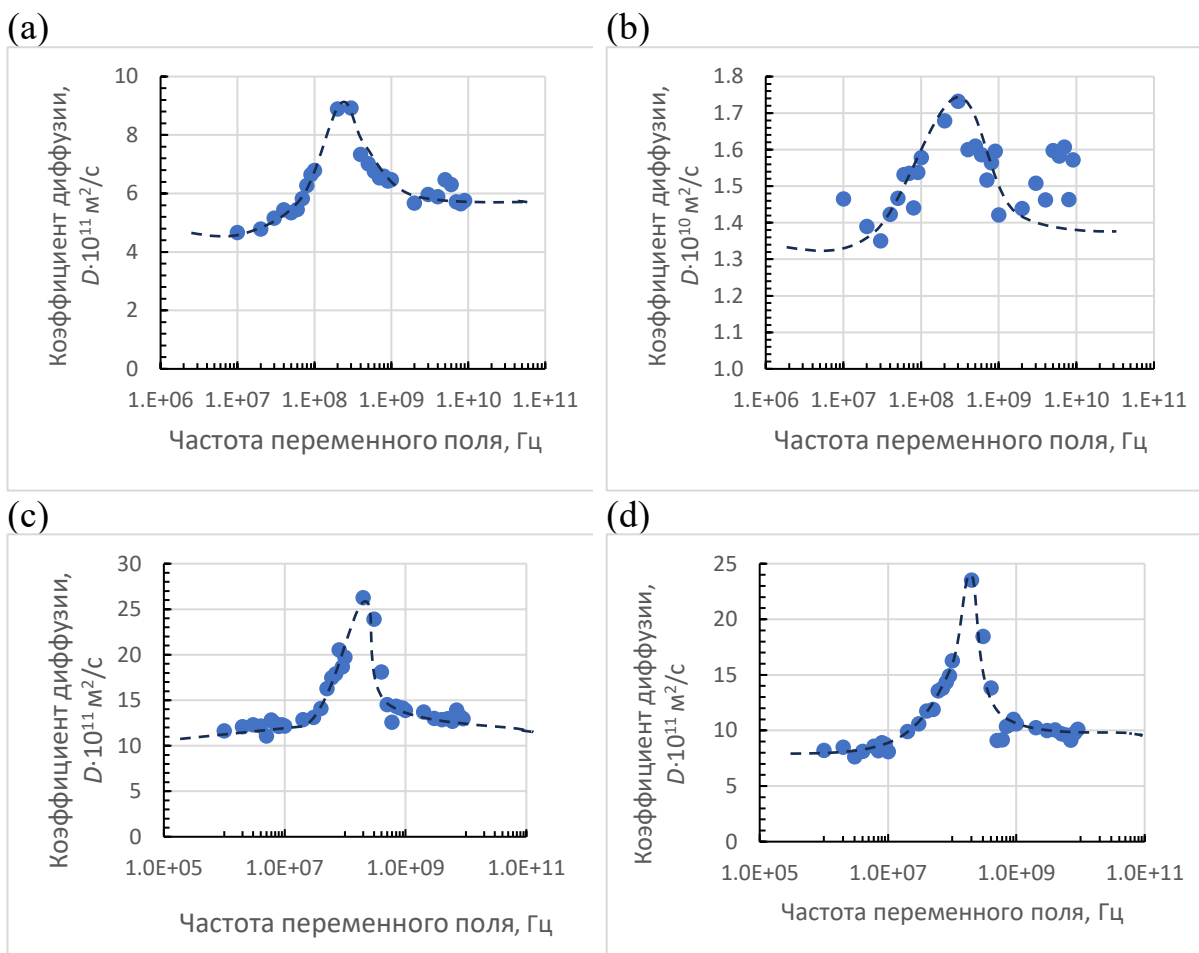


Рис. 11. Зависимость коэффициента диффузии ионов  $O^{2-}$  от частоты наложенного переменного поля при содержании оксида иттрия 4.6 мол.% (а-с) или 8.9 мол.% (d). (а) – без дополнительного постоянного электрического поля; (b) – с наложением дополнительного постоянного электрического поля напряженностью  $0.02 \text{ В/\text{Å}}$ , направленного перпендикулярно переменному; (с-d) – с наложением дополнительного постоянного электрического поля напряженностью  $0.02 \text{ В/\text{Å}}$  сонаправленного с переменным.

Во втором пункте исследуется влияние переменного электрического поля на диффузию ионов  $O^{2-}$  в YSZ. Типичные примеры зависимостей коэффициента диффузии ионов  $O^{2-}$  от частоты переменного электрического поля представлены на Рис. 11. Все полученные в результате моделирования зависимости имеют похожий вид. Частота в ходе работы менялась по логарифмической шкале, что позволило нам охватить большой интервал частот. При частотах  $3 \cdot 10^8$  Гц (Рис.11(a-b)) или  $2 \cdot 10^8$  Гц (Рис.11(c-d)) зависимость коэффициента диффузии от частоты переменного поля имеет выраженный максимум.

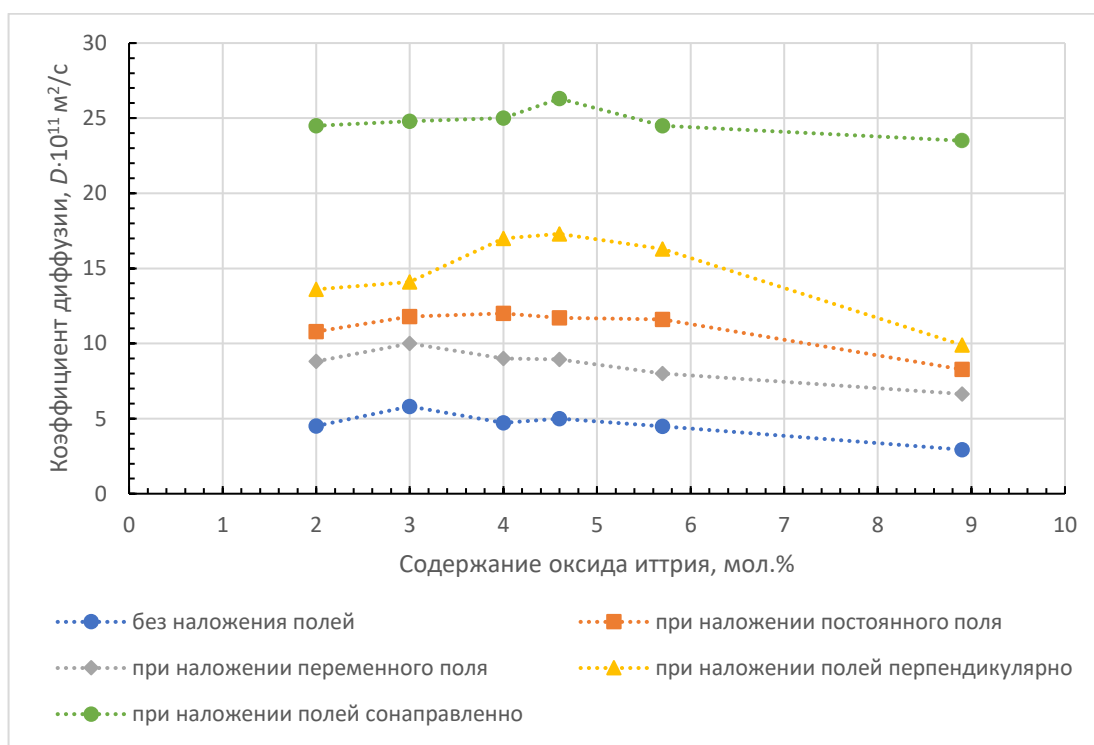


Рис. 12. Зависимость коэффициентов диффузии ионов  $O^{2-}$  от содержания допанта и типа наложенного электрического поля. Постоянное поле имело напряженность  $0.02 \text{ В/Å}$ , переменное поле резонансной частоты  $(2-3) \cdot 10^8$  Гц с амплитудой  $0.02 \text{ В/Å}$ .

На Рис. 12 представлены значения коэффициентов диффузии ионов, полученные в системах без внешних электрических полей, при наложении постоянного поля напряженностью  $0.02 \text{ В/Å}$ , переменного электрического поля резонансной частоты, обоих полей перпендикулярно или сонаправленно. Вектор поля был направлен по оси OX или по осям OX и OY в случае перпендикулярно направленных полей. В исследованном интервале концентраций допанта максимальное значение коэффициента диффузии в моделях без наложения полей и с наложением переменного поля показала модель с мольной долей  $Y_2O_3$  3%, как и в расчетах из раздела 3.1., в котором были представлены результаты моделирования с использованием NVT ансамбля. Однако при наложении постоянного поля максимум сместился в сторону увеличения содержания допанта и пришелся

на модель с мольной долей  $Y_2O_3$  4%. Максимальное значение коэффициента диффузии при наложении переменного поля оказалось меньше значения, полученного при наложении постоянного поля. При наложении на ячейку одновременно двух электрических полей перпендикулярно значения коэффициента диффузии становятся выше, чем при наложении только постоянного поля, в среднем в 1.3 раза. Максимальное значение коэффициента диффузии в зависимости от содержания допанта смещается к модели с более высокой мольной долей  $Y_2O_3$  4.6%. В случае сонаправленных полей наблюдаются наибольшие значения коэффициентов диффузии, в 2.3 раза больше, чем при наложении только постоянного поля. Максимальное значение коэффициента диффузии было обнаружено у модели с содержанием  $Y_2O_3$  4.6 мол.%, также как и в предыдущем случае, хотя здесь максимум не так сильно выражен.

Из полученных результатов следует, что наложение постоянного поля напряженностью  $0.02 \text{ В/Å}$  ускоряет диффузию ионов  $O^{2-}$  примерно в 2 раза, наложение переменного поля амплитудой  $0.02 \text{ В/Å}$  на резонансной частоте  $2\text{-}3 \cdot 10^8 \text{ Гц}$  ускоряет ее в 1.7 раза, а одновременное наложение обоих электрических полей ускоряет его в 4.5 раза.

В третьем пункте исследуется влияние внешнего электрического поля на ассоциацию вакансий с ионами  $Y^{3+}$ . Из литературы [7, 20, 22] известно, что кислородные вакансии образуют ассоциаты с ионами допанта  $Y^{3+}$ , находящимися на позиции второго соседа относительно них. Кислородные вакансии и ионы иттрия имеют противоположный эффективный заряд, возникающие связывающие силы удерживают эти дефекты вблизи друг друга.



Однако у каждого кислородного узла в FCC-структуре кристалла YSZ имеется 16 соседей второго порядка и, теоретически, любое их количество может быть ионами  $Y^{3+}$ . Поэтому схему квазиреакции образования ассоциата можно обобщенно записать в виде



где  $n$  может быть равно целому числу от 1 до 16.

К сожалению, часть ионов иттрия, ассоциированных с вакансией, координируются одновременно с двумя или большим числом вакансий, что формально соответствует образованию «полимеров»  $V_nY_m$ , причем координационное число вакансий и иттрия в них становится переменным даже в пределах одной «молекулы» полимера. Это делает невозможным однозначный расчет констант равновесия квазиреакций. Тем не менее, процессы ассоциации можно охарактеризовать, рассмотрев влияние поля на относительную долю вакансий, обладающих различным координационным числом.

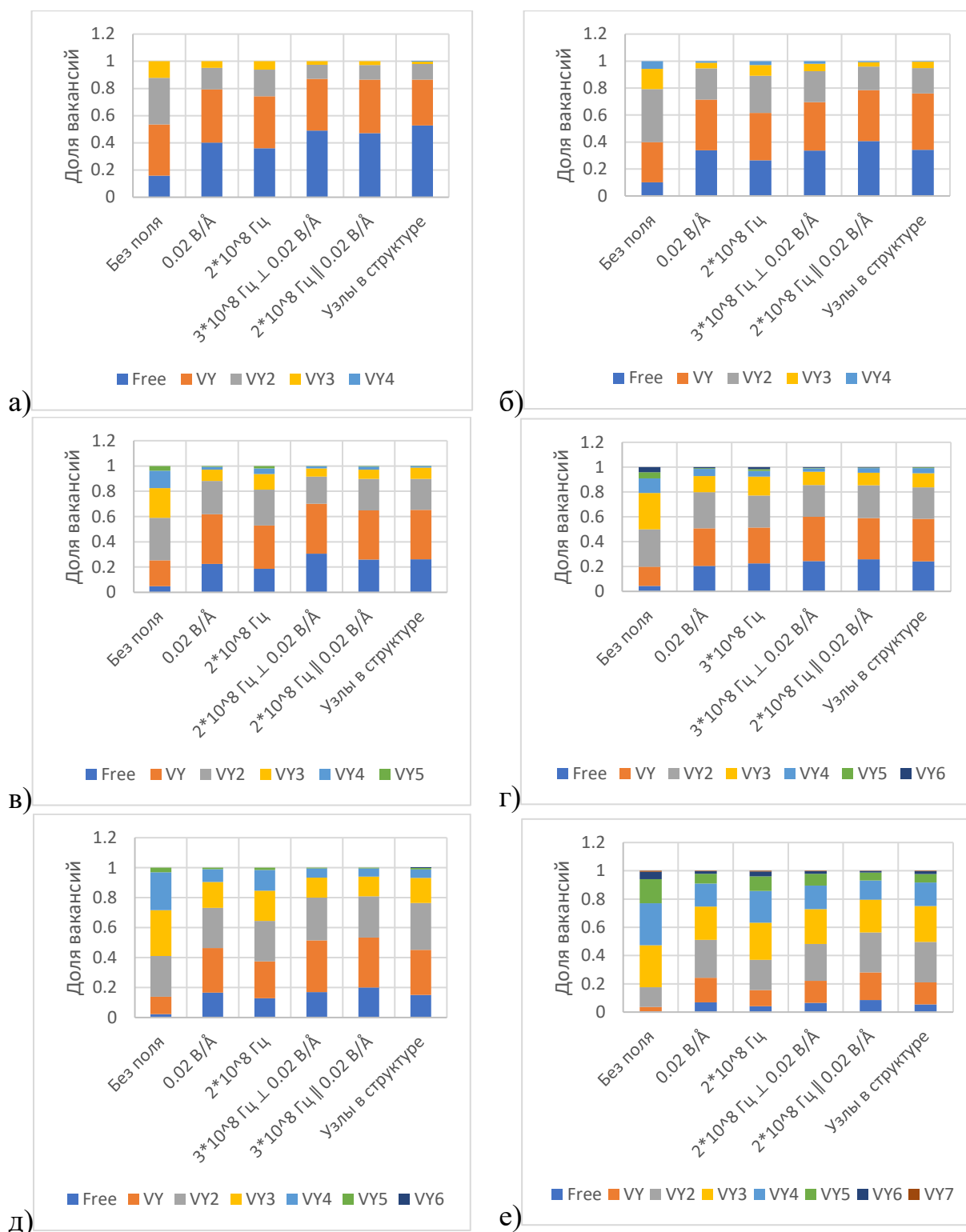


Рис. 13. Доля вакансий с различным количеством ионов  $Y^{3+}$  как соседей второго порядка при  $T = 1073K$  и  $P = 1$  бар в зависимости от наложенного электрического поля и содержания допанта: а) 2 мол.%; б) 3 мол.%; в) 4 мол.%; г) 4.6 мол.%; д) 5.7 мол.%; е) 8.9 мол.%. Если указана напряженность поля, значит было наложено постоянное поле такой напряженности; если указана частота, значит было наложено переменное поле такой частоты с амплитудой напряженности  $0.02 \text{ В/Å}$ .

На рисунке 13 первые пять столбиков отображают распределение вакансий по узлам разных типов (по количеству ионов  $Y^{3+}$  как соседей второго порядка) на одном шаге моделирования. В шестом столбике показано распределение узлов разных типов в структуре.

Сравнивая на рисунке 13 распределение вакансии по узлам без наложения поля (крайний левый столбик) с распределением узлов в решетке (крайний правый столбик), видно, что с увеличением содержания допанта, доля вакансий в узлах с большим количеством ионов  $Y^{3+}$  как соседей второго порядка увеличивается, причем она всегда больше доли таких узлов в структуре. Чем больше ионов иттрия на позиции второго соседа относительно вакансии, тем дольше она находится на месте. Из рисунка 13 видно, что наложение внешнего электрического поля вызывает увеличение доли свободных и низкокоординированных вакансий. Это приводит к увеличению подвижности вакансий и, таким образом, улучшению проводимости твердого электролита. Таким образом, статистика образования ассоциатов полностью коррелирует с изменениями коэффициента диффузии и изменениями электропроводности.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Методом молекулярной динамики с потенциалами, калиброванными по расчетам DFT, изучено влияние состава, температуры, и внешнего постоянного и переменного электрического поля на кинетические характеристики диффузии ионов и кислородных вакансий в кубическом диоксиде циркония, стабилизированного оксидом иттрия (YSZ).

2. На основе периодического расчета DFT с использованием метода NEB для поиска переходных состояний установлены величины энергий активации движения ионов кислорода через барьеры между различными катионами в кристалле YSZ:  $E_{ZrZr} = 1.03$  эВ,  $E_{ZrY} = 1.41$  эВ,  $E_{YY} = 2.71$  эВ. Проведена репараметризация межатомного потенциала Бакингема и получен набор потенциальных параметров, обеспечивающий улучшенную оценку энергии активации диффузии ионов  $O^{2-}$  в YSZ при содержании  $Y_2O_3$  8.9 мол.% и ниже.

3. Показано, что наибольшей проводимостью обладает диоксид циркония с содержанием оксида иттрия 3 мол.%. Установлено, что при увеличении содержания оксида иттрия с 3 до 15.7 мольных % коэффициенты диффузии ионов кислорода при  $T=1073$  К монотонно понижаются с  $0.238 \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с до  $0.039 \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с (средняя относительная погрешность 0.1%). Энергии активации диффузии ионов кислорода в кубическом YSZ в температурном интервале  $T=873-1273$  К увеличиваются с 0.45 эВ до 0.79 эВ (средняя относительная погрешность 12.6%) при повышении содержания допанта с 4.6 мол.% до 15.7 мол.%. Значения коэффициента диффузии кислородных вакансий при  $T=1073$  К понижаются с  $42.2 \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/сек до  $0.88 \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/сек (средняя относительная погрешность 0.3%) при

увеличении содержания оксида иттрия в твердом электролите с 2.5 до 15.7 мольных %.

4. Постоянное электрическое поле напряженностью в  $0.02 \text{ В/Å}$ , приложенное к ячейке кубического YSZ, увеличивает коэффициент диффузии ионов примерно в 3 раза при содержании  $Y_2O_3 = 4.6 \text{ мол.}\%$  и  $T=1073 \text{ К}$ . Энергия активации уменьшается с  $0.45 \text{ эВ}$  без наложения электрического поля до  $0.32 \text{ эВ}$  при наложении постоянного поля  $0.08 \text{ В/Å}$  (средняя относительная погрешность определения  $E_a$   $10.8\%$ ). Электрическое поле способствует разрушению ассоциатов кислородных вакансий с ионами  $Y^{3+}$ .

5. В ходе МД моделирования диффузии в YSZ в условиях приложенного переменного электрического поля установлено, что существует резонансная частота, зависящая от состава системы, при которой значение коэффициента диффузии резко возрастает. Наложение переменного электрического поля с амплитудой напряженности  $0.02 \text{ В/Å}$  увеличивает максимальное значение коэффициента диффузии в 1.7 раза, а наложение переменного поля амплитудой  $0.02 \text{ В/Å}$  и сонаправленного постоянного поля напряженностью  $0.02 \text{ В/Å}$  увеличивает его в 4.5 раза.

### Список опубликованных работ автора

#### Статьи в журналах и сборниках:

1. **Rozhkov, A.V.** Effect of an external electric field on the diffusion of oxygen ions in zirconium dioxide doped with yttrium oxide. Molecular dynamics study / A.V. Rozhkov, S.K. Ignatov, E.V. Suleimanov // Solid State Ionics. – 2021. – V. 371. – P. 115758.

2. **Rozhkov, A.V.** Resonant increase of ionic conductance of yttria-stabilized zirconia in an alternating external electric field / A.V. Rozhkov, S.K. Ignatov, E.V. Suleimanov // J. Solid State Electrochem. – 2023. – V. 27. – № 5. – P. 1177-1184.

3. **Рожков, А.В.** Потенциальные параметры для моделирования активационных характеристик ионной диффузии в твердых электролитах на основе стабилизированного оксида циркония / А.В. Рожков, С.К. Игнатов, Е.В. Сулейманов // Сборник материалов всероссийской научно-практической конференции молодых ученых "Наука, инновации и технологии: от идей к внедрению", г. Комсомольск-на-Амуре, 16–17 ноября 2023 года. – С. 65-68.

#### Зарегистрированные РИД:

Программа для ЭВМ VacancyDiffusion / **А.В. Рожков**, С.К. Игнатов // Свидетельство о государственной регистрации № 2023684719, 20.11.2023.

#### Тезисы докладов:

1. **Рожков, А.В.** Молекулярно-динамическое исследование диффузии ионов кислорода в диоксиде циркония, стабилизированном оксидом иттрия / А.В. Рожков, С.К. Игнатов // XXIII Всероссийская конференция молодых ученых – химиков (с международным участием). Нижний Новгород, 21-23 апреля 2020 г. Тезисы докладов. – 2020. – с. 391.

2. **Рожков, А.В.** Молекулярно-динамическое исследование влияния внешнего электрического поля на диффузию ионов кислорода в диоксиде циркония, стабилизированном оксидом иттрия / А.В. Рожков, С.К. Игнатов, Е.В. Сулейманов // XXIV Всероссийская конференция молодых ученых – химиков (с международным участием). Нижний Новгород, 20-22 апреля 2021 г. Тезисы докладов. – 2021. – с. 203.

3. **Rozhkov, A.V.** The effect of external electric field on the diffusion of oxygen ions and vacancies in yttria-stabilized zirconia. Molecular dynamics study / A.V. Rozhkov, S.K. Ignatov, E.V. Suleimanov // MENDELEEV 2021 THE XII INTERNATIONAL CONFERENCE ON CHEMISTRY FOR YOUNG SCIENTISTS. St Petersburg, September 6-10, 2021. Book of abstracts. – 2021. – с. 149

4. **Рожков, А.В.** Резонансное увеличение ионной проводимости диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия при воздействии внешнего переменного электрического поля / А.В. Рожков, С.К. Игнатов, Е.В. Сулейманов // XXVI Всероссийская конференция молодых ученых – химиков (с международным участием). Нижний Новгород, 18-20 апреля 2023 г. Тезисы докладов. – 2023. – с. 203.

#### Список цитируемой литературы

1. Ritchie, H. Energy / H. Ritchie, M. Roser, P. Rosado // Our World in Data, Дата обращения: 29.08.2023. <https://ourworldindata.org/energy>

2. Твердооксидные топливные элементы: проблемы, пути решения, перспективы развития и коммерциализации / // Москва. ФГБНУ "Научно-исследовательский институт - Республиканский исследовательский научно-консультационный центр экспертизы", 2015. – 21 с.

3. Yamamoto, O. Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects / O. Yamamoto // Electrochim. Acta. – 2000 –V. 45 –№15. – P. 2423-2435.

4. Ivers-Tiffée, E. Materials and technologies for SOFC-components / E. Ivers-Tiffée, A. Weber, D. Herbstritt // J. Eur. Ceram. Soc. – 2001 –V. 21 –№10. – P. 1805-1811.

5. Zakaria, Z. A review on recent status and challenges of yttria stabilized zirconia modification to lowering the temperature of solid oxide fuel cells operation / Z. Zakaria, S.H. Abu Hassan, N. Shaari, et al. // International Journal of Energy Research. – 2020 –V. 44 –№2. – P. 631-650.

6. Singh, M. Solid oxide fuel cell: Decade of progress, future perspectives and challenges / M. Singh, D. Zappa, E. Comini // Int. J. Hydrogen Energy. – 2021. – V. 46. – № 54. – P. 27643-27674.

7. Kilo, M. Oxygen diffusion in yttria stabilised zirconia—experimental results and molecular dynamics calculations / M. Kilo, C. Argirusis, G. Borchardt, et al. // PCCP. – 2003. – V. 5. – № 11. – P. 2219-2224.

8. Gunn, D. S. D. Novel potentials for modelling defect formation and oxygen vacancy migration in  $Gd_2Ti_2O_7$  and  $Gd_2Zr_2O_7$  pyrochlores / D.S.D. Gunn, N.L. Allan, H. Foxhall, et al. // J. Mater. Chem. – 2012. – V. 22. – № 11. – P. 4675-4680.



9. Dwivedi, A. A computer simulation study of the defect structure of calcia-stabilized zirconia / A. Dwivedi, A.N. Cormack // *Philos. Mag. A.* – 1990. – V. 61. – № 1. – P. 1-22.
10. Schelling, P. K. Mechanism of the Cubic-to-Tetragonal Phase Transition in Zirconia and Ytria-Stabilized Zirconia by Molecular-Dynamics Simulation / P.K. Schelling, S.R. Phillpot, D. Wolf // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2001. – V. 84. – № 7. – P. 1609-1619.
11. Iype, E. Parameterization of a reactive force field using a Monte Carlo algorithm / E. Iype, M. Hütter, A.P.J. Jansen, et al. // *J. Comput. Chem.* – 2013. – V. 34. – № 13. – P. 1143-1154.
12. Ioffe, A. I. On the nature of the conductivity maximum in zirconia-based solid electrolytes / A.I. Ioffe, D.S. Rutman, S.V. Karpachov // *Electrochim. Acta.* – 1978. – V. 23. – № 2. – P. 141-142.
13. Ingel, R. P. Lattice Parameters and Density for Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Stabilized ZrO<sub>2</sub> / R.P. Ingel, D.L. III // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1986. – V. 69. – № 4. – P. 325-332.
14. Terblanche, S. Thermal-expansion coefficients of yttria-stabilized cubic zirconias / S. Terblanche // *J. Appl. Crystallogr.* – 1989. – V. 22. – № 3. – P. 283-284.
15. Ho, S.-M. On the structural chemistry of zirconium oxide / S.-M. Ho // *Materials Science and Engineering.* – 1982. – V. 54. – № 1. – P. 23-29.
16. Araki, W. Molecular dynamics study on oxygen diffusion in yttria-stabilized zirconia subjected to uniaxial stress in terms of yttria concentration and stress direction / W. Araki, Y. Arai // *Solid State Ionics.* – 2010. – V. 181. – № 33. – P. 1534-1541.
17. Huang, H. C. Molecular Dynamics Simulation of Oxygen Ion Diffusion in Ytria Stabilized Zirconia Single Crystals and Bicrystals / H.C. Huang, P.-C. Su, S.K. Kwak, et al. // *Fuel Cells.* – 2014. – V. 14. – № 4. – P. 574-580.
18. Sizov, V. V. Molecular dynamics simulation of oxygen diffusion in cubic yttria-stabilized zirconia: Effects of temperature and composition / V.V. Sizov, M.J. Lampinen, A. Laaksonen // *Solid State Ionics.* – 2014. – V. 266. – P. 29-35.
19. Weller, M. Oxygen mobility in yttria-doped zirconia studied by internal friction, electrical conductivity and tracer diffusion experiments / M. Weller, R. Herzog, M. Kilo, et al. // *Solid State Ionics.* – 2004. – V. 175. – № 1. – P. 409-413.
20. Devanathan, R. Computer simulation of defects and oxygen transport in yttria-stabilized zirconia / R. Devanathan, W.J. Weber, S.C. Singhal, et al. // *Solid State Ionics.* – 2006. – V. 177. – № 15. – P. 1251-1258.
21. Yamamura, Y. Molecular dynamics analysis of ionic conduction mechanism in yttria-stabilized zirconia / Y. Yamamura, S. Kawasaki, H. Sakai // *Solid State Ionics.* – 1999. – V. 126. – № 1. – P. 181-189.
22. Filal, M. Ionic conductivity of yttrium-doped zirconia and the “composite effect” / M. Filal, C. Petot, M. Mokchah, et al. // *Solid State Ionics.* – 1995. – V. 80. – № 1. – P. 27-35.