

Máster en Química Industrial (2021-2022)

Trabajo fin de máster:

MODELADO MOLECULAR Y  
CARACTERIZACIÓN DE PROPIEDADES  
TERMO-MECÁNICAS DE MATERIALES  
CONSTITUYENTES DE CELDAS  
ELECTROLIZADORAS DE ÓXIDO SÓLIDO  
(SOEC)

Francisco Gil Adell

Director: Carlos Sáenz Ezquerro

Ponente: Miguel A. Laguna Bercero



## Contenido

Resumen .....	3
Abstract .....	4
Introducción .....	5
Dinámica molecular .....	8
Campo de fuerza (Force Field, FF) .....	9
Algoritmos de integración temporal.....	10
Condiciones periódicas (PBC) .....	11
Termostato y baróstato .....	12
Metodología .....	13
Modelado.....	13
Dopado y generación de vacantes .....	15
Force Field .....	16
Equilibrado.....	17
Resultados .....	18
Conductividad térmica ( $\kappa$ ).....	18
Propiedades mecánicas elásticas .....	21
Conclusiones .....	25
Bibliografía .....	26

## Resumen

Las celdas de electrolizadores de óxido sólido (SOEC) se postulan como una estrategia atractiva para la generación de hidrógeno debido al gran rendimiento que presentan frente a otras tecnologías. En las celdas SOEC, el electrolito es una parte fundamental, siendo comúnmente utilizado el formado por zirconia estabilizada con itria (YSZ). En este trabajo se utilizaron simulaciones de dinámica molecular para modelar la estructura de un monocristal de YSZ y predecir el valor de conductividad térmica y propiedades mecánicas elásticas. Para ello, se modelaron tres estructuras en las mismas condiciones, pero con diferentes disposiciones de los átomos con el objetivo de analizar si la distribución de iones itrio afecta de forma significativa a las propiedades del sistema material. Por un lado, la conductividad térmica se calculó mediante el método de Green-Kubo, realizando simulaciones bajo condiciones de equilibrio y determinando los vectores del flujo de calor y las funciones de correlación, lo cual permitió obtener un valor promedio de conductividad de  $3,78 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ . Este valor teórico se podría considerar como un límite superior de la conductividad del material ya que correspondería con un material monocristalino, sin límites de grano, y en ausencia de defectos estructurales, tales como porosidad, que contribuirían a disminuir su valor. Para el cálculo de las propiedades elásticas se emplearon simulaciones de compresión y expansión de los modelos a partir de las cuales se calcularon los valores del módulo de Young, el coeficiente de Poisson y el módulo de cizalladura. Los valores obtenidos fueron  $356 \text{ GPa}$ ,  $0,17$  y  $81 \text{ GPa}$  respectivamente, valores cercanos a los observados experimentalmente para el coeficiente de Poisson y módulo de cizalladura, aunque superior para el módulo de Young. Finalmente, también se comprobó que la disposición de los átomos dopantes no tuvo una influencia significativa en las propiedades evaluadas.

## Abstract

The solid oxide electrolyzers cells (SOEC) are postulated as an attractive strategy for hydrogen generation due to the high performance they present compared to other technologies. In SOEC cells, the electrolyte is a fundamental part, being commonly used yttria stabilized zirconia (YSZ). In this project, molecular dynamic simulations were used to model the structure of a YSZ single crystal and predict the value of thermal conductivity and elastic mechanical properties. For this, three structure were modeled under same conditions, but with different arrangement of the atoms with the aim of analyzing if the distribution of yttrium ions significantly affected the properties of the material system. The thermal conductivity was calculated using the Green-Kubo method, performing simulations under equilibrium conditions, and determining the heat flow vectors and correlation functions, which allowed to obtain an average value of conductivity 3,78 W/m·K. This theoretical value could be considered as an upper limit of the material conductivity, because it would correspond to monocrystalline material, without grains limits, and in the absence of structural defects such as porosity, that decrease its value. For the calculation of elastic properties, simulations of compression and expansion of the models were used from which the values of the Young's modulus, the Poisson's ratio, and the shear modulus were calculated. The value obtained for these properties were 356 GPa, 0,17 y 81 GPa respectively, values close to those observed experimentally for the Poisson's ratio and shear modulus, although higher for Young's modulus. Finally, it was also verified that the arrangement of the dopant atoms did not have a significant influence on the evaluated properties.

## Introducción

En la actualidad el sector energético se encuentra en un punto de inflexión y de cambio estructural. Por un lado, el constante crecimiento de la demanda energética provoca un aumento de la preocupación frente al desabastecimiento por falta de combustibles fósiles, que actualmente suponen la fuente principal de recursos energéticos (1). Por otro lado, la excesiva emisión de gases de efecto invernadero asociada a la explotación de dichos combustibles fósiles, con la consiguiente problemática de calentamiento global y de cambio climático, plantea la necesidad de fuentes de energía alternativas.

La transición hacia una industria y economía basadas principalmente en fuentes de energía renovables requiere de una optimización de las tecnologías asociadas y de la consiguiente mejora en su competitividad. Su disponibilidad en ocasiones puede suponer un inconveniente adicional a su menor atractivo frente a los combustibles fósiles, por lo que la búsqueda de estrategias para su almacenamiento supone otro punto a considerar para mejorar su explotación. En este sentido, una estrategia que se plantea para almacenar el exceso de energía producido en fuentes renovables consiste en la obtención de hidrógeno ( $H_2$ ) a partir de la electrólisis del agua, utilizando la energía proveniente de fuentes renovables para que el proceso tenga lugar. (2)

Existen varias tecnologías para la generación de hidrógeno, que incluyen tanto fuentes renovables como combustibles fósiles (reformado de hidrocarburos, procesos termoquímicos de biomasa, procesos biológicos de biomasa y división del agua). (3) En este sentido, algunas de las tecnologías que suscitan mayor atractivo en la actualidad son las que producen la electrólisis del agua a partir de fuentes de energía renovables, las cuales permiten la obtención de hidrógeno de alta pureza (4). Este tipo de tecnologías se pueden clasificar en base al tipo de electrolito que utilizan y la temperatura de trabajo, por lo cual se establecen tres categorías: electrólisis de agua alcalina (AWE), membrana de intercambio de protones (PEM) y electrolizadores de óxido sólido (SOEC) (ver *Figura 1*). (5)

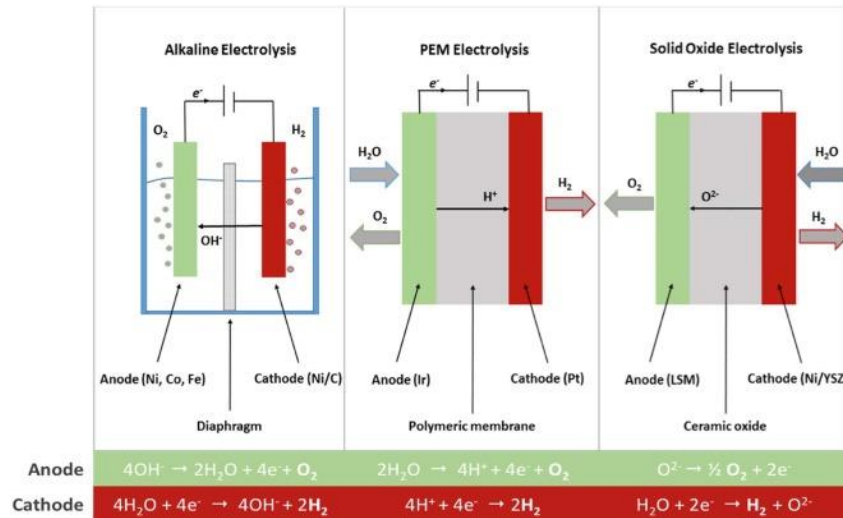


Figura 1 Materiales y principales modos de operación de los distintos tipos de electrolizadores. Imagen procedente de la referencia (4)

El estudio que aquí se ha desarrollado se centra en la tercera de estas categorías, en los electrolizadores de óxido sólido (SOEC). El estudio de esta tecnología se encuentra en constante crecimiento, debido a que presenta una serie de ventajas frente a otras tecnologías, siendo la más atractiva el gran rendimiento que presenta frente a los otros tipos de electrolizadores. La principal diferencia se encuentra en que las SOEC trabajan a elevadas temperaturas, lo que le produce una reducción de la resistencia óhmica (presenta una mejor conducción iónica) y requiere de una entrada menor de energía para la producción de hidrógeno (disminuye el coste del hidrógeno) (5). Otra ventaja característica de las SOEC es la posibilidad de realizar la coelectrólisis del agua con el  $\text{CO}_2$ , consiguiendo así no solo almacenar energía procedente de fuentes renovables en forma de hidrógeno, si no también actuar como captador de  $\text{CO}_2$  para reducir sus emisiones.(6,7)

La estructura de las celdas SOEC está compuesta, de forma resumida, por un electrolito que actúa como conductor iónico y dos electrodos porosos que actúan como conductores electrónicos. Como se indicó anteriormente, las altas temperaturas de operación ( $700^\circ\text{C}$ - $850^\circ\text{C}$ ) de las SOEC implica que los materiales de los que están compuestos cada una de las distintas partes están sometidos a un estrés térmico constante, por lo que deben cumplir una serie de requisitos para desempeñar su función. (8)

La importancia de conocer y controlar las propiedades de los materiales que constituyen cada uno de los componentes de la celda ha hecho que se investiguen y desarrollen nuevos métodos para su estudio. Unido a los métodos experimentales, las técnicas de simulación

suponen herramientas complementarias para predecir las propiedades y el comportamiento teórico que presentarían dichos materiales operando bajo condiciones reales. Existen estudios con simulaciones a escalas meso y macro, los cuales suelen utilizar mecánica de fluidos para realizar estudios de distintas propiedades o configuraciones de las celdas (9). Estudios como el que realizaron C. Schluckner et al (10), en el que analizan la deposición de carbón y la oxidación del níquel que se producen durante el funcionamiento de la celda. Se centran en analizar la degradación de los materiales que constituyen las SOEC y el efecto en sus propiedades.

Así mismo también se pueden encontrar simulaciones a escalas de material menores a las que se refieren los ejemplos anteriores. Este es el caso de los estudios realizados a nanoescala, es decir, aquellos en los que el sistema objeto de estudio es representado mediante sus átomos constituyentes. Los datos obtenidos pueden ser de gran utilidad, por un lado para predecir propiedades de los materiales, como por ejemplos el trabajo de Patrick K. Schelling et al. (11), que realizaron un estudio mediante dinámica molecular para calcular la conductividad térmica de la zirconia ( $ZrO_2$ ) pura y el efecto de su dopado con itria ( $Y_2O_3$ ). En su estudio, Vladimir V. Sizov et al. (12) realizaron un análisis exhaustivo en el que modelaron distintas simulaciones variando el rango de temperatura y la concentración de dopante en el electrolito YSZ para comprobar su efecto en la difusión de iones oxígeno, la cual está directamente relacionada con su conductividad iónica. Además de las propiedades de conductividad, por otro lado, Jianli Zhou et al (13) realizaron un estudio comparativo de las propiedades mecánicas mediante métodos experimentales y simulaciones. Comparado con los resultados experimentales, los valores son ligeramente superiores para el módulo de Young y para la medida de dureza se obtienen resultados de aproximadamente la mitad del valor experimental. Además, observan como pueden variar las propiedades estudiadas con la temperatura o el número de grano utilizado.

Una de las ventajas que presentan los métodos de nanoescala es que, a diferencia de los de métodos de escalas de material superiores, no requieren ser alimentados con parámetros experimentales. Esta característica puede ser empleada dentro de una secuencia de análisis multiescala en el cual los resultados de los modelos de nanoescala sirven para alimentar otros modelos de escala superior. Es el caso de Linjian Ma et al (14), en el que realizan un estudio de las características electroquímicas de un electrodo



de LSCF (Lanthanum Strontium Cobalt Ferrite) en el que obtienen la energía libre de reacción mediante DFT para alimentar un modelo continuo.

Considerando, por tanto, en base al desarrollo anterior, la importancia del electrolito en el funcionamiento de las celdas SOEC, este trabajo se ha centrado en el estudio de las propiedades de dicho componente mediante técnicas de dinámica molecular (MD). En concreto, el objetivo principal fue el de determinar las propiedades tanto térmicas como mecánicas de un electrolito basado en zirconia estabilizada con itria (YSZ). Para ello se generaron modelos atómicos representativos de YSZ los cuales fueron caracterizados mediante simulaciones MD con objeto de determinar su conductividad térmica ( $\kappa$ ) y propiedades elásticas (E,  $\nu$  y G).

## Dinámica molecular

Dinámica Molecular (MD) es un tipo de simulación molecular computacional que permite analizar el comportamiento o evolución de su sistema compuesto por partículas (usualmente átomos) a través del tiempo, calculando las fuerzas entre los átomos que lo conforman.

Utiliza las leyes de la mecánica clásica (Leyes de Newton) para integrar en el tiempo las ecuaciones de velocidad de los distintos átomos, obteniendo una trayectoria que especifica la posición y la velocidad de las partículas y como estas varían con el tiempo. La trayectoria se calcula resolviendo de forma aproximada la ecuación diferencial correspondiente a la segunda ley de Newton ( $F=m \cdot a$ ):

$$\frac{d^2 x_i}{dt^2} = \frac{F_{x_i}}{m_i} \quad (1)$$

La ecuación anterior describe el movimiento de una partícula de masa  $m_i$  que se desplazada en el eje  $x_i$  y sobre la cual actúa una fuerza  $F_{x_i}$  en dicha dirección (ecuaciones equivalentes se establecerían para las direcciones y y z). Dado que la fuerza  $F_{x_i}$  de un átomo es una función de la posición del resto de partículas del sistema, la ecuación anterior no se puede resolver de forma analítica y se debe resolver de forma aproximada mediante su integración algorítmica (15). De esta forma, durante el transcurso de la simulación se obtienen un conjunto de datos con las velocidades y posiciones de todos

los átomos en cada instante de tiempo, a partir de las cuales se pueden calcular otras propiedades físicas del sistema (energía, temperatura, presión, conductividad...).

Es una técnica en creciente uso y cada vez más accesible. La MD es muy utilizada por ejemplo en el estudio de biomoléculas, teniendo muchas aplicaciones dentro de este campo (16). En el estudio de procesos fisicoquímicos (17,18) existe también un uso creciente, ya que permite realizar una investigación complementaria a la llevada a cabo de forma experimental. El potencial de la MD frente a otras técnicas es que no se requiere de parámetros experimentales previos y se puede aplicar al estudio de propiedades difíciles de medir de forma experimental (propiedades de nanopartículas, interfases...).

Se ha desarrollado una amplia diversidad de códigos para realizar cálculos de MD, entre los que destacan LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) (19), AMBER (20), CHARMM (Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics) (21), GROMOS (GRONingen MOlecular Simulation) (22) o GROMACS(23). En este trabajo se ha empleado LAMMPS por tratarse de un código abierto de libre uso, ampliamente utilizado por la comunidad científica y de gran versatilidad.

### Campo de fuerza (Force Field, FF)

Los campos de fuerza (*force fields* o FF en su traducción al inglés) son expresiones matemáticas que describen la dependencia de la energía en el sistema con las coordenadas de las partículas, ignorando el movimiento electrónico. Se describen como una forma analítica de la energía potencial interatómica  $U(r, r_1, \dots)$  y una serie de parámetros los cuales se obtienen de cálculos de mecánica cuántica o ajustes de datos experimentales. Los FF remplazan a los potenciales reales por modelos simplificados, pero lo suficientemente válidos y reales para describir al sistema. En la literatura científica se puede encontrar una gran cantidad de FF dependiendo del tipo del sistema que se quiere simular o la complejidad y precisión con la que se quiere trabajar. Una de sus características principales es su transversalidad, por la cual se pueden analizar multitud de sistemas y propiedades. Las expresiones matemáticas en que se basan los distintos FF son en su mayoría idénticas y sus diferencias radican en los parámetros y constantes que los definen (24). En función de la complejidad y número de estas expresiones se suelen

diferenciar en campos de fuerza de Clase I, Clase II y Clase III (25). Como ejemplo a continuación se muestran las expresiones para un campo de Clase I:

$$U(r^N) = \sum_{bonds} \frac{k_i}{2} (l_i - l_{i,0})^2 + \sum_{angles} \frac{k_i}{2} (\theta_i - \theta_{i,0})^2 + \sum_{torsions} \frac{V_n}{2} (1 + \cos(n\phi - \delta)) + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \left( 4\varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \right) \quad (2)$$

donde  $U(r^N)$  representa la energía potencial, la cual es función de la posición  $r$  de  $N$  átomos. El primer término o sumatorio tiene en cuenta la interacción entre pares de átomos enlazados covalentemente (*bonds*) modelado mediante el potencial armónico. El segundo término (*angles*) considera la energía asociada a todos los ángulos en el sistema definidos también mediante un potencial armónico. El tercer término (*torsions*) considera la variación de energía cuando se produce la rotación de los enlaces. La cuarta contribución es debida a los términos no enlazantes, y se considera la interacción mediante fuerzas de dispersión a partir del potencial de Lennard Jones junto con el potencial de Coulomb para considerar las fuerzas electrostáticas

### Algoritmos de integración temporal

Como se comentó con anterioridad, las ecuaciones de movimiento se deben integrar mediante algoritmos para definir la trayectoria del sistema. Los algoritmos normalmente se basan en series de Taylor para definir la posición de una partícula, de tal modo que a un tiempo  $t + dt$  se expresaría en función de su posición, velocidad (primera derivada) y aceleración (segunda derivada):

$$r_i(t + \delta t) = r_i(t) + \frac{\delta r_i}{\delta t} + \frac{1}{2} \frac{\delta^2 r_i}{\delta t^2} \quad (3)$$

Los algoritmos de integración se basan en la idea general de dividir la trayectoria del sistema en “partes” más pequeñas, cada una de ellas separadas por un tiempo determinado  $\delta t$ , que es lo que se define como tiempo de paso (*timestep* en inglés). La fuerza total de cada partícula en el tiempo  $t$  es calculada como la suma vectorial de sus interacciones con otras partículas. A partir de dicha fuerza, se determina la aceleración de la partícula, que combinado con la posición y velocidad al tiempo  $t$  (conocidas), permite calcular tanto la posición como la velocidad que poseerá la partícula a tiempo  $t + \delta t$ , es decir, en el siguiente instante de tiempo

Uno de los algoritmos más utilizados para integrar las ecuaciones de movimiento es el algoritmo de Verlet (26). De forma resumida, en este algoritmo se usan las posiciones y la aceleración a tiempo  $t$  y las posiciones en la etapa previa,  $r_i(t-\delta t)$ , para así poder calcular las nuevas posiciones a  $r_i(t+\delta t)$ .

$$r(t + \delta t) = r(t) + \delta t v + \frac{1}{2} \delta t^2 a(t) + \dots \quad (4)$$

$$r(t - \delta t) = r(t) - \delta t v + \frac{1}{2} \delta t^2 a(t) - \dots \quad (5)$$

Uniendo ambas ecuaciones se obtiene:

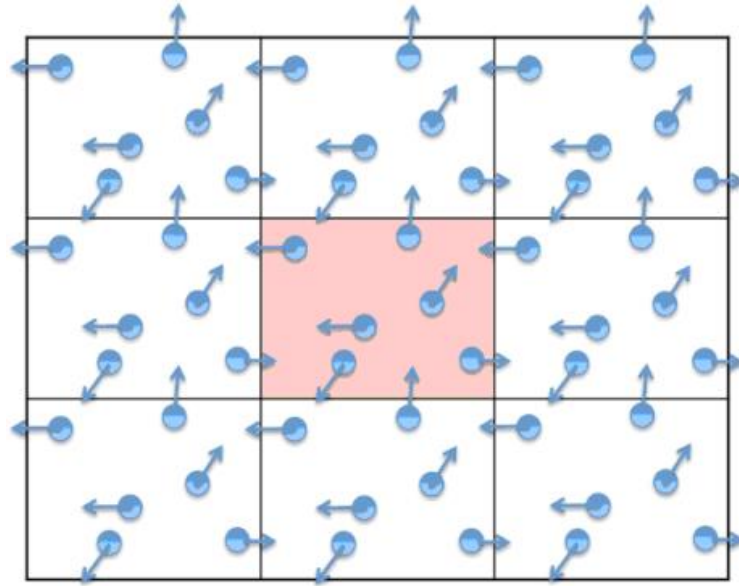
$$r(t + \delta t) = 2r(t) - r(t - \delta t) + \delta t^2 a(t) \quad (6)$$

El tiempo de paso ( $\delta t$ , *timestep*) tiene gran importancia en la simulación puesto que su valor afectará a la precisión con la que se resolverá la trayectoria del sistema de partículas. Si se elige un valor muy pequeño, la trayectoria del sistema se definirá de forma muy precisa, pero se requerirán más etapas de integración para resolver un rango de tiempo determinado. En cambio, un valor muy grande resolverá la trayectoria del sistema de forma menos precisa, pero permitirá alcanzar un mayor rango de tiempo con menor número de etapas. No obstante, un *timestep* muy grande también puede conllevar a la aparición de solapamientos entre partículas y a comportamientos irreales. Se refleja por tanto la importancia de seleccionar un valor óptimo de dicho parámetro para reproducir la trayectoria del sistema de forma realista (27).

### Condiciones periódicas (PBC)

El coste computacional de los métodos de MD suele ser alto y por esa razón los sistemas que se estudian de forma habitual (empleando clúster de simulación de entre 1 a 16 núcleos de cálculo o CPUs) cuentan con miles (orden  $10^3$ ) a diez miles (orden  $10^4$ ) número de partículas, pero rara vez se supera la barrera de las  $10^5$  partículas por el alto tiempo de cálculo que conllevaría su simulación. Esta limitación de recursos no obstante se puede subsanar empleando modelos con condiciones de contorno periódicas (PBC del inglés *periodic boundary conditions*). Estas condiciones de contorno permiten que modelos de un pequeño número de partículas se comporten como un modelo de infinito tamaño. Para conseguir este comportamiento, la celda de simulación es replicada en todas las direcciones para formar una red infinita. Cuando una partícula atraviesa un límite de

la celda principal, una imagen periódica de esta aparece por la cara contraria tal y como se observa en la *Figura 2*:



*Figura 2 Representación de PBC 2D. Se representa unas moléculas en la celda principal y cómo está se repite en todas las direcciones. Imagen procedente de la referencia (23)*

### Termostato y baróstato

El control de temperatura y presión en las simulaciones de MD se consigue mediante la aplicación de termostatos y baróstatos. Los dos más utilizados son el termostato/baróstato de Nose-Hoover (28) y el de Berendsen (29). En las simulaciones de MD, se utilizan las expresiones siguientes para controlar dichas propiedades:

$$\langle E_{cinética} \rangle_{NVT} = \frac{3}{2} N k_B T \quad (7)$$

$$P = \frac{N k_B T}{V} + \frac{1}{V \cdot d} \sum_{i=1}^{N'} \vec{r}_i \cdot \vec{f}_i \quad (8)$$

donde la temperatura está relacionada con el promedio en el tiempo de la energía cinética. La presión a su vez presenta un primer término donde se tienen en cuenta el número de átomos  $N$ , la temperatura  $T$  y el volumen  $V$ . El segundo término es el virial, calculado para todas las interacciones por pares. Donde  $\vec{r}_i$  y  $\vec{f}_i$  son el vector posición y fuerza respectivamente y  $\vec{r}_i \cdot \vec{f}_i$  es el producto escalar entre ambos.

Por otro lado, los termostatos/baróstatos mencionados anteriormente, utilizan las expresiones que aparecen a continuación para introducir las modificaciones necesarias

para regular la temperatura o presión cuando se realizan simulaciones a temperatura o presión constante. De modo resumido, estos cambios se pueden expresar como

$$\Delta T = \frac{\delta t}{\tau_T} (T_{bath} - T(t)) \quad (9)$$

$$\Delta P = \frac{\delta t}{\tau_p} (P_{bath} - P(t)) \quad (10)$$

En estos métodos, el sistema está acoplado con un baño externo. En las expresiones anteriores  $\tau_T$  y  $\tau_p$  son los parámetros de acoplamiento, cuya magnitud determina el grado de acoplamiento entre el sistema y el baño.

En MD se suele trabajar con distintos tipos de ensamblajes. En función de las condiciones de masa, temperatura, presión y energía que se utilicen se considera:

NVE: colectividad microcanónica  $\rightarrow$  partículas, volumen y energía constante.

NVT: colectividad canónica  $\rightarrow$  partículas, volumen y temperatura constante.

NPT: colectividad isotérmica-isobárica  $\rightarrow$  partículas, presión y temperatura constante.

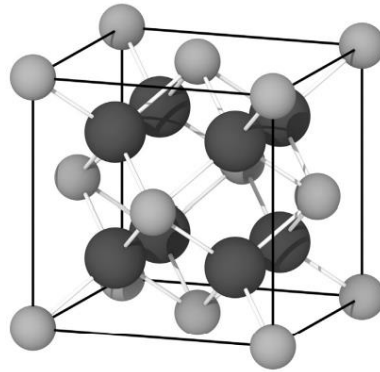
## Metodología

### Modelado

La estructura que presenta el dióxido de circonio ( $ZrO_2$ , zirconia) a temperatura ambiente es monoclinica, y está se transforma en tetragonal en torno a los  $1170^\circ C$ . Para que la zirconia presente la estructura cúbica de la fluorita tendríamos que aumentar la temperatura hasta los  $2370^\circ C$  aproximadamente y se mantendría hasta la temperatura de fusión  $2680^\circ C$  (30). Dopando la zirconia con iones de diferente estado de oxidación se consigue estabilizar la estructura cúbica a temperatura ambiente, consiguiendo además un aumento de la concentración de vacantes de oxígeno y por tanto, un aumento de la conductividad iónica (31). Los modelos que se desarrollaron en el estudio aquí presentado se basaron en la estructura cúbica.

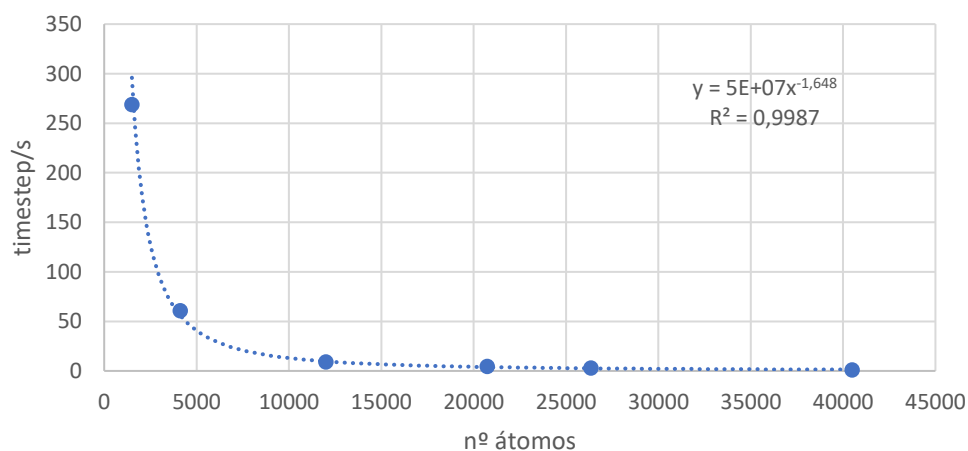
Se modelaron tres modelos bajo las mismas condiciones ( $YSZ_A$ ;  $YSZ_B$ ;  $YSZ_C$ ), pero variando la aleatoriedad en la disposición de los átomos de sustitución de itria para estudiar la reproducibilidad de las medidas. La estructura cúbica de la zirconia fue la utilizada como estructura base y se procedió de forma similar al método utilizado por

Sizov et all (12). En primer lugar se obtuvieron las coordenadas de la celda unidad mediante el software Avogadro (32), la cual está formada por 12 átomos en total (4 átomos de Zr y 8 átomos de O) (ver *Figura 3*).



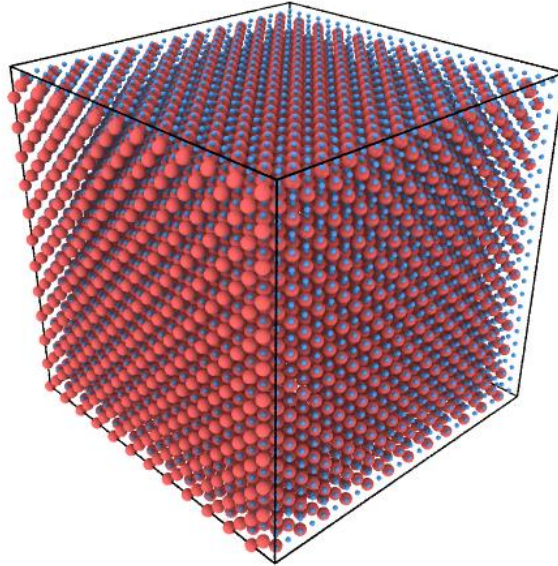
*Figura 3* Celda unidad de  $ZrO_2$ , donde los 4 átomos de Zr (color oscuro) se encuentran en los huecos tetraédricos, mientras que los 8 átomos de oxígeno (color claro) ocupan el centro de las caras y los vértices.

En primer lugar, se realizó un estudio con el fin de optimizar el tamaño del sistema y ajustar los tiempos de cálculo a la capacidad computacional disponible. Para ello se estudiaron modelos con diferente número de átomos y se observó, para un mismo cálculo, cómo variaba el tiempo computacional requerido para realizar la integración por cada *timestep*. Como se puede observar en la *Figura 4*, la relación entre el número de átomos y el tiempo que se requiere no es lineal, si no que el rendimiento disminuye exponencialmente conforme aumenta el número de átomos del modelo, razón por la que se debe ajustar el tamaño del modelo generado a las capacidades disponibles.



*Figura 4* Estudio del rendimiento según el número de átomos utilizado en el modelo.

En referencia con el estudio anterior, se decidió replicar la celda unidad 12 veces en cada dirección para obtener una celda de simulación representativa de la zirconia cúbica con unas dimensiones iniciales de 60 Å de lado y constituida por 20736 átomos (6912 átomos de Zr y 13824 átomos de O) (ver *Figura 5*) .



*Figura 5 Modelo de zirconia cúbica (ZrO<sub>2</sub>). Átomos de color rojo corresponden a los cationes Zr (+4) y los azules a los aniones O (-2).*

### Dopado y generación de vacantes

La estructura del electrolito YSZ se obtendría mediante el dopado de la zirconia con óxido de itrio (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Este dopado produce la sustitución de iones zirconio (+4) por iones de itrio (+3) en la red cristalina que, debido a la diferencia de carga de los iones, daría lugar a la generación de vacantes (defecto) de iones óxido en la estructura. Teniendo en cuenta esta estructura, la generación del modelo de YSZ se obtuvo partiendo como base del modelo de zirconia descrito anteriormente. Se procedió a continuación a eliminar de forma aleatoria cationes de circonio (IV) y sustituirlos por cationes de itrio (III). Dado que esta sustitución afecta a la neutralidad de carga del modelo, posteriormente se eliminaron iones óxido de forma estequiométrica de la estructura (un anión oxígeno (-II) por cada dos sustituciones realizadas). Esta sustitución se realiza con un porcentaje de dopaje del 8% mol, por lo tanto, corresponde a la sustitución de 1022 cationes zirconio por itrio. Para conseguir de nuevo la neutralidad de carga, se realiza la eliminación de 511 átomos de oxígeno, obteniendo la composición final del modelo (ver



Tabla 1 y Figura 6). Como ejemplo, se adjunta en el anexo el script utilizado para la obtención del modelo de simulación.

Tabla 1 Composición final del modelo.

<i>NYtt</i>	<i>Nvacantes</i>	<i>NZr</i>	<i>NO</i>	<b>Nº átomos total</b>
1024	512	5888	13312	20224

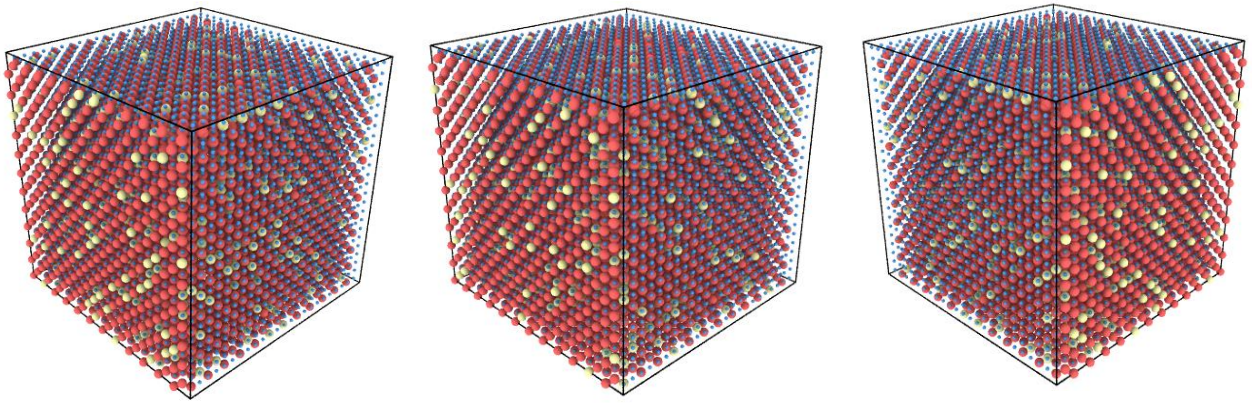


Figura 6 Modelos YSZ. De izquierda a derecha YSZ<sub>A</sub>, YSZ<sub>B</sub> y YSZ<sub>C</sub> respectivamente. Átomos de color rojo corresponden a los cationes Zr (+4), los amarillos a los cationes Y (+3) y los azules a los aniones O (-2).

### Force Field

Las interacciones que se producen entre los átomos del electrolito YSZ se modelaron empleando un campo de fuerza mixto con un *cutoff* de 10Å, en el que las interacciones electrostáticas se describen mediante el potencial de Coulomb (distancias mayores de 10Å) y las interacciones de corto alcance mediante el potencial de Buckingham (distancias mayores de 10Å):

$$U(r_{ij}) = A_{ij}e^{-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (11)$$

En la ecuación 11, los dos primeros términos corresponden al potencial de Buckingham, donde A y C son constantes,  $\rho$  es un parámetro de longitud dependiente del par iónico y r es la distancia de corte. Mientras que el último término define el potencial de Coulomb en el que  $q_i$  y  $q_j$  son las cargas de los iones,  $\epsilon_0$  es la constante dieléctrica y r corresponde con la distancia de interacción. Los parámetros utilizados en este trabajo se recogen en la Tabla 2 y son los empleados en el trabajo de Patrick K. Schelling et al (11) para el estudio de mecanismos de transporte térmico en el electrolito YSZ.

Tabla 2 Parámetros utilizados para modelar el ForceField

<b>A o-o</b>	220195,693 kcal/mol
<b>A zr-o</b>	34641,7615 kcal/mol
<b>A y-o</b>	31510,8552 kcal/mol
<b>C o-o</b>	737,986144 (kcal/mol) · Å <sup>6</sup>
<b>C zr-o</b>	117,616542 (kcal/mol) · Å <sup>6</sup>
<b>C y-o</b>	452,016513 (kcal/mol) · Å <sup>6</sup>
<b>ρ o-o</b>	0,224 Å
<b>ρ zr-o</b>	0,345 Å
<b>ρ y-o</b>	0,348 Å

## Equilibrado

Durante todas las simulaciones realizadas en el presente estudio se utilizó un timestep de 1 fs (tiempo que transcurre entre dos instantes consecutivos de la simulación). Previo a la estabilización, se comprobó que el valor elegido permitiese obtener cálculos de propiedades y estabilización de los modelos en tiempos computacionales razonables, a la vez que no se producían inestabilidades en los sistemas debido a solapamientos de átomos o comportamientos inverosímiles.

Una vez generados los diferentes modelos de electrolito de YSZ a partir de los cuales se van a realizar los cálculos y optimizado el método, se procedió a su estabilización y equilibrado. Este proceso es necesario previo a la obtención de propiedades, ya que se requiere de su estabilización en términos de energía (minimización energética) y equilibrado en las condiciones de temperatura y presión a las que se quieren obtener resultados. Se utilizaron modelos clásicos de integración temporal de estilo Nose-Hoover diseñados para mantener los sistemas en condiciones isobáricas-isotérmicas (NPT) o isocóricas-isotérmicas (NVT). En primer lugar, se aplicó la integración temporal del modelo bajo la colectividad o ensamblado canónico (NVT) durante 0,4 ns a una temperatura de 1000 K. Posteriormente se procedió a estabilizar el modelo bajo el ensamblado isotérmico-isobárico (NPT) aplicando su integración temporal durante 1 ns a una temperatura de 1000 K y presión de 1 bar. De esta forma se logró ajustar el volumen de la celda de simulación dando lugar a una densidad de 5,66 g/cm<sup>3</sup>, un 95% de la densidad teórica considerada 5,98 g/cm<sup>3</sup>. (33)

## Resultados

### Conductividad térmica ( $\kappa$ )

Para el cálculo de la conductividad térmica utilizando dinámica molecular se pueden utilizar distintos métodos dependiendo si estos están basados en modelos en condiciones de no equilibrio (NEMD) o en condiciones de equilibrio (EMD) (34). En este trabajo se utilizó el método Green-Kubo (35), el cual emplea condiciones de equilibrio durante la simulación mediante el cual se determinan los vectores del flujo de calor y sus funciones de correlación. Estas funciones de correlación se integran en el tiempo para obtener los valores de las conductividades térmicas de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\kappa = \frac{V}{3k_B T^2} \int_0^\infty \langle J_x(0) \cdot J_x(t) \rangle dt \quad (12)$$

donde  $J_x$  es el vector de flujo de calor en el instante  $t$ ,  $V$  es el volumen del sistema,  $k_B$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura. Se multiplica por un factor 3 para tener en cuenta un promedio de las tres dimensiones. En cuanto al flujo de calor, LAMMPS lo define como la suma de dos términos: por un lado, el término  $e_i$  que corresponde a la energía por átomo del sistema (energía cinética y potencial) y, por otro lado,  $S_i$  que corresponde al tensor de estrés por átomo.

$$J = \frac{1}{V} [\sum_i e_i v_i - \sum_i S_i v_i] = \frac{1}{V} \left[ \sum_i e_i v_i + \frac{1}{2} \sum_{i < j} (F_i \cdot (v_i + v_j)) r_{ij} \right] \quad (13)$$

donde  $V$  es el volumen del sistema,  $F_{ij}$  es la fuerza entre los átomos  $i$  y  $j$  con velocidad  $v_i$  y  $v_j$  estando separados una distancia  $r_{ij}$ . Para resolver la integral de la ecuación de Green-Kubo desde la dinámica molecular, se necesitaría un tiempo de simulación infinito. Como alternativa, se elige un tiempo de correlación finito en el cual la función de autocorrelación decaiga aproximadamente a cero. Se puede transformar dicha integral por un sumatorio en el que se debe tener en cuenta el número total de pasos de tiempo ( $N$ ) y el tiempo de integración ( $M$ ) como se observa en la fórmula 12 (36).

$$\kappa = \frac{\Delta t V}{k_B T^2} \sum_{m=1}^M \frac{1}{N-M} \sum_{n=1}^{N-m} J_X(m+n) \cdot J_X(n) \quad (14)$$

Previo al cálculo, se realizó un estudio para comprobar que los parámetros  $n$  y  $m$  elegidos fueran adecuados para que la función de autocorrelación tendiera a cero durante el tiempo de correlación (ver *Figura 7*):

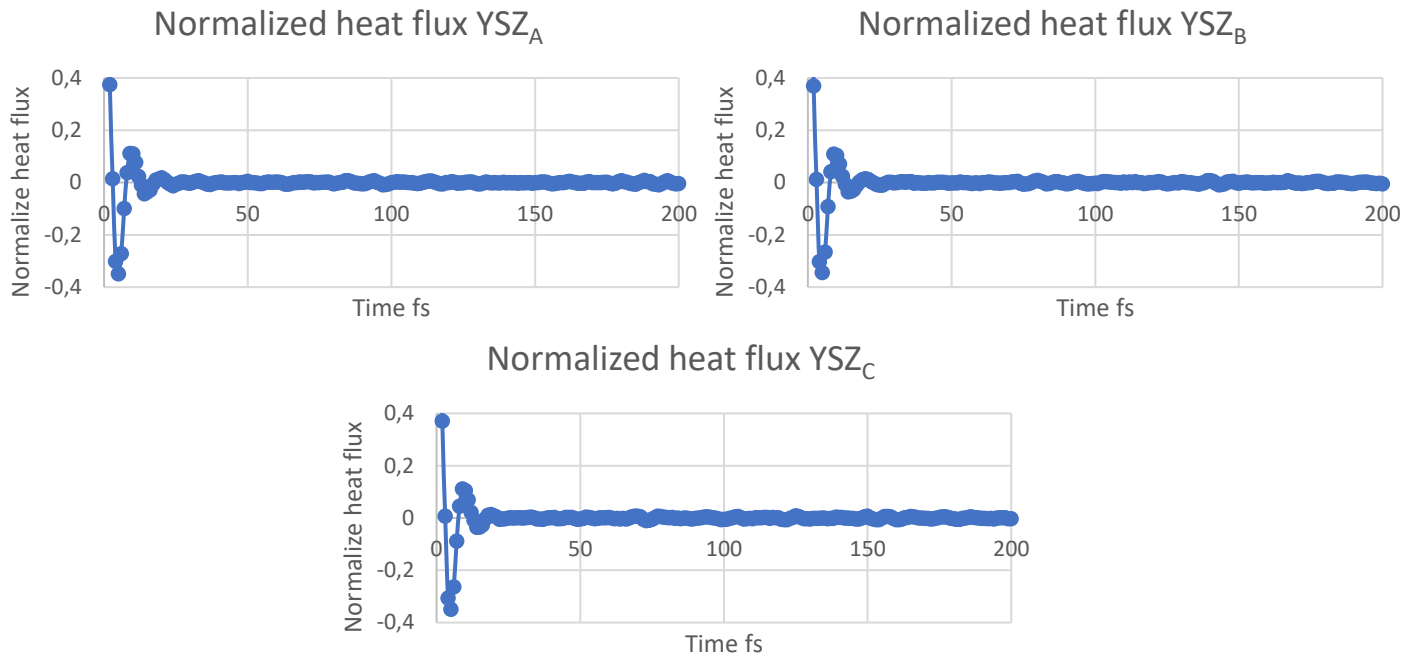


Figura 7 Flujo de calor normalizado en función del tiempo de correlación para los tres modelos de YSZ analizados.

Aplicando la ecuación 14 se calculan la conductividad térmica de cada modelo (ver Tabla 3) y así se obtienen las correspondientes graficas de la conductividad frente al tiempo (Figura 8), en las que la conductividad converge al valor final:

Tabla 3 Resultados obtenidos para la conductividad térmica en los distintos modelos

	YSZ <sub>A</sub>	YSZ <sub>B</sub>	YSZ <sub>C</sub>	Promedio
$\kappa$ [W/mK]	3,78	3,58	3,98	3,78
SD	0,67	0,54	0,42	0,20

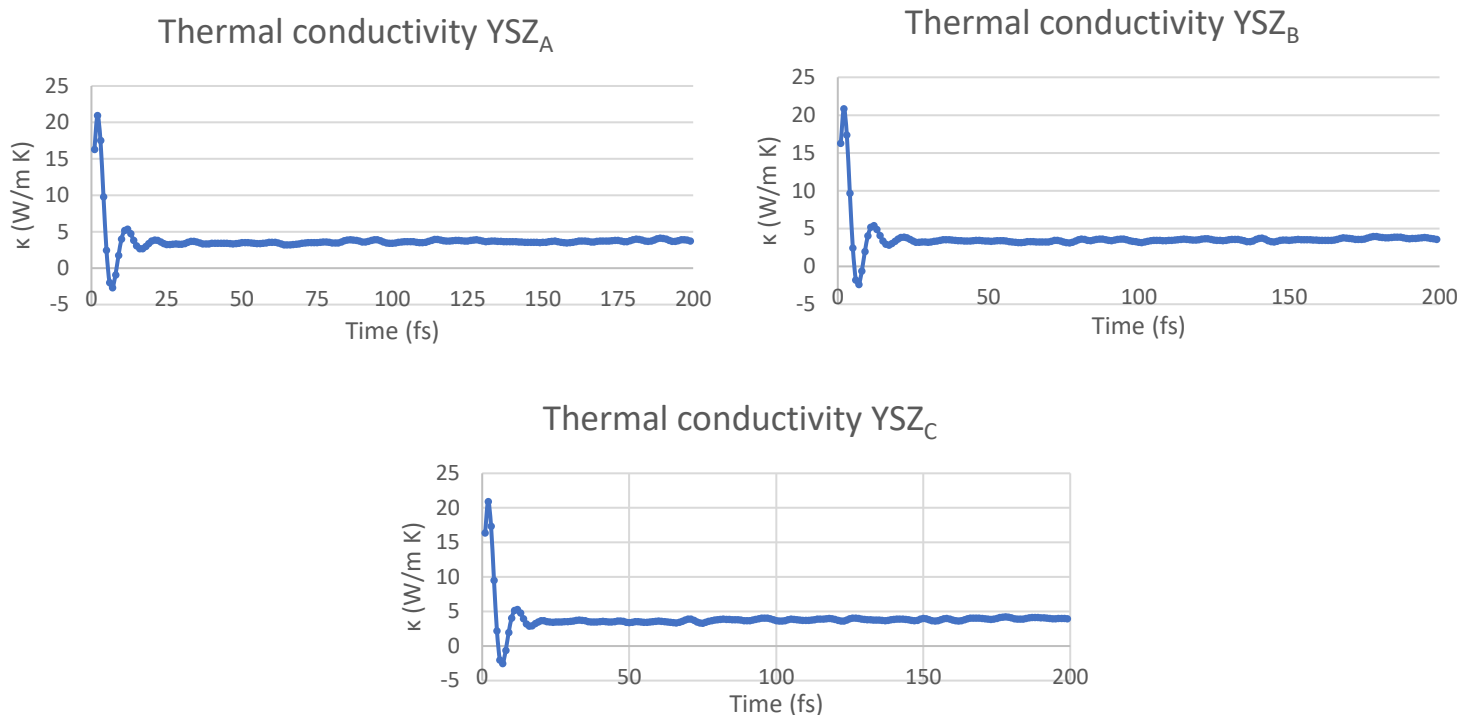


Figura 8 Gráficas de conductividad térmica  $\kappa$  frente al tiempo de correlación.

Atendiendo en primer lugar al valor de conductividad obtenido para cada uno de los tres modelos en los que se varió la disposición de los átomos dopantes y vacantes de oxígeno, se obtienen valores de conductividad estadísticamente iguales en los tres modelos, teniendo en cuenta el error asociado a la determinación. Esto significó que la disposición de los átomos dopantes y vacantes de oxígeno no tuvo influencia en la conductividad térmica y de este modo se obtuvo un valor promedio global de conductividad térmica de 3,78 W/m·K.

El valor experimental de conductividad térmica encontrado para un electrolito de YSZ dopado al 8% y a una temperatura de 1000K varía entre 2,2 ~ 3,5 W/m·K dependiendo de varios factores (porosidad, tratamiento térmico, densidad, tamaño de grano...) (37,38). El valor teórico calculado de 3,78 W/m·K en el presente estudio se encontraría por tanto en el rango superior del intervalo experimental reportado en bibliografía. Por otro lado cuando se comparó con estudios previos realizados con MD, se observaron datos semejantes en Schelling et al. (39) en un estudio realizado sobre monocristales de YSZ en el que obtuvieron un valor entorno a ~ 4 W/m·K.

En base a los resultados obtenidos, se puede considerar que el método aplicado en el presente estudio (modelo monocristal y cálculo Green-Kubo) permitiría obtener el límite superior (valor máximo) esperable de conductividad térmica de un material a nivel experimental. Variaciones respecto a este valor máximo y que por tanto hacen disminuir la conductividad térmica encontrada de forma experimental se podrían asociar a dos tipos de factores. En el primer tipo de factores se encontrarían aquellos debidos a la técnica de simulación (tales como efectos cuánticos, efectos electrónicos, presencia de modos de vibración de alta frecuencia no presentes en sistemas reales). El segundo tipo de factores serían asociables a defectos de material, ya que el cálculo se realizó sobre un monocristal de YSZ, el cual carece de límites de grano o defectos estructurales (porosidad, grado de cristalinidad...).

### Propiedades mecánicas elásticas

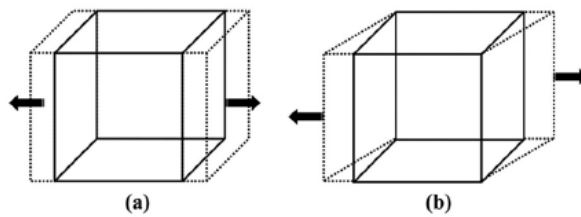
Se determinaron las propiedades mecánicas elásticas en términos del módulo de Young (E), coeficiente de Poisson ( $\nu$ ) y el módulo de cizalladura (G). Estas propiedades fueron estudiadas mediante simulaciones de deformación mediante las que se evaluaron las relaciones de tensión-deformación. Los resultados obtenidos se utilizaron para determinar las constantes elásticas mediante la matriz de rigidez, que para un material elástico lineal se expresa como:

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{56} & C_{66} \end{pmatrix} \quad (15)$$

$C_{ij}$  representan los coeficientes de rigidez que relacionan los componentes de tensión  $i$  con los de deformación  $j$ . En el caso de estudiar materiales simétricos en sus ejes principales (materiales isotrópicos, por ejemplo) la matriz anterior se simplifica debido a que algunos coeficientes tienden a cero. Para un material ortótropo, solo 9 coeficientes quedan independientes y la matriz de rigidez queda de la forma siguiente:

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad (16)$$

Los cálculos de la matriz de rigidez se realizaron considerando una aproximación estática y de equilibrio en las simulaciones de dinámica molecular (40,41). Una vez realizado el equilibrado de los diferentes los sistemas moleculares analizados (esto es, obtenidos sistemas sin tensión) la estructura obtenida fue sometida a ciclos de 6 tipos de deformación (tres de pares de tensión uniaxial y compresión, y otras tres de pares de cizalladura puros) controlados por los correspondientes vectores de deformación. Durante los procesos de deformación solo las componentes espaciales implicadas fueron deformadas, manteniendo las otras componentes sin deformar. Un esquema de las deformaciones realizadas se muestra a continuación (*Figura 9*):



*Figura 9 Esquema de las deformaciones realizadas. (a) corresponde con deformaciones uniaxiales y (b) con deformaciones de cizalladura.*

La deformación se aplicó en ciclos de deformaciones positivas y negativas en aumento (amplitud del 0,3% hasta un total de 0,9% de deformación). Tras cada etapa de deformación, se minimizó la energía del sistema y se monitorizó la respuesta de este en términos de tensión (6 fs después del tiempo inicial) la cual se calculó a partir de la tensión virial de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\sigma_{ij} = -\frac{1}{V} \sum_k (m^k u_i^k u_j^k) + \frac{1}{2} \sum_{l \neq k} (r_i^{kl}) \cdot (f_j^{lk}) \quad (17)$$

donde V es el volumen total del sistema, m y u representan la masa y la velocidad de cada k-ésimo átomo, r es la distancia entre el átomo k-ésimo y el átomo l-ésimo, y f es la fuerza ejercida por el átomo k-ésimo sobre el átomo l-ésimo. En la ecuación global, el primer término está relacionado con la energía cinética, mientras que el segundo lo está con la energía potencial. Al estar operando bajo condiciones estáticas, el primer término es despreciable y no contribuye en la tensión.

Cada componente  $C_{ij}$  de la matriz de rigidez se obtiene a partir de la pendiente obtenida al representar la tensión registrada durante las simulaciones frente a la deformación. Por otro lado, la inversa de la matriz de rigidez, esto es, la matriz de conformidad S, permite calcular el módulo elástico (E), coeficiente de Poisson ( $\nu$ ) y módulo de cizalladura (G) de acuerdo con las siguientes relaciones:

$$S = C^{-1} = \begin{pmatrix} 1/E_{11} & -v_{12}/E_{11} & -v_{13}/E_{11} & 0 & 0 & 0 \\ -v_{21}/E_{22} & 1/E_{22} & -v_{23}/E_{22} & 0 & 0 & 0 \\ -v_{31}/E_{33} & -v_{32}/E_{33} & 1/E_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/G_{23} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1/G_{31} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1/G_{12} \end{pmatrix} \quad (18)$$

Los módulos obtenidos para cada dirección se obtienen de los valores medios considerando que se trata de un material isotrópico y siguiendo las ecuaciones que se muestran a continuación:

$$E = \frac{E_{11}+E_{22}+E_{33}}{3} \quad (19)$$

$$\nu = \frac{\nu_{12}+\nu_{13}+\nu_{21}+\nu_{23}+\nu_{31}+\nu_{32}}{6} \quad (20)$$

$$G = \frac{G_{23}+G_{31}+G_{12}}{3} \quad (21)$$

A continuación se muestran las matrices de rigidez obtenidas para cada uno de los tres modelos de YSZ analizados (*Figura 10*) y una tabla resumen con los resultados obtenidos (ver *Tabla 4*):

$$(a) C = \begin{pmatrix} 305 & 52 & 75 & -0,3 & 5 & 0,1 \\ 56 & 396 & 95 & 0,3 & 0,3 & 1 \\ 79 & 97 & 398 & -1 & -1 & -0,6 \\ -1 & 2 & -0,7 & 79 & 0 & 0,5 \\ 4 & -0,5 & -4 & 0 & 81 & 0 \\ 3 & 2 & -1 & 0 & -0,5 & 79 \end{pmatrix}$$

$$(b) C = \begin{pmatrix} 321 & 81 & 71 & -2 & -0,3 & 0,2 \\ 79 & 441 & 94 & 3 & 0,3 & -1 \\ 74 & 93 & 398 & -1 & -1 & -0,6 \\ 2 & 2 & 0 & 80 & 0,4 & 0 \\ -2 & 0,6 & -0,10,6 & 77 & 0,6 & \\ -0,2 & -0,2 & -0,50,1 & 0,6 & 88 & \end{pmatrix}$$

$$(c) C = \begin{pmatrix} 416 & 74 & 89 & -1 & 0 & 0,2 \\ 83 & 327 & 87 & 0,9 & 1,5 & 1 \\ 89 & 73 & 431 & 0,7 & -0,6 & -0,5 \\ 0,6 & 0,2 & 1 & 78 & 0 & 0,5 \\ 1 & 1 & -1 & 0 & 85 & 0,1 \\ -0,1 & -0,8 & 0,7 & 0,4 & 0,1 & 79 \end{pmatrix}$$

*Figura 10* Matrices de rigidez obtenidas para cada modelo: (a) YSZA (b) YSZB (c) YSZC



Tabla 4 Resultado de las propiedades elásticas de cada modelo

Modelo	Módulo de Young, E [GPa]	Coefficiente de Poisson, $\nu$	Módulo de cizalladura, G [GPa]
YSZ <sub>A</sub>	338,84 ± 45,42	0,16 ± 0,06	79,83 ± 1,2
YSZ <sub>B</sub>	357,54 ± 54,54	0,17 ± 0,03	82,04 ± 5,55
YSZ <sub>C</sub>	362,45 ± 52,12	0,17 ± 0,02	80,71 ± 3,68
<b>Promedio</b>	352,94 ± 12,46	0,17 ± 0,005	80,86 ± 1,11

Los valores promedios obtenidos de cada modelo se obtuvieron con el valor medido de cada propiedad en las tres direcciones estudiadas. Se observó como el módulo de Young es la propiedad que presenta una mayor variabilidad en dichas direcciones. Por otro lado, se observó como el cambio de la configuración de cada modelo no producía una variación significativa del valor de cada propiedad medida considerando el error de la determinación

Considerando el modelo estudiado un único cristal isotrópico, los resultados obtenidos no están muy alejados con los valores experimentales encontrados en bibliografía. En el estudio realizado por M. Morales et al. (42) obtuvieron un valor del módulo de Young en torno a 220~260 GPa, calculado mediante la técnica de nanoindentación. Por otro lado, en el estudio realizado por Gadag et al. (43) se obtuvieron los valores comprendidos entre  $E_{exp}= 176\sim 184$  GPa,  $\nu_{exp}= 0,19\sim 0,21$  y  $G_{exp}= 74\sim 76$  GPa para el módulo de Young, coeficiente de Poisson y módulo de cizalladura respectivamente. Estos valores fueron obtenidos para un material policristalino con diferentes porcentajes de dopante y a temperatura de 700°C. En referencia a estudios realizados con MD, Zhou et al. (44) observaron la influencia que tiene la reacción de la superficie del electrodo con hidrógeno, mediante la simulación de la reacción con un campo de fuerza reactivo, en las propiedades mecánicas y como estas varían en las distintas orientaciones de los cristales. Después de la reacción el coeficiente de Poisson y el módulo de Young se reducen considerablemente. Dichas propiedades también se ven reducidas si se produce un aumento de la temperatura o de la concentración de dopante. En este trabajo, para un cristal de YSZ dopado un 8% y a una temperatura de 1000K, obtuvieron valores comprendidos entre 325~360 GPa para el módulo de Young y 0,39~0,44 para el coeficiente de Poisson. En un estudio posterior, estos mismos autores utilizaban simulaciones de nanoindentación para calcular la dureza y el módulo de Young en materiales monocristalino y policristalinos de YSZ ( $E_{mono}=286,76$  GPa;  $E_{poli}=270,75$  GPa). Encontraron que el módulo de Young variaba

debido a que en el material monocristalino el deslizamiento ocurre dentro de la YSZ, mientras que en los materiales policristalinos el deslizamiento tiene lugar en los límites de grano (13).

## Conclusiones

Mediante este trabajo se ha querido evaluar la capacidad que presenta la dinámica molecular para el estudio de las propiedades térmicas y mecánicas de un electrolito de YSZ habitualmente presente en celdas SOEC. Con este objetivo, se desarrollaron tres modelos atomísticos de electrolito YSZ con un dopado de 8% de itria, los cuales presentaban diferente disposición de átomos dopantes y de vacantes de oxígeno. Para el cálculo de la conductividad térmica se empleó el método de Green-Kubo, el cual permitió obtener un valor de conductividad térmica promedio de 3,78 W/m·K, comparable al obtenido en otros estudios computacionales realizados con dinámica molecular y que se encontraría en el rango superior del rango de valores encontrados experimentalmente. El valor de conductividad térmica así calculado se podría considerar como el límite superior esperable de forma experimental, ya que los sistemas reales presentan defectos estructurales (porosidad, menor grado de cristalinidad...) así como límites de grano debido a su carácter policristalino que harían disminuir el valor de conductividad térmica. Respecto a las propiedades mecánicas elásticas, se obtuvieron valores cercanos a los valores experimentales para el coeficiente de Poisson y el módulo de cizalladura, e incluso se mejoró la predicción respecto a alguno de los resultados obtenidos con MD en otros trabajos. Mientras que, para el módulo de Young, se obtuvo un valor más alejado de los encontrados de forma experimental, aunque dentro del rango de valores obtenidos en otros estudios realizados con MD. En este sentido las diferencias encontradas entre el valor teórico y el determinado de forma experimental se asociarían igualmente a la presencia de defectos estructurales y policristalinidad de los sistemas experimentales. Adicionalmente, también se observó que las propiedades estudiadas eran independientes de la configuración de iones utilizada en cada modelo.

Con este trabajo se ha querido demostrar la versatilidad y la capacidad de las simulaciones de dinámica molecular. Se ha realizado una capacitación en dicha técnica que permita seguir desarrollando y perfeccionando métodos de cálculo.

## Bibliografía

1. Tendencias Energéticas Mundiales [Internet]. 2022 [citado 13 de noviembre de 2022]. Disponible en: <https://es.enerdata.net/publicaciones/informes-energeticos/tendencias-energeticas-mundiales.html>
2. Jensen SH, Larsen PH, Mogensen M. Hydrogen and synthetic fuel production from renewable energy sources. *Int J Hydrog Energy*. 1 de octubre de 2007;32(15):3253-7.
3. Vidas L, Castro R. Recent Developments on Hydrogen Production Technologies: State-of-the-Art Review with a Focus on Green-Electrolysis. *Appl Sci*. enero de 2021;11(23):11363.
4. Chi J, Yu H. Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production. *Chin J Catal*. 1 de marzo de 2018;39(3):390-4.
5. Sapountzi FM, Gracia JM, Weststrate CJ (Kees J, Fredriksson HOA, Niemantsverdriet JW (Hans). Electrocatalysts for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas. *Prog Energy Combust Sci*. 1 de enero de 2017;58:1-35.
6. Kim SW, Kim H, Yoon KJ, Lee JH, Kim BK, Choi W, et al. Reactions and mass transport in high temperature co-electrolysis of steam/CO<sub>2</sub> mixtures for syngas production. *J Power Sources*. 15 de abril de 2015;280:630-9.
7. Monzón H, Laguna-Bercero MA. CO<sub>2</sub> and steam electrolysis using a microtubular solid oxide cell. *J Phys Energy*. 1 de enero de 2020;2(1):014005.
8. Ni M, Leung MKH, Leung DYC. Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC). *Int J Hydrog Energy*. 1 de mayo de 2008;33(9):2337-54.
9. Li Z, Zhang H, Xu H, Xuan J. Advancing the multiscale understanding on solid oxide electrolysis cells via modelling approaches: A review. *Renew Sustain Energy Rev*. 1 de mayo de 2021;141:110863.
10. Schluckner C, Subotić V, Lawlor V, Hochenauer C. CFD-simulation of effective carbon gasification strategies from high temperature SOFC Ni-YSZ cermet anodes. *Int J Hydrog Energy*. 16 de febrero de 2017;42(7):4434-48.
11. Schelling PK, Phillpot SR. Mechanism of Thermal Transport in Zirconia and Yttria-Stabilized Zirconia by Molecular-Dynamics Simulation. *J Am Ceram Soc*. diciembre de 2001;84(12):2997-3007.
12. Sizov VV, Lampinen MJ, Laaksonen A. Molecular dynamics simulation of oxygen diffusion in cubic yttria-stabilized zirconia: Effects of temperature and composition. *Solid State Ion*. 15 de noviembre de 2014;266:29-35.
13. Zhou J, Jiao Z, Zhang J, Zhong Z. Nanoindentation of single-crystal and polycrystalline yttria-stabilized zirconia: A comparative study by experiments and molecular dynamics simulations. *J Alloys Compd*. 15 de octubre de 2021;878:160336.
14. Ma L, Priya P, Aluru NR. A Multiscale Model for Electrochemical Reactions in LSCF Based Solid Oxide Cells. *J Electrochem Soc*. 6 de noviembre de 2018;165(14):F1232.
15. Fehske H, Schneider R, Weiße A, editores. *Computational Many-Particle Physics* [Internet]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2008 [citado 16 de septiembre

- de 2022]. (Beig R, Beiglböck W, Domcke W, Englert BG, Frisch U, Hänggi P, et al. Lecture Notes in Physics; vol. 739). Disponible en: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-540-74686-7>
16. Hollingsworth SA, Dror RO. Molecular Dynamics Simulation for All. *Neuron*. 19 de septiembre de 2018;99(6):1129-43.
  17. Lau D, Jian W, Yu Z, Hui D. Nano-engineering of construction materials using molecular dynamics simulations: Prospects and challenges. *Compos Part B Eng*. junio de 2018;143:282-91.
  18. Zhang C, Sayer T, Hutter J, Sprik M. Modelling electrochemical systems with finite field molecular dynamics. *J Phys Energy*. 1 de julio de 2020;2(3):032005.
  19. Thompson AP, Aktulga HM, Berger R, Bolintineanu DS, Brown WM, Crozier PS, et al. LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. *Comput Phys Commun*. 1 de febrero de 2022;271:108171.
  20. The Amber Molecular Dynamics Package [Internet]. [citado 16 de septiembre de 2022]. Disponible en: <https://ambermd.org/>
  21. CHARMM - Introduction [Internet]. 2009 [citado 16 de septiembre de 2022]. Disponible en: <https://web.archive.org/web/20090325101042/http://www.charmm.org/>
  22. Biomolecular Simulation - The GROMOS Software [Internet]. [citado 16 de septiembre de 2022]. Disponible en: <http://www.gromos.net/>
  23. Welcome to GROMACS — GROMACS webpage <https://www.gromacs.org> documentation [Internet]. [citado 16 de septiembre de 2022]. Disponible en: <https://www.gromacs.org/>
  24. Jorgensen WL, Maxwell DS, Tirado-Rives J. Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids. *J Am Chem Soc*. 13 de noviembre de 1996;118(45):11225-36.
  25. Leach AR, AR L. *Molecular Modelling: Principles and Applications*. Pearson Education; 2001. 788 p.
  26. Chester GV, Reatto L. The ground state of liquid helium four. *Phys Lett*. 15 de agosto de 1966;22(3):276-7.
  27. Fincham D. Choice of timestep in molecular dynamics simulation. *Comput Phys Commun*. 1 de junio de 1986;40(2):263-9.
  28. Evans DJ, Holian BL. The Nose–Hoover thermostat. *J Chem Phys*. 15 de octubre de 1985;83(8):4069-74.
  29. Berendsen HJC, Postma JPM, van Gunsteren WF, DiNola A, Haak JR. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *J Chem Phys*. 15 de octubre de 1984;81(8):3684-90.
  30. Faro ML, Rosa DL, Antonucci V, Arico AS. Intermediate temperature solid oxide fuel cell electrolytes. *J Indian Inst Sci*. 2009;89(4):363-80.
  31. Mitchell BS. *An Introduction to Materials Engineering and Science* [Internet]. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.; 2003 [citado 7 de noviembre de 2022]. Disponible en: <http://doi.wiley.com/10.1002/0471473359>

32. Team TA. Avogadro - Free cross-platform molecular editor [Internet]. Avogadro. [citado 5 de agosto de 2022]. Disponible en: <https://avogadro.cc/>
33. Chen P, Li X, Tian F, Liu Z, Hu D, Xie T, et al. Fabrication, microstructure, and properties of 8 mol% yttria-stabilized zirconia (8YSZ) transparent ceramics. *J Adv Ceram.* julio de 2022;11(7):1153-62.
34. Dongre B, Wang T, Madsen GKH. Comparison of the Green–Kubo and homogeneous non-equilibrium molecular dynamics methods for calculating thermal conductivity. *Model Simul Mater Sci Eng.* 1 de julio de 2017;25(5):054001.
35. Kubo R. Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems. *J Phys Soc Jpn.* junio de 1957;12(6):570-86.
36. Schelling PK, Phillpot SR, Keblinski P. Comparison of atomic-level simulation methods for computing thermal conductivity. *Phys Rev B.* 4 de abril de 2002;65(14):144306.
37. Radovic M, Lara-Curzio E, Trejo R, Wang H, Porter W. Thermophysical Properties of YSZ and Ni-YSZ as a Function of Temperature and Porosity. En: *Ceram Eng Sci Proc.* 2008. p. 79-85.
38. Kim K, Kim W. Effect of Heat Treatment on Microstructure and Thermal Conductivity of Thermal Barrier Coating. *Materials.* 16 de diciembre de 2021;14:7801.
39. Schelling PK, Phillpot SR. Mechanism of Thermal Transport in Zirconia and Yttria-Stabilized Zirconia by Molecular-Dynamics Simulation. *J Am Ceram Soc.* 2001;84(12):2997-3007.
40. Theodorou DN, Suter UW. Local structure and the mechanism of response to elastic deformation in a glassy polymer. *Macromolecules.* 1 de febrero de 1986;19(2):379-87.
41. Theodorou DN, Suter UW. Atomistic modeling of mechanical properties of polymeric glasses. *Macromolecules.* 1 de enero de 1986;19(1):139-54.
42. Morales M, Roa JJ, Capdevila XG, Segarra M, Piñol S. Mechanical properties at the nanometer scale of GDC and YSZ used as electrolytes for solid oxide fuel cells. *Acta Mater.* 1 de abril de 2010;58(7):2504-9.
43. Gadag S, Subbarayan G, Barker W. Thermo-elastic properties of dense YSZ and porous Ni-ZrO<sub>2</sub> monolithic and isotropic materials. *J Mater Sci.* febrero de 2006;41(4):1221-32.
44. Zhou J, Zhang J, Zhong Z. Mechanical properties of yttria-stabilized zirconia: A study by ReaxFF molecular dynamics simulations. *Mech Mater.* 1 de octubre de 2020;149:103542.