

УДК 544.62: 539.22

## ПЕРВОПРИНЦИПНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПЕРЕНОСА ПРОТОНА В МЕТАЛЛ-ОКСИДНОМ ПЕРОВСКИТЕ

© 2023 г. А. Е. Галашев<sup>1, 2, \*</sup><sup>1</sup>ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия<sup>2</sup>Уральский федеральный университет им. первого президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

\*E-mail: galashev@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 11.06.2022 г.

После доработки 01.11.2022 г.

Принята к публикации 06.12.2022 г.

В настоящей работе методом *ab initio* молекулярной динамики исследуется механизм протонной проводимости бездефектного перовскита  $\text{LaScO}_3$ . Рассмотрено влияние начальных местоположения и скорости протона, электрического поля и температуры системы на поведение протона в металлических оксидах перовскитного типа. Показано, что температура системы выступает основным фактором, влияющим на скорость перемещения протона. Установлено аррениусовское температурное поведение протонной проводимости. В отсутствие кислородных вакансий направление движения протона в кристалле со структурой перовскита определяется его взаимодействием с фоновыми решетками, т.е. миграция протона по металл-оксидному перовскиту имеет поляронный характер. Совершенствование механизма миграции протонов по совершенному перовскиту служит одним из путей улучшения характеристик устройств чистой энергии.

DOI: 10.31857/S0040364423030109

### ВВЕДЕНИЕ

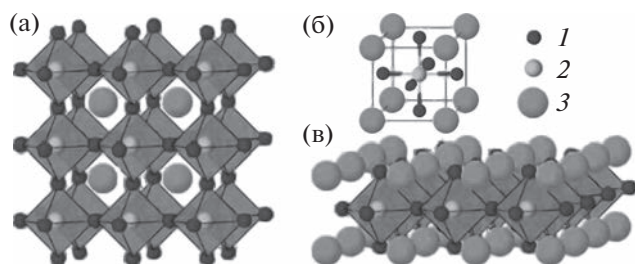
Одним из наиболее важных применений протонпроводящих электролитов является их использование в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) [1]. Когда топливом для этих устройств служит водород, они используют его почти на 100% и не загрязняют атмосферу продуктами сгорания, которые изменяют геосферный тепловой баланс [2]. Высокая эффективность выработки электроэнергии ставит ТОТЭ в ряд кандидатов для источников энергии будущего. Однако из-за высоких рабочих температур (800–1000°C) существуют трудности с быстрым запуском этих устройств. Достижение рабочих температур ниже 600°C является важным для расширения возможностей применения ТОТЭ и снижения его стоимости. Кроме природного газа или водорода, высокая рабочая температура твердооксидных топливных элементов позволяет использовать для них другие виды топлива. В частности, на основе ТОТЭ разработана технология преобразования отходов в энергию [3, 4]. Однако химическая стабильность таких устройств пока не удовлетворительна [5, 6].

Еще одним предназначением ТОТЭ является его использование в качестве электролизера для расщепления воды и производства водорода с затратой на это электроэнергии. ТОТЭ, работающий в таком режиме, определяется как ячейка твердооксидного электролиза. Ожидается, что благодаря своей способности использовать и производить

водород ТОТЭ будут играть важную роль в переходе к водородной энергетике [7].

Существует область применения протонпроводящих электролитов и при более низких температурах. В частности, они могут использоваться для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). Среди твердых электролитов рассматриваются некоторые стекла и кристаллические соединения, в том числе легированный  $\text{LaScO}_3$ , где ионы  $\text{Li}^+$  диффундируют через вакансии. Применение твердых электролитов для металл-ионных батарей имеет ряд преимуществ перед использованием жидких электролитов. Твердые электролиты могут обеспечить пожаробезопасность и помочь избежать утечки электролитов. Их применение увеличит плотность энергии и приведет к более длительному сроку службы аккумулятора за счет усиления жизнеспособности при циклировании. Увеличится кулоновская эффективность, появится более широкое окно электрохимической стабильности, расширится диапазон рабочей температуры. Однако достичь этого можно, используя твердый электролит с высокой ионной проводимостью.

Металл-оксидные перовскиты имеют структуру  $\text{ABO}_3$ , показанную на рис. 1а, в которой плотноупакованные слои  $\text{AO}_3$  уложены один над другим через упорядоченные прослойки из ионов В и О. При этом катионы В занимают октаэдрические пустоты (рис. 1б), окруженные кислородом, разме-



**Рис. 1.** Общий вид структуры  $ABO_3$  металл-оксидного перовскита (а); (б) — ион В (2) в окружении ионов О (3) и А (1); (в) — упаковка слоев в перовските  $ABO_3$ .

шенным в вершинах октаэдров (рис. 1в). В соединении  $LaScO_3$  в качестве А иона выступает La, а иона В — Sc.

Из группы оксидов высокую проводимость при комнатной температуре ( $> 10^{-3}$  См см $^{-1}$ ) показывает перовскит  $Li-La-Ti-O$  [8]. Для его получения требуются высокие температуры ( $> 1000^\circ\text{C}$ ). Главным недостатком перовскита является восстановление элемента  $Ti^{4+}$  до  $Ti^{3+}$  во время электрохимического процесса, что создает нежелательную электронную проводимость [9]. В данной перовскитной структуре ионная проводимость достигается за счет введения литиевых вакансий в А-позиции [10]. Однако на практике чаще встречаются случаи, когда литий заполняет междоузлия перовскита.

Перовскит  $LaScO_3$  рассматривается как исходная структура твердого электролита, пригодного для использования в ЛИА [11]. Показано, что катион В-позиции  $Sc^{3+}$  имеет более высокую устойчивость к электрохимическому восстановлению, чем  $Ti^{4+}$  [12]. Когда катион  $Li^+$  с низкой валентностью частично замещает катион  $La^{3+}$  с высокой валентностью, образуются структурные дефекты. Дефектообразование связано с компенсацией заряда, производимой междоузельными атомами лития. После введения лития в  $LaScO_3$ , т.е. получения соединения  $(Li_xLa_{1-x/3})ScO_3$ , для улучшения его ионной проводимости проводят дальнейшую модификацию путем введения дополнительных структурных дефектов. В качестве легирующей примеси для достижения наибольшей проводимости могут быть выбраны  $Ce^{4+}$  и  $Zr^{4+}$  или  $Nb^{5+}$  [8]. Они частично замещают А- или В-позиции в  $(Li_xLa_{1-x/3})ScO_3$ . Малоизученным остается поведение катионов  $H^+$  и  $Li^+$  в бездефектном перовските  $LaScO_3$ .

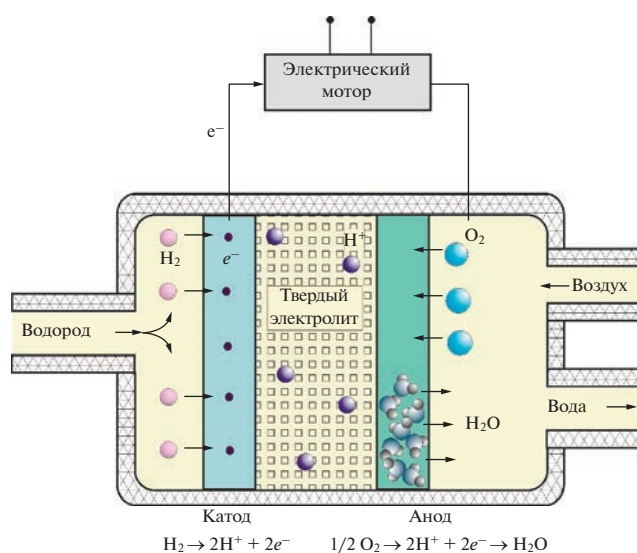
Перовскиты широко используются при изготовлении элементов солнечных батарей, КПД которых достигает 25.7% [13]. Увеличения КПД путем снижения потерь можно достичь пассивированием дефектов на границах зерен и на поверхности перовскитной пленки [14]. Дефекты негативно влияют на производительность солнечной батареи.

Цель настоящей работы — изучить влияние температуры, электрического поля, начальных местоположения и скорости протона в бездефектном оксидном перовските  $LaScO_3$ .

## ТВЕРДООКСИДНЫЙ ТОПЛИВНЫЙ ЭЛЕМЕНТ НА ВОДОРОДЕ

Водород — очень привлекательное топливо, но в отличие, например, от угля и ветра, он труднодоступен. Это связано с тем, что свободного водорода в нашей среде практически нет. Наиболее доступными источниками водорода на сегодняшний день являются вода и природный газ. Привлекательность водорода как топлива заключается не только в его высокой энергоемкости. Водород является источником энергии, который не загрязняет окружающую среду при высвобождении энергии. Преобразование химической энергии водорода в электрическую осуществляется с помощью топливного элемента.

Топливный элемент — это устройство, которое эффективно вырабатывает тепло и постоянный ток в результате электрохимической реакции. Для проведения реакции используется богатое водородом топливо или чистый водород. Топливный элемент по принципу действия похож на аккумулятор, но имеет от него и принципиальные отличия. Конструктивно топливный элемент представлен катодом, анодом и электролитной мембраной (рис. 2). В отличие от батареи водородный топливный элемент не накапливает электрическую энергию, не требует электрической зарядки для возобновления работы, не разряжается. Элемент вырабатывает электроэнергию до тех пор, пока есть запас воздуха и топлива.



**Рис. 2.** Принципиальная схема водородного топливного элемента.

Проблема хранения водорода является одним из основных препятствий на пути его использования. При нормальных условиях водород занимает чрезвычайно большое пространство. Есть два способа сделать хранилище водорода более компактным. Для этого необходимо использовать сжиженный водород или сжатый газообразный водород. Однако водород становится жидким при очень низкой температуре, всего на несколько градусов выше абсолютного нуля. Кроме того, для сжижения водорода требуется слишком много энергии, а именно около 40% вырабатываемой с его использованием электрической энергии. При этом в атмосферу выбрасывается огромное количество  $\text{CO}_2$ . Второй способ хранения водорода более приемлем. Для более широкого потребления, в том числе в автомобилях, газообразный водород сжимают до давления  $\sim 60\text{--}70$  МПа. Многостадийный процесс сжатия водорода требует затрат от 10 до 15% электроэнергии, вырабатываемой с помощью полученного сжатого водорода.

Преимущество водорода перед традиционным автомобильным топливом (бензином) заключается в снижении опасности, связанной с утечкой топлива и наличием искры. В случае утечки водород просто улетучится в атмосферу, а газообразный водород нетоксичен. В то же время водород имеет крайне низкую энергию воспламенения (почти в 20 раз ниже, чем у бензина). Поэтому утечка водорода в помещение с повышенным содержанием кислорода не освобождает от пожароопасности. Эффективность топливных элементов составляет  $\sim 50\text{--}60\%$ , а при объединении ТОТЭ с гибридными системами газовых турбин, эффективность может увеличиться до 70%.

Электролитные мембраны имеют первостепенное значение для непрерывного и эффективного функционирования всего топливного элемента. Их низкая пористость является одним из обязательных условий, чтобы предотвратить переход в них топлива и потерю напряжения между анодом и катодом. В то же время твердый электролит должен обладать высокой протонной проводимостью, чтобы обеспечить перенос протонов между электродами. Также необходима его хорошая химическая и термическая стабильность в рабочих условиях топливных элементов. В связи с вышесказанным изучение механизма перемещения протона по твердому электролиту представляется чрезвычайно важной задачей.

## КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛЬ

Молекулярно-динамические (МД) *ab initio* расчеты, основанные на теории функционала плотности в рамках приближения локальной электронной плотности (ЛЭП), выполнены с использованием пакета программ SIESTA. Расчет обменно-корреляционного функционала основывался на

формализме Пердью–Берка–Эрнзергофа [15]. Суперячейка состояла из 16 атомов La, 16 атомов Sc и 48 атомов кислорода. В расчетах использовались периодические граничные условия Борна–Кармана. Параметры исходной решетки определялись как  $a = 11.6$ ,  $b = 8.1$ ,  $c = 11.3$  Å,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , а объем созданной системы равен  $1068.8$  Å<sup>3</sup>.

SIESTA — это программное обеспечение, основанное на псевдопотенциалах, поэтому псевдопотенциалы GGA взяты из базы данных SIESTA. В расчетах использовались ультрамягкие псевдопотенциалы [16]. Данные псевдопотенциалы оптимизированы путем минимизации разницы результатов расчета различных электронных конфигураций, полученных в приближении псевдопотенциалов, и учета энергии всех электронов.

Гамильтониан для рассматриваемой системы многих тел включает оператор кинетической энергии для электронов, потенциал, действующий на электроны со стороны ядра, электрон–электронное взаимодействие, оператор кинетической энергии для ядра, межъядерное взаимодействие. В SIESTA реализуются строго локализованные числовые атомные орбитали. Иными словами, уравнение Шредингера для изолированного атома решается на основе потенциального удержания, которое делает орбиталь нулевой за пределами заданного радиуса обрезания. Использование такого приближения сокращает число используемых базовых функций, что приводит к очень высокой эффективности метода, когда значительно сокращаются используемая память и процессорное время. Простая физическая интерпретация (возможность анализа заселенности и плотности состояния) и достижение высокой точности также являются достоинствами такого подхода. Однако выбор хорошего базиса в SIESTA и способа его расширения (для улучшения сходимости) не является тривиальной задачей.

Можно выделить три важных части механизма SIESTA: псевдопотенциалы, базис, функционирование *k*-сетки.

Задание базисного набора выполнялось на основе данных [16]. Использовалась опция DZP, обеспечивающая кардинальность базисного набора (радиус обрезания, главное квантовое число оболочки, угловой момент базисных орбиталей этой оболочки). При этом SIESTA руководствуется внутренней эвристикой, чтобы решить, какие орбитали действительно необходимы. Использование данной опции предполагает нахождение равновесной конфигурации путем выполнения структурной релаксации с помощью сопряженных градиентов для выбранного двойного базиса. Расчеты с использованием ЛЭП выполняются по коду с прямой диагонализацией матрицы Гамильтона. Базис псевдоатомных орбиталей представляет собой локальный базис с простой конструкцией радиальной

Характеристики начальных данных и рассчитанной температуры для серии из девяти *ab initio* молекулярно-динамических расчетов

| № расчета                      | 1                       | 2                       | 3                       | 4                       | 5                       | 6                       | 7                       | 8                       | 9                       |
|--------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| $E_x, 10^{10}$ В/м             | 0.5                     | 0.5                     | 0                       | 1.5                     | 1.5                     | 1.5                     | 3.5                     | 3.5                     | 3.5                     |
| $E_y, 10^{10}$ В/м             | 0                       | 0                       | 0                       | 0                       | 0                       | 0                       | 0                       | 0                       | 0                       |
| $E_z, 10^{10}$ В/м             | 0.5                     | 0.5                     | 0                       | 1.5                     | 1.5                     | 1.5                     | 3.5                     | 3.5                     | 3.5                     |
| $E, 10^{10}$ В/м               | 0.7071                  | 0.7071                  | 0                       | 2.1213                  | 2.1213                  | 2.1213                  | 4.9497                  | 4.9497                  | 4.9497                  |
| $v_{0x}, 10^5$ м/с             | 0.1058                  | 0.2645                  | 0.1058                  | 0.2645                  | 0.1058                  | 0.2645                  | 0                       | 0                       | 0                       |
| $v_{0y}, 10^5$ м/с             | 0                       | 0                       | 0                       | 0                       | 0                       | 0                       | 0                       | 0                       | 0                       |
| $v_{0z}, 10^5$ м/с             | 0                       | 0.2645                  | 0                       | 0.2645                  | 0.1058                  | 0.2645                  | 0                       | 0                       | 0                       |
| $v_0, 10^5$ м/с                | 0.1058                  | 0.3741                  | 0.1058                  | 0.3741                  | 0.1496                  | 0.3741                  | 0                       | 0                       | 0                       |
| Начальная локализация протона* | 1<br>(0.44, 0.75, 0.23) | 1<br>(0.44, 0.75, 0.23) | 1<br>(0.44, 0.75, 0.23) | 2<br>(0.56, 0.75, 0.23) | 3<br>(0.33, 0.75, 0.94) | 3<br>(0.33, 0.75, 0.94) | 3<br>(0.33, 0.75, 0.94) | 3<br>(0.33, 0.75, 0.94) | 3<br>(0.33, 0.75, 0.94) |
| $T, K$                         | 684.78                  | 848.31                  | 682.05                  | 904.31                  | 134.91                  | 255.00                  | 153.43                  | 668.80                  | 1099.17                 |

\* В скобках приведены координаты начальных местоположений протона в нм.

функции  $R_{nl\zeta}(r)$ , умноженной на соответствующую сферическую гармонику. Значение радиальной функции определяется главным квантовым числом  $n$ , орбитальным угловым моментом  $l$  и  $\zeta$  — количеством функций на  $l$  канал, задаваемый через сферическую функцию.

Применена не слишком плотная, а значит не очень “дорогая” для SIESTA сетка, которая тем не менее обеспечивала приемлемую сходимости. Зона Бриллюэна определена по  $10 \times 10 \times 1$   $k$ -точкам, которые генерировались с помощью алгоритма Monkhorst-Pack [17]. Плотность трехмерной сетки, используемой для расчета электронной плотности, задавалась с помощью энергии отсечки, равной 400 Ry (Ry — постоянная Ридберга, используемая в формулах для расчета уровней энергии и частот излучения атомов,  $Ry = 2.179872 \times 10^{-18}$  Дж).

Интегрирование уравнений движения при реализации *ab initio* молекулярной динамики проводилось методом Верле с шагом по времени 1 фс. Перед каждым МД *ab initio* расчетом выполнялась геометрическая оптимизация. Динамическая релаксация атомов продолжалась до тех пор, пока изменение полной энергии системы не становилось меньше  $10^{-4}$  эВ. Затем после релаксации в систему помещали протон, который занимал разные положения:

а) в плоскости октаэдра Sc между атомами кислорода в точке 1;

б) в плоскости октаэдра Sc вблизи атома кислорода в точке 2;

в) в плоскости нахождения атомов La с локализацией вблизи атома кислорода в точке 3.

МД-расчеты из первых принципов для систем, содержащих протон, выполнялись с начальной скоростью протона, которая изменялась от  $v_0 = 0$  до  $0.37418 \times 10^5$  м/с. На протон действовало электрическое поле, вектор напряженности которого лежал в плоскости  $xz$ . Направления этого вектора менялись, а величина напряженности изменялась от 0 до  $3.5 \times 10^{10}$  В/м. Проведено девять расчетов протяженностью  $\sim 1000$  временных шагов в диапазоне температур от 153 до 1100 К. Последнее значение температуры близко к рабочей температуре ТОТЭ, использующих в качестве электролита соединения на основе  $LaScO_3$ . Данные о температуре, приложенном электрическом поле, начальной скорости протона и его начальном местонахождении представлены в таблице. Для определения моментов времени, в которые происходил скачок протона от одного атома кислорода к другому, разработан соответствующий алгоритм, код которого реализован на языке Python 3.8. Этот алгоритм основан на отслеживании изменения потенциальной энергии протона. Пики на этой зависимости отражают виртуальные оседлые положения протона, а временной интервал между этими пиками определяет время его перехода от одного атома кислорода к другому.

Коэффициент диффузии  $D$  протона в металлооксидном перовските рассчитывался по временной зависимости среднего квадрата его смещения. Коэффициент  $D$  может быть выражен через

протонную проводимость  $\sigma$  с использованием соотношения Нернста–Эйнштейна

$$D = \frac{\sigma k T}{e^2 C_H},$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура,  $e$  – элементарный заряд и  $C_H$  – концентрация протонов.

Энергия активации определялась по соотношению

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT),$$

где  $\sigma_0$  – предэкспоненциальный множитель;  $E_a$  – энергия активации, рассчитанная по наклону линейной зависимости  $\ln(\sigma(1000/T))$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

На рис. 3 показаны горизонтальные проекции конфигураций кристалла  $\text{LaScO}_3$ , соответствующие моменту времени 1 пс. В эксперименте № 1 на протон действовало постоянное электрическое поле с напряженностью  $E = 0.7071 \times 10^{10}$  В/м, эксперимент № 3 проводился в отсутствие электрического поля. При наличии поля траектория протона заключена в более ограниченную область пространства, чем при его отсутствии. Примечательно, что большая часть пути протона проходит не по направлению, определяемому напряженностью электрического поля, а по направлению, образуемому некоторый угол с направлением вектора  $\mathbf{E}$ . В обоих случаях траектория иона оказывается довольно запутанной. Он мог попадать в окрестность другого (отличного от исходного) атома кислорода и оставаться там какое-то время. Он также мог сближаться с соседними атомами La и Sc, изначально с ним не соседними. Кроме того, протон мог не только удаляться от своего первоначального местоположения, но и вновь приближаться к нему, двигаясь в направлении, противоположном направлению уже пройденного пути. Таким образом, электрическое поле не оказывает существенного влияния на выбор предпочтительного направления движения протона в кристалле  $\text{LaScO}_3$ . Скорее всего, место его виртуального нахождения определяется притяжением протона к любому из ближайших к нему атомов кислорода.

Температурная зависимость потенциальной энергии перовскита  $\text{LaScO}_3$  не является монотонной (рис. 4). Резкие изменения энергии  $U$  в небольшом диапазоне температур наблюдаются при температурах  $T < 153$  К и в интервале  $668 \leq T \leq 685$  К. В этом диапазоне температур наибольшая энергия  $U$  соответствует состоянию с наибольшим значением электрического поля, а наименьшая энергия появляется, когда поле отсутствует. Самая высокая энергия  $U$  во всем рассматриваемом интервале температур наблюдается при  $T = 1099$  К. Данное

состояние также получено при максимальном значении напряженности электрического поля.

Поведение протона в системе существенно зависит от температуры перовскита. Можно с уверенностью сказать, что скачков протонов при температурах ниже 400 К не наблюдается; протон колеблется вокруг атома кислорода, возле которого он изначально находился. В интервале температур 600–800 К возникают случайные пере-скоки протонов между атомами кислорода. Одна-

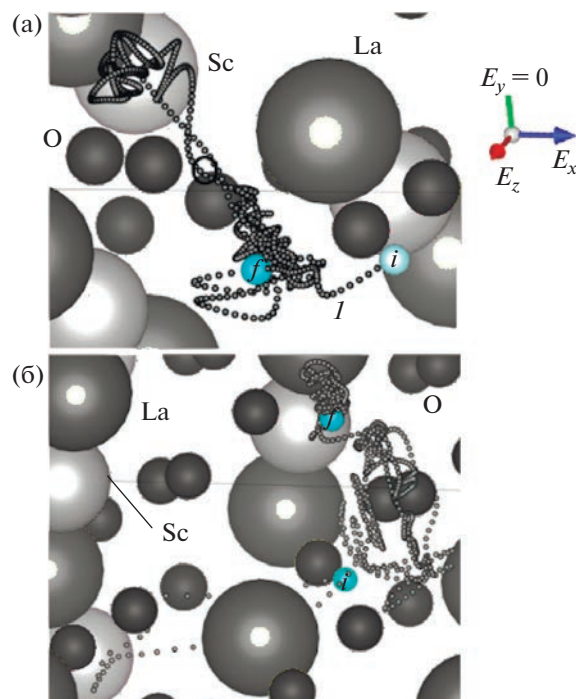


Рис. 3. Горизонтальные проекции конфигураций кристалла  $\text{LaScO}_3$ , соответствующие моменту времени 1 пс: (а) – при наличии электрического поля напряженностью  $E = 0.7071 \times 10^{10}$  В/м, (б) – при его отсутствии;  $I$  – траектории протона за указанный интервал времени;  $i, f$  – начало и конец траектории соответственно.

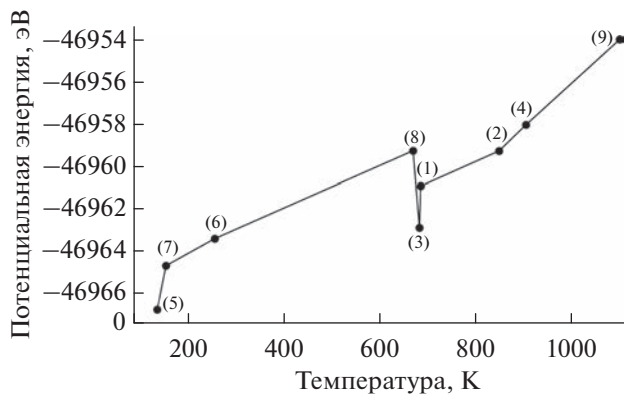


Рис. 4. Зависимость потенциальной энергии от температуры для расчетных состояний перовскита  $\text{LaScO}_3$ ; цифры – номера расчетов из таблицы.

ко такие скачки оказываются довольно редкими. Большинство прыжков протонов наблюдалось при температурах выше 800 К, когда протон имеет достаточную скорость для преодоления потенциального барьера.

Наблюдение за поведением протона в перовскитной системе в интервале температур 680–850 К позволяет выделить временной интервал, в течение которого протон совершил перескок к соседнему атому кислорода или к другому месту временной локализации. Во временной развертке потенциальной энергии такой интервал всегда содержится между локальными экстремумами функции  $U(t)$ . На рис. 5 показаны функции  $U(t)$ , полученные в расчетах №№ 1–3, определенных в таблице. Интервалы времени, в течение которых протон перескакивал в новое оседлое положение, выделены на рисунке затененными полосами. Во всех случаях длительность интервала совершения скачка не превышала 100 фс, т.е. 100 временных шагов. Очевидно, что за такой промежуток времени протон полностью “забывает” начальное направление своей скорости. Дальнейшая скорость протона на определяется межатомным взаимодействием, температурой и частично направлением напряженности электрического поля. Электрическое поле не определяет полностью направление движения протона, но влияет на мгновенные значения потенциальной энергии: чем больше электрическое поле, тем значительнее флуктуации функции  $U(t)$ . Сравнение рис. 5а, 5б свидетельствует в пользу того, что на частоту скачков протона могут влиять направление и величина его начальной скорости. В частности, при большем значении скорости увеличиваются временные интервалы между скачками протона. В то же время сравнение рис. 5а, 5в показывает, что количество перескоков протонов в присутствии электрического поля может не увеличиваться, а наоборот, уменьшаться.

На рис. 6 представлены типы возможных прыжков протона в перовските  $\text{LaScO}_3$ . Направления движения протона показаны светлыми отрезками, соединяющими светлые кружки (обозначения протонов). В случае I протон меняет свое положение, переходя от атома кислорода, принадлежащего одному октаэдру, к атому кислорода, принадлежащему другому октаэдру, и происходит переход между атомами La. В случае II протон, минуя только один атом La, переходит от одного атома кислорода к другому по ребру октаэдра, причем оба атома кислорода принадлежат одному и тому же октаэдру. В случаях III и IV протон также проходит один атом La, но атомы кислорода, между которыми он движется, разделены октаэдром, т.е. вместе принадлежат трем соседним октаэдрам. Прямой и обратный пути протона в этих случаях не эквивалентны из-за различия атомного окружения. Поэтому рассмотрим их от-

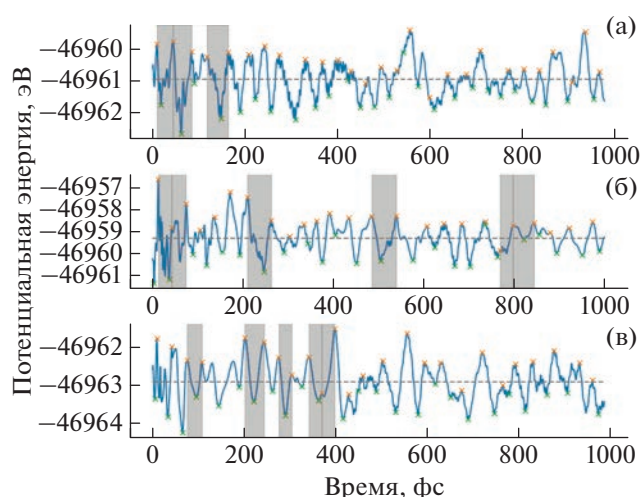


Рис. 5. Изменение потенциальной энергии перовскитной системы во времени в расчетах 1 (а), 2 (б), 3 (в); затененные полосы — периоды скачков протона между атомами кислорода; штриховая линия — средняя потенциальная энергия.

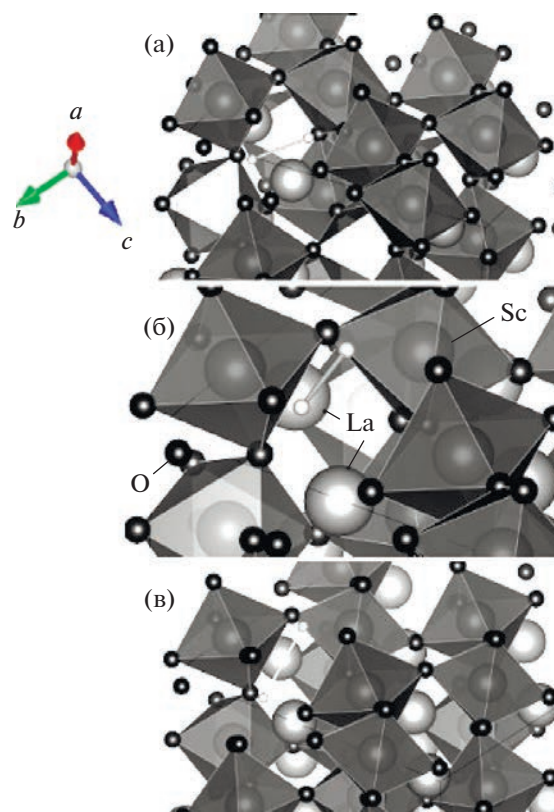


Рис. 6. Типы перескоков протона в перовските I (а), II (б), III или IV (в).

дельно, полагая, что случай III соответствует прямому переходу, т.е. попаданию протона в плоскость октаэдра, а случай IV соответствует обратному переходу.

На рис. 7 показаны характеристики прыжков протонов, классифицированных по четырем ти-

пам, определенным выше. Скачки первого типа I можно охарактеризовать как миграцию протона в лантановой плоскости (плоскость между октаэдрами). Второй тип скачков II происходит на плоскости скандия (в плоскости октаэдров). Скачки третьего типа III включают движение протона из плоскости лантана в плоскость скандия (переход в плоскость октаэдра). Четвертый тип IV перехода выражает выход протона из плоскости скандия и его возвращение в плоскость лантана.

Скачки первого типа характеризуются наибольшей высотой энергетического барьера, наименьшим временем прыжка (поскольку в этом случае протон приобретает наибольшую кинетическую энергию), а количество прыжков этого типа минимально. Для совершения прыжка второго типа протону также необходимо приобрести достаточно большую кинетическую энергию, чтобы преодолеть второй по величине энергетический барьер. В этом случае время прыжка самое большое. Количество таких прыжков составляет четверть всех выполненных прыжков. Барьер для совершения прыжков третьего типа несколько меньше, чем для прыжков второго типа, а время выполнения таких прыжков заметно меньше, чем для прыжков второго типа, но несколько больше, чем для прыжков первого типа. Доля прыжков третьего типа оказывается наибольшей. Прыжки четвертого типа характеризуются наименьшим энергетическим барьером и занимают немного больше времени, чем прыжки третьего типа. Количество таких прыжков, как и прыжков второго типа, составляет четверть всех прыжков.

Время миграции протона между плоскостями лантана и скандия практически не зависит от направления, а доля переходов в плоскость скандия значительно больше, чем из нее. Следовательно, этот прыжок выгоднее для протона, чем движение в плоскости лантана, поэтому он предпочитает двигаться в направлении плоскости скандия. Одновременно движение протона в плоскости скандия и выход из нее равновероятны (доли прыжков этих типов одинаковы), но для движения в Sc-плоскости протону необходимо преодолеть более значительный потенциальный барьер, чем для того, чтобы выйти из него. Поэтому время скачка в плоскости скандия больше.

Согласно закону Аррениуса (при учете соотношения Нернста—Эйнштейна), зависимость протонной проводимости  $\sigma$  от обратной температуры можно представить в виде линейной зависимости  $\ln \sigma(1/T)$ . Для расчета средней энергии активации для перемещения протона использовались данные, представленные на рис. 7а, 7б, т.е. средняя энергия активации определялась с учетом вклада каждого типа скачка протона. Зависимость

$$\ln \sigma(1000/T) = 0.028 - 7.328(1000/T), \quad (1)$$

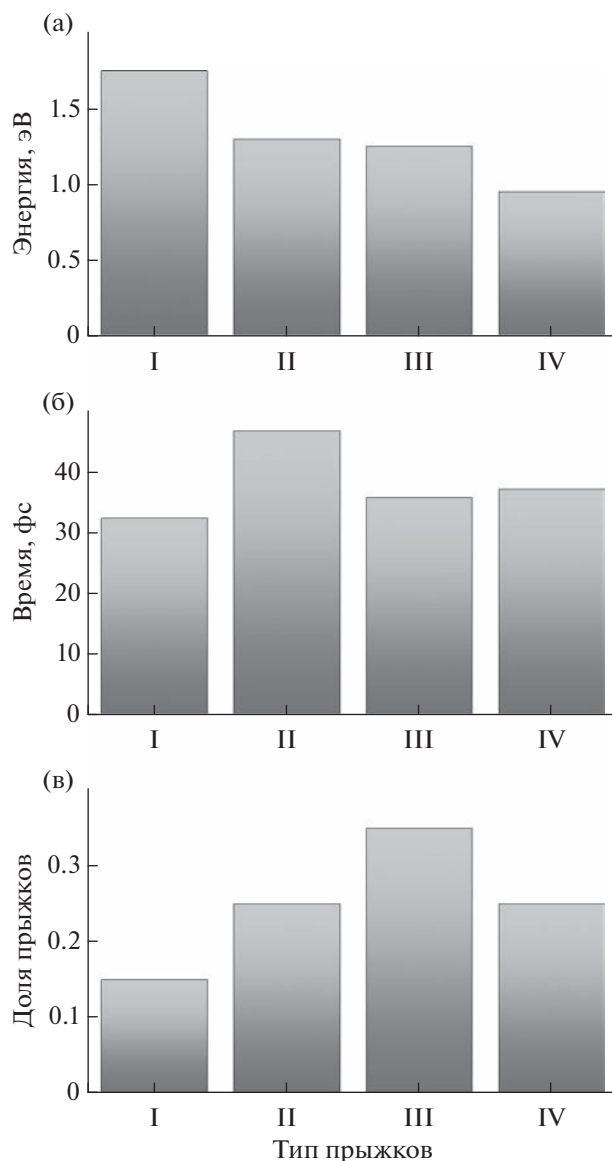
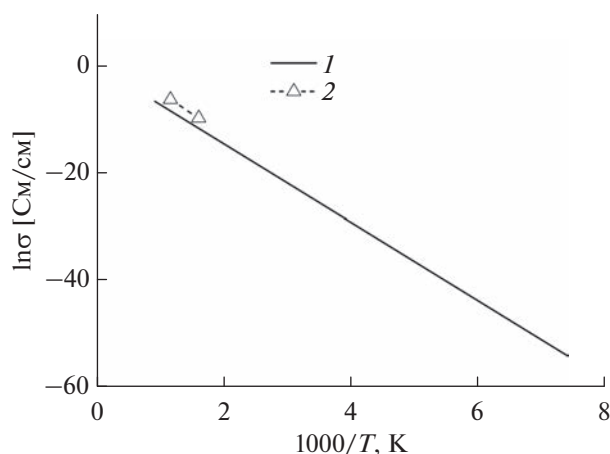


Рис. 7. Параметры выполнения различных типов прыжков протонов: (а) — средняя высота энергетического барьера, (б) — среднее время прыжка, (в) — доля прыжков данного типа от всех прыжков.

отражающая расчетную температурную зависимость проводимости протонов в перовските  $\text{LaScO}_3$ , представлена на рис. 8. Аналогичная зависимость определена для ионов кислорода, дырок и протонов, диффундирующих в легированном кальцием кристаллическом перовските  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$  в узком диапазоне (от 626 до 867 К) методом электрохимического импеданса [18]. Получено удовлетворительное согласие наклонов зависимостей  $\ln \sigma(1000/T)$  для  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$  и  $\text{LaScO}_3$ . Керамика  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$  является одним из наиболее высокопроводящих твердых ионных проводников ( $\sigma = 1.8 \times 10^{-3}$  См/см при  $T = 867$  К и  $\sigma = 5.8 \times 10^{-5}$  См/см при  $T = 626$  К) [18]. Заметим, что



**Рис. 8.** Зависимость  $\ln \sigma$  от параметра  $1000/T$  при постоянной средневзвешенной энергии активации  $E_a = 1.255$  эВ для движения протона по бездефектному перовскиту  $\text{LaScO}_3$ , полученная методом *ab initio* МД (1); 2 — значения аналогичной характеристики для  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ , полученные методом электрохимического импеданса [18].

уровень ионной проводимости традиционного жидкого электролита, как правило, составляет  $\sim 10^{-2}$  См/см [19]. За счет легирования двухвалентным Са в перовските создаются кислородные вакансии, что увеличивает общую проводимость. Зависимость  $\ln \sigma(1000/T)$  для  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$  находится несколько выше соответствующей зависимости для  $\text{LaScO}_3$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована протонная проводимость в бездефектном перовските  $\text{LaScO}_3$ . Понимание механизма протонной проводимости в бездефектном материале, занимающем не менее 80% даже в легированных и обогащенных кислородными вакансиями кристаллах металлооксидов со структурой перовскита, важно для дальнейшего совершенствования экологически чистых энергетических устройств. В настоящей работе исследовано поведение протона в кристалле  $\text{LaScO}_3$  в зависимости от начального местоположения и скорости, внешнего электрического поля и температуры. Установлен прерывистый характер диффузии протонов в исследуемом перовските и выделены четыре типа скачков, определяемых структурными особенностями этого соединения. Ряд фактов свидетельствует в пользу поляронного характера миграции протонов в перовските  $\text{LaScO}_3$ . В частности, это подтверждается тем, что траектория движения протона в гораздо большей степени определяется его ближайшим окружением и температурой системы, чем внешним электрическим полем.

Среднее время выполнения всех типов протонных прыжков составляет от 32 до 47 фс, а

энергия активации для перемещения протона изменяется в диапазоне  $0.95 \leq E_a \leq 1.75$  эВ. Разница в частотах разных типов прыжков может составлять 2.3 раза. Установлено, что миграция протонов в твердом бездефектном перовските  $\text{LaScO}_3$  характеризуется уравнением (1).

Переносу протона способствуют кооперативные процессы, такие как колебания решетки. В перовскитах типа  $\text{ABO}_3$  уровень протонной проводимости зависит от природы атомов в этом соединении. Обычно протонная проводимость увеличивается с уменьшением электроотрицательности элементов А и В. Увеличение протонной проводимости за счет легирования перовскита имеет принципиальные ограничения. Во-первых, образование кислородной вакансии связано с разрывом связи кислород–металл (О–М), что требует определенного количества энергии. Во-вторых, образование электрически нейтральной вакансии сопровождается восстановлением соседних катионов [20] и, следовательно, производит изменение химической энергии. В-третьих, при избыточном количестве кислородных вакансий может нарушаться стабильность содержащего их соединения [21]. Таким образом, в перовските типа  $\text{ABO}_3$  может быть создано лишь ограниченное число кислородных вакансий.

Несмотря на значительные усилия, направленные на поиск удовлетворительных твердых электролитов, задача достижения благоприятной ионной проводимости все еще не решена. Одним из основных пробелов является отсутствие систематических знаний о механизмах переноса ионов, которые могли бы способствовать повышению ионной проводимости. Другими словами, научное понимание этих механизмов рассматривается как критический элемент для продуктивного использования твердых электролитов. Общепринятой фундаментальной физической картиной миграции ионов в ионных проводниках служит представление о скачкообразном характере их перемещения с одной занятой позиции на другую [22]. Существует множество обзоров, предлагающих различные механизмы ионного транспорта в твердых электролитах [23, 24]. Однако универсальная схема для повышения ионной проводимости все еще не разработана.

Скачкообразное движение протона по твердому электролиту является термически управляемым процессом. Для создания быстрой диффузии протона чаще всего используют дефектную регуляцию, так как это удобно и эффективно. Однако увеличение протонной проводимости путем легирования ограничено предельной концентрацией дефектов, при которой возможно поддерживать существование кристаллической структуры. В случае нескольких типов носителей заряда (т.е. разных ионов) применение механизма согла-

сованной миграции в твердых электролитах также может значительно повысить ионную проводимость. Тесное взаимодействие решеточного остова с подвижными ионами тормозит движение ионов и уменьшает ионную проводимость.

Таким образом, основные концепции повышения ионной (и в частности, протонной) проводимости состоят в обеспечении быстрой диффузии для мобильных ионов и в снижении сопротивления окружающего их потенциального поля. Значительное улучшение характеристик устройств чистой энергии возможно благодаря не только усилению влияния кислородных вакансий, но и совершенствованию механизма миграции протонов по совершенному перовскиту.

Работа частично поддержана Правительством РФ, госзадание № 075-03-2022-011 от 14.01.2022 (FEUZ-2020-0037), часть работы выполнена в рамках научной темы Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН № FUME-2022-0005, регистрационный номер 122020100205-5.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang W., Hu Y.H. Progress in Proton-conducting Oxides as Electrolytes for Low-temperature Solid Oxide Fuel Cells: From Materials to Devices // *Energy Sci. Eng.* 2021. V. 9. P. 984.
2. Смирнов Б.М. Проблемы глобальной энергетики атмосферы // *TBT*. 2021. Т. 59. № 4. С. 589.
3. Wang Q., Wei H.-H., Xu Q. A Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)-based Biogas-from-waste Generation System for Residential Buildings in China: A Feasibility Study // *Sustainability*. 2018. V. 10. P. 2395.
4. Хасхачих В.В., Ларина О.М., Сычев Г.А., Герасимов Г.Я., Зайченко В.М. Пиролитические методы термической переработки твердых коммунальных отходов // *TBT*. 2021. Т. 59. № 3. С. 467.
5. Kreuer K.D., Paddison S.J., Spohr E., Schuster M. Transport in Proton Conductors for Fuel-cell Applications: Simulations, Elementary Reactions, and Phenomenology // *Chem. Rev.* 2004. V. 104. P. 4637.
6. Горелов В.П., Строева А.Ю. Протонные твердые электролиты на основе  $\text{LaScO}_3$  // *Электрохимия*. 2012. Т. 48. № 10. С. 1044.
7. Caramanico N., Di Florio G., Baratto M.C., Cigolotti V., Basosi R., Busi E. Economic Analysis of Hydrogen Household Energy Systems Including Incentives on Energy Communities and Externalities: A Case Study in Italy // *Energies*. 2021. V. 14. P. 5847.
8. Inaguma Y., Liquan C., Itoh M., Nakamura T. High Ionic Conductivity in Lithium Lanthanum Titanate // *Solid State Commun.* 1993. V. 86. P. 689.
9. Birke P., Scharner S., Huggins R.A., Weppner W. Electrolytic Stability Limit and Rapid Lithium Insertion in the Fast-ion-conducting  $\text{Li}_{0.29}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$  Perovskite-type Compound // *J. Electrochem. Soc.* 1997. V. 144. P. L167.
10. Stramare S., Thangadurai V., Weppner W. Lithium Lanthanum Titanates: A Review // *Chem. Mater.* 2003. V. 15. P. 3974.
11. Zhao G., Suzuki K., Hirayama M., Kanno R. Syntheses and Characterization of Novel Perovskite-type  $\text{LaScO}_3$ -based Lithium Ionic Conductors // *Molecules*. 2021. V. 26. P. 299.
12. Hellstrom E.E., Van Gool W. Li Ion Conduction in  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ,  $\text{Li}_4\text{ZrO}_4$ , and  $\text{LiScO}_2$  // *Solid State Ion.* 1981. V. 2. P. 59.
13. Hui W., Chao L., Lu H. et al. Stabilizing Black-phase Formamidinium Perovskite Formation at Room Temperature and High Humidity // *Science*. 2021. V. 371. № 6536. P. 1359.
14. Fang Z., Jia L., Yan N. et al. Proton-transfer-induced *in situ* Defect Passivation for Highly Efficient Wide-bandgap Inverted Perovskite Solar Cells // *InfoMat*. 2022. V. 4. № 6. e12307.
15. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 3865.
16. Siesta-pro/siesta-pseudos-and-basis-database. <https://www.simuneatomistics.com/siesta-pro/siesta-pseudos-and-basis-database/>
17. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special Points for Brillouin-zone Integrations // *Phys. Rev. B*. 1976. V. 13. P. 5188.
18. Belova K., Egorova A., Pachina S., Animits I. Crystal Structure, Electrical Conductivity and Hydration of the Novel Oxygen-deficient Perovskite  $\text{La}_2\text{ScZnO}_{5.5}$ , Doped with MgO and CaO // *Appl. Sci.* 2022. V. 12. P. 1181.
19. Wang C., Xu B.B., Zhang X., Sun W., Chen J., Pan H., Yan M., Jiang Y. Ion Hopping: Design Principles for Strategies to Improve Ionic Conductivity for Inorganic Solid Electrolytes // *Small*. 2022. V. 18. № 43. 2107064.
20. Pavone M., Muñoz-García A.B., Ritzmann A.M., Carter E.A. First-principles Study of Lanthanum Strontium Manganite: Insights into Electronic Structure and Oxygen Vacancy Formation // *J. Phys. Chem.* 2014. V. 118. P. 13346.
21. Park M.H., Lee D.H., Yang K., Park J.-Y., Yu G.T., Park H.W., Materano M. et al. Review of Defect Chemistry in Fluorite-structure Ferroelectrics for Future Electronic Devices // *J. Mater. Chem.* 2020. V. 8. P. 10526.
22. Журифалько Л. Статистическая физика твердого тела / Под ред. Креси́на В.З., Струнина Б.М. М.: Мир, 1975. 382 с.
23. Zhang B., Tan R., Yang L. et al. Mechanisms and Properties of Ion-transport in Inorganic Solid Electrolytes // *Energy Storage Mater.* 2018. V. 10. P. 139.
24. Yang H., Wu N. Ionic Conductivity and Ion Transport Mechanisms of Solid-state Lithium-ion Battery Electrolytes: A Review // *Energy Sci. Eng.* 2022. V. 10. № 5. P. 1643.