

РАЗЛИЧНЫЕ ТИПЫ СВЯЗАННЫХ СОСТОЯНИЙ ИОННЫХ ДЕФЕКТОВ И ИХ РОЛЬ В ГИДРАТАЦИИ ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ ПЕРОВСКИТОВ $AB_{1-x}R_xO_{3-\delta}$

Л.П. Путилов*, В.И. Цидильковский

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: lev.putilov@gmail.com

Акцепторно-допированные протонпроводящие перовскиты привлекают повышенное внимание как материалы, перспективные для приложений в водородной энергетике. Акцепторные примеси в подобных соединениях могут захватывать положительно заряженные дефекты, что влияет на различные свойства оксидов, в частности на их протонную проводимость [1,2]. Несмотря на большое количество экспериментальных и теоретических исследований эффектов захвата (см., например, [1-3]) последовательное статистико-термодинамическое описание дефектообразования с учетом связанных состояний до сих пор отсутствует.

В докладе представлены результаты теоретического анализа влияния связанных состояний протонов и кислородных вакансий с ионами допанта на термодинамику дефектообразования и гидратации акцепторно-допированных протонпроводящих оксидов. Исследовано влияние на гидратацию как двухчастичных, так и энергетически устойчивых трехчастичных дефектных комплексов, содержащих ионы примеси. Результаты приводятся для оксидов $BaZr_{1-x}R_x^{III}O_{3-\delta}$, однако основные выводы справедливы и для других акцепторно-допированных перовскитов. Построенная теория основана на прямом решении уравнений равновесия оксид-газ и условия электронейтральности с использованием рассчитанных методами статистической физики хипотенциалов дефектов [4,5]. Получены зависимости энтальпии (ΔH_{hydr}) и энтропии (ΔS_{hydr}) гидратации, а также энергии Гиббса (ΔG_{hydr}), концентраций дефектов в различных состояниях от энергий связи, внешних условий и концентрации допанта.

Показано, что в зависимости от соотношения между энергиями связи протонов (ΔE_H) и вакансий (ΔE_V) более глубокие ловушки для дефектов могут приводить как к повышению, так и к снижению концентрации протонов (рисунок 1). Замена акцепторной примеси приводит к изменению значений энергий связи и, тем самым, оказывает влияние на процесс гидратации. Эффекты захвата обуславливают зависимость энтальпии, энтропии и энергии Гиббса гидратации от ΔE_H и ΔE_V , что приводит к немонотонной зависимости ΔH_{hydr} , ΔS_{hydr} и ΔG_{hydr} от содержания допанта (рисунок 2). Результаты расчетов в рамках предложенной теории с использованием значений энергий, найденных с помощью метода DFT [6], показывают, что допирование $BaZrO_3$ иттрием, индием и гадолинием приводит к повышению, а скандием – к понижению ΔH_{hydr} и ΔG_{hydr} (рисунок 2). Продемонстрировано, что растворимость водорода

уменьшается в ряду допантов $\text{Sc} > \text{Y} > \text{Gd} > \text{In}$ (рисунки 1, 2), что согласуется с экспериментальными данными [7].

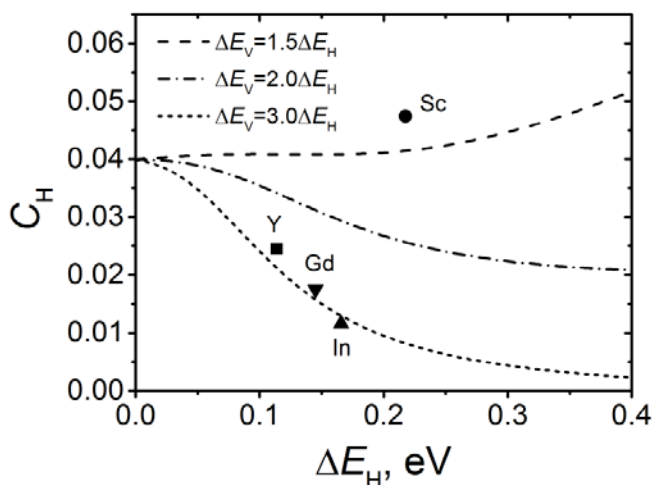


Рисунок 1. Зависимости концентрации протонов от энергии связи для различных соотношений между ΔE_H и ΔE_V в $\text{BaZr}_{0.9}\text{R}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ во влажной атмосфере ($p_{\text{H}_2\text{O}}=2.3$ кПа, $T=1000$ К). Точки соответствуют значениям энергии связи протонов и вакансий, полученным методом DFT в работе [6].

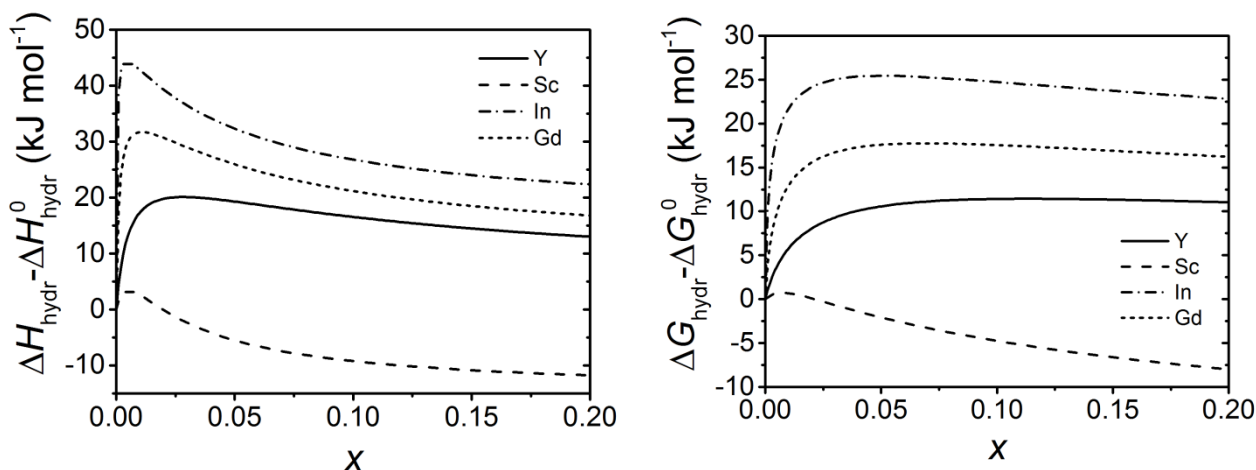


Рисунок 2. Зависимости $\Delta H_{\text{hydr}} - \Delta H_{\text{hydr}}^0$ и $\Delta G_{\text{hydr}} - \Delta G_{\text{hydr}}^0$ от концентрации допанта в $\text{BaZr}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{3-\delta}$ при значениях энергии связи, полученных в [6] с помощью расчетов из первых принципов ($\text{R}=\text{Y}, \text{Sc}, \text{In}, \text{Gd}$, $T=800$ К).

Работа частично поддерживалась исследовательской программой УрО РАН (проект 15-20-3-6) и Министерством образования и науки РФ (контракт № 14.Z50.31.0001).

Список литературы

1. Yamazaki Y., Blanc F., Okuyama Y., Buannic L., Lucio-Vega J.C., Grey C.P., Haile S.M. // Nature Materials 2013. V. 12. P. 647–651.
2. Uritsky M., Tsidilkovski V. // Physics of the Solid State 2014. V. 56. P. 2173–2180.

3. Takahashi H., Yashima I., Amezawa K., Eguchi K., Matsumoto H., Takamura H., Yamaguchi S. // Chem. Mater. 2017. V. 29. P. 1518–1526.
 4. Tsidilkovski V.I., Putilov L.P. // J. Solid State Electrochem. 2016. V. 20. P. 629–643.
 5. Putilov L.P., Tsidilkovski V.I. // J. Solid State Chem. 2017. V. 247. P. 147–155.
 6. Bjorheim T.S., Kotomin E., Maier J. // J. Mater. Chem. A 2015. V. 3. P. 7639–7648.
- Kreuer K.D., Adams S., Munch W., Fuchs A., Klock U., Maier J. // Solid State Ionics 2001. V. 145. P. 295.