

## BaFeO<sub>3-δ</sub> protonu migrācijas barjeru modelēšana

Andrejs Česnokovs<sup>1</sup>, Maksimiliāns Hodls<sup>2</sup>, Deniss Grjaznovs<sup>1</sup>, Rotrauta Merkle<sup>2</sup>, Jevgeņijs Kotomins<sup>1,2</sup>, Joahims Maiers<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts*

<sup>2</sup>*Maksa Planka Cietvielu pētījumu institūts, Štutgarte, Vācija*

Protonus vadītspējīgas keramikas raksturojas ar augstāku jonisko vadāmību salīdzinājumā ar jonu vadošiem oksīdiem, īpaši 300-600°C temperatūrās. Katodu materiālu optimizēšana pielietojumam protonu keramiskajās degšūnās (PCFC) ar jaukto protonu un elektronisko vadītspēju ir svarīga to veiktspējas uzlabošanai.

Šajā darbā mēs pielietojam PBE+U un HSE06 aprēķinus, lai analizētu migrācijas trajektorijas un barjeras BaFeO<sub>3-δ</sub> defektiem. Mēs secinām, ka protona pārnese notiek kā divu posmu process. Divi parametri, sākotnējās O···O un O–H distances vislabāk korelē ar aprēķinātām migrācijas enerģijām un ir vissvarīgākie struktūras parametri. Citas analizē iekļautās īpašības ir atomu lādiņi, magnētiskie momenti, Fe oksidēšanas pakāpe, elektroniskais stāvokļu blīvums un skābekļa *p*-joslas centrs, un kristālisko orbitāļu hamiltoniāna apdzīvotība.

BaFeO<sub>2.75</sub> protonu migrācijas barjeras pazeminās salīdzinājumā ar BaFeO<sub>3</sub>. Šāda saite starp protona pārnese barjeru un materiāla sastāvu un elektronisko struktūru ir redoks-aktīva materiāla iezīme. Tas, ka BaFeO<sub>3-δ</sub> protona pārnese barjera ir salīdzināma ar barjeru BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-x/2</sub>, norāda, ka BaFeO<sub>3-δ</sub> katodi spēj sasniegt protonu vadītspēju, kas ir nepieciešama labai PCFC veiktspējai.

## Atomistic insight into proton migration barriers in BaFeO<sub>3-δ</sub>

Andrejs Česnokovs<sup>1</sup>, Maximilian F. Hoedl<sup>2</sup>, Deniss Grjaznovs<sup>1</sup>, Rotraut Merkle<sup>2</sup>, Eugene A. Kotomin<sup>1,2</sup>, Joachim Maier<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Physics, University of Latvia*

<sup>2</sup>*Max Planck Institute for Solid State Research, Stuttgart, Germany*

Proton-conducting ceramics offer higher ionic conductivities compared to oxide ion conductors, in particular at 300-600°C. Optimizing cathode materials for protonic ceramic fuel cells (PCFC) with mixed protonic and electronic conductivity is crucial for their performance.

Here, we employ PBE+U and HSE06 calculations to analyse migration trajectories and barriers in BaFeO<sub>3-δ</sub>. We find that the proton transfer occurs as a two step- process. Two parameters, namely the initial O···O and O–H distances, correlate the most with calculated migration barriers, and are suggested as key structural parameters. Other properties used in our analysis include atomic charges and magnetic moments, Fe oxidation state, electronic density of states and associated oxygen *p*-band centres, and crystal orbital hamiltonian population.

Proton migration barriers decrease for BaFeO<sub>2.75</sub> in comparison to BaFeO<sub>3</sub>. Such coupling of proton transfer barrier with material and electronic structure is a feature specific to redox-active materials. The fact that proton migration barriers in BaFeO<sub>3-δ</sub> are comparable to those of BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-x/2</sub> indicates that BaFeO<sub>3-δ</sub> cathodes may achieve protonic conductivity required for good PCFC performance.

Financial support of the Latvian Council of Science (project no. lzp-2021/1-0203) is greatly acknowledged.