

Abstract

In this work, the relationships between chemical composition, crystal structure, and electrical transport properties in two distinct perovskite systems: $\text{BaCe}_{0.6}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.2-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ compounds with mixed-valence metal substituents (BCZYM, where $\text{M} = \text{Tb}, \text{Pr}, \text{Fe}$) and the $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ series (SFC, where $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$); were investigated. The BCZYM materials demonstrate significant oxygen-ionic conductivity with high concentrations of mobile oxygen vacancies, enabling the incorporation of a substantial number of protons in humidified atmospheres. Proton defects contribute considerably to the total electrical conductivity. The SFC materials exhibit mixed ionic-electronic conducting behaviour with a predominant concentration of electronic charge carriers. In both material groups, the electronic transport in air is characterised by a p-type conduction mechanism.

Solid-state reactive synthesis enabled the fabrication of perovskite materials exhibiting high symmetry across all compositions. The addition of nickel oxide was confirmed to be crucial for achieving phase purity and densification of samples.

The defect chemistry analysis via iodometric titration and thermogravimetric analysis revealed that oxygen-vacancy concentrations systematically decreased with iron content in $\text{BaCe}_{0.6}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ compositions. $\text{BaCe}_{0.6}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{Tb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ exhibited the highest vacancy concentration within the $\text{BaCe}_{0.6}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ group. Proton incorporation in BCZYM materials at 300 °C proceeded predominantly via hydration reaction, with proton concentrations strongly depending on the oxygen nonstoichiometry. The dependencies of proton uptake efficiency on average cation electronegativity and A-B site electronegativity differences were confirmed.

Electrical transport measurements established thermally activated conduction behaviour across all compositions. Water vapour enhanced total electrical conductivity in all BCZYM samples through proton incorporation, with terbium substitution leading to the highest total electrical conductivity and the lowest activation energies for conduction in dry and wet air.

Electrical conductivity relaxation experiments revealed both single-fold and two-fold stoichiometry relaxation kinetics during hydration/dehydration processes in BCZYM materials. Hydration kinetics proceeded more rapidly with reduced activation energies compared to dehydration. In the case of oxidation/reduction processes, water vapour influenced oxygen incorporation and reduced the associated activation energies. In the case of reduction, these effects were composition-dependent.

The evaluation of ionic carriers' mobilities demonstrated that iron incorporation systematically reduced oxygen-vacancy mobility in BCZYM, while the lanthanide substitutions enhanced it. $\text{BaCe}_{0.6}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{Tb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{BaCe}_{0.6}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ achieved the highest proton mobilities, exceeding the mobility in the $\text{BaCe}_{0.6}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ reference composition.

In the case of the SFC group, X-ray absorption spectroscopy studies revealed distinct oxidation state behaviours with varying cobalt content, with iron maintaining relatively stable 3.2+ oxidation state and cobalt exhibiting oxidation state of 2.9–3.0+. Cobalt acted as an oxygen vacancy stabilising centre, controlling the covalency of the transition metal-oxygen bond. Iron coordination environments varied between octahedral and lower-coordination geometries.

The SFC series also demonstrated p-type conduction via small-polaron hopping, achieving maximum conductivity of 177 S/cm for $\text{SrFe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ at approximately 500 °C. Thermoelectric measurements confirmed that the variations in electron-hole mobility, rather than carrier concentration changes, primarily governed the observed conductivity trends.

The influence of water on transport properties of $\text{SrFe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ was also investigated. The presence of water vapour led to reduced chemical surface exchange coefficients for both oxidation and reduction processes, limiting the surface reactions involving oxygen. Conversely, chemical diffusion coefficients for oxidation increased in wet conditions, indicating enhanced bulk oxygen transport. The total electrical conductivity measured in wet air remained lower across the entire temperature range, which was attributed primarily to a decreased mobility of electron holes. Below 650 °C, electron-hole concentrations were slightly higher in wet air. The reduced electron-hole mobilities in water vapour suggest possible structural distortions due to proton defect presence, which may also contribute to the observed enhanced chemical diffusion of oxygen in the bulk material.

The research presented in this dissertation was supported by the National Science Centre Poland under the PRELUDIUM project entitled “Influence of crystal structure on thermodynamics of proton transport in perovskite materials” (grant number 2021/41/N/ST5/03437).

Streszczenie

W niniejszej rozprawie zbadano zależności pomiędzy składem chemicznym, strukturą krystaliczną i właściwościami transportu elektrycznego w dwóch grupach materiałów perowskitowych: związkach $\text{BaCe}_{0,6}\text{Zr}_{0,2}\text{Y}_{0,2-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ z podstawnikami metali o zmiennej wartościowości (BCZYM, gdzie $\text{M} = \text{Tb}, \text{Pr}, \text{Fe}$) oraz serii $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ (SFC, gdzie $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$). Materiały BCZYM charakteryzują się mieszanym przewodnictwem jonowo-elektronowym, przy znacznym udziale przewodnictwa jonów tlenu dzięki wysokiej koncentracji wakansów tlenowych. Posiadają one zdolność tworzenia defektów protonowych w atmosferach mokrych, przy czym protony wnoszą istotny wkład do całkowitej przewodności elektrycznej BCZYM. Materiały SFC również wykazują mieszane przewodnictwo jonowo-elektronowe, przy czym koncentracja nośników elektronowych jest w nich dominująca.

Synteza w stanie stałym umożliwiła otrzymanie materiałów perowskitowych o wysokiej symetrii dla wszystkich składów, a dodatek NiO okazał się istotny dla uzyskania czystości fazowej oraz zagęszczenia próbek.

Analiza chemii defektów wykazała systematyczny spadek koncentracji wakansów tlenowych wraz ze wzrostem zawartości żelaza w $\text{BaCe}_{0,6}\text{Zr}_{0,2}\text{Y}_{0,2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$. Najwyższą koncentrację wakansów w grupie $\text{BaCe}_{0,6}\text{Zr}_{0,2}\text{Y}_{0,1}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ zaobserwowano dla $\text{BaCe}_{0,6}\text{Zr}_{0,2}\text{Y}_{0,1}\text{Tb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$. Wprowadzenie protonów w 300 °C przebiegało głównie poprzez reakcję uwodnienia i silnie zależało od niestechiometrii tlenowej w związkach BCZYM. Zaobserwowano również zależność wydajności uwodnienia od średniej elektroujemności kationów i różnic elektroujemności pomiędzy kationami w pozycjach A i B sieci krystalicznej.

Badania właściwości elektrycznych wykazały aktywowany termicznie charakter przewodnictwa elektrycznego. Obecność pary wodnej zwiększała całkowitą przewodność elektryczną we wszystkich próbkach BCZYM, co wiązało się z wprowadzeniem protonów do struktury. Materiał podstawiany terbem wykazywał najwyższą całkowitą przewodność elektryczną i najniższe energie aktywacji w suchym i wilgotnym powietrzu spośród wszystkich badanych materiałów BCZYM.

Badania metodą relaksacji przewodnictwa elektrycznego potwierdziły występowanie zarówno jedno-, jak i dwustopniowej kinetyki relaksacji stechiometrii podczas procesów uwodnienia i odwodnienia, przy czym uwodnienie zachodziło szybciej i przy niższych energiach aktywacji. Obecność pary wodnej wpływała również na procesy utleniania/redukcji, ułatwiając wprowadzenie tlenu i obniżając energie aktywacji dla dyfuzji i wymiany powierzchniowej. Dla redukcji, efekty te były zależne od składu.

Analiza ruchliwości nośników jonowych wykazała, że Fe obniżało ruchliwość wakansów tlenowych w BCZYM, podczas gdy podstawienia lantanowców ją podwyższały. Składy

$\text{BaCe}_{0,6}\text{Zr}_{0,2}\text{Y}_{0,1}\text{Tb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ oraz $\text{BaCe}_{0,6}\text{Zr}_{0,2}\text{Y}_{0,1}\text{Pr}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ odznaczały się również najwyższą ruchliwością protonów, przewyższając ruchliwość protonów w materiale referencyjnym $\text{BaCe}_{0,6}\text{Zr}_{0,2}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$.

W przypadku grupy SFC, badania absorpcji promieniowania rentgenowskiego ujawniły różne zachowania stopni utlenienia: żelazo utrzymywało stabilny stopień utlenienia ok. 3.2+, natomiast kobalt przyjmował wartości 2.9–3.0+, pełniąc rolę centrum stabilizującego wakanse tlenowe i wpływając na kowalencyjność wiązań między metalem przejściowym a tlenem. Lokalna struktura wokół Fe zmieniała się pomiędzy geometrią oktaedryczną i niższymi koordynacjami, a udział wielościanów o obniżonej koordynacji rósł wraz z zawartością Co i lokalizował się głównie przy powierzchni materiałów.

Seria SFC również wykazywała przewodnictwo typu p poprzez mechanizm hoppingu małych polaronów, osiągając maksymalną przewodność 177 S/cm dla $\text{SrFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$ w ok. 500 °C. Pomiary termoelektryczne potwierdziły, że obserwowane trendy przewodnictwa wynikają głównie ze zmian ruchliwości dziur elektronowych, a nie zmian koncentracji nośników.

Zbadano również wpływ wody na właściwości transportowe $\text{SrFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$. Obecność pary wodnej prowadziła do obniżenia współczynników wymiany powierzchniowej tlenu zarówno dla procesów utleniania, jak i redukcji, ograniczając kinetykę reakcji powierzchniowych. Jednocześnie współczynniki dyfuzji chemicznej dla utleniania wzrosły w mokrej atmosferze, co wskazuje na poprawę transportu tlenu w objętości materiału. Całkowita przewodność elektryczna w atmosferze wilgotnej była jednak niższa w całym zakresie badanych temperatur, głównie z powodu zmniejszonej ruchliwości dziur elektronowych. Poniżej 650 °C koncentracja dziur elektronowych była nieco wyższa, co sugeruje, że obecność protonów mogła powodować lokalne deformacje strukturalne, wspomagające dyfuzję tlenu w objętości.

Badania prezentowane w niniejszej pracy zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu PRELUDIUM pt. „Wpływ struktury krystalicznej na termodynamikę transportu protonowego w materiałach perowskitowych” (nr grantu 2021/41/N/ST5/03437).