

PEROVSKİT YAPILI SERAMİKLERİN NEM ORTAMINDA PROTON İLETKENLİĞİ MEKANİZMALARININ İNCELENMESİ

Burcu ERTUĞ

Metalurji Yüksek Mühendisi

ÖZET

Seramik oksitlerden bazıları, iyi proton iletkenliğine sahip elektrolitlerdir ve diğer bazı malzemelerden daha düşük sıcaklıklarda çalışmaktadırlar. Yaygın olarak kullanılan seramik esaslı proton iletkenlerin bir kısmı, ABO_3 perovskit yapısına sahip karışık metal oksitlerdir. Proton iletkenliğine sahip perovskitler, yakıt hücreleri için elektrolit malzeme, buhar elektrolizörü, hidrojen ve nem algılayıcı olarak kullanılmaya elverişli yapılardır. Proton iletkenliğine sahip perovskitler üzerine literatürde mevcut çalışmaların çoğu toprak alkali seratlari ve zirkonatları üzerine yoğunlaşmıştır. Toprak alkali titanatları üzerine çok az sayıda çalışma mevcuttur ve özellikle $BaTiO_3$ sisteminde proton iletkenliği üzerinde deneysel veri mevcut değildir. Kübik $BaTiO_3$ sistemlerinde proton transferine ait aktivasyon enerjisi çalışmaları neticesinde $BaTiO_3$ 'da yüksek proton hareketliliği mevcut olduğu ileri sürülmüştür. Literatürde dop edilmiş $BaTiO_3$ 'ün proton iletkenliği özellikleri de incelenmiştir.

Anahtar kelimeler

Baryum titanat, nem, proton iletkenliği, perovskit.

AN INVESTIGATION OF PROTON CONDUCTIVITY MECHANISMS IN PEROVSKITE CERAMICS UNDER HUMID ENVIRONMENT

ABSTRACT

Some of the oxide ceramics are electrolytes which exhibit high proton conductivity and they work at lower temperatures than some other materials. Some of the

proton conductors, which are widely used, are mixed metal oxides with ABO_3 perovskite structure. Proton conducting perovskites are adequate structures as electrolytes for fuel cells, vapour electrolyzers, hydrogen and humidity sensors. Most of the previous studies on proton conductivity of perovskites are focused on alkaline earth cerates and zirconates. There is limited work on alkaline earth titanates and study on proton conductivity of $BaTiO_3$ is not present. As a result of the activation energy studies of proton transfer in cubic $BaTiO_3$, it was suggested that there is high proton conductivity in $BaTiO_3$. Besides there are studies on the proton conductivity of doped $BaTiO_3$.

Key words

Barium titanate, humidity, proton conductivity, perovskite.

1. PEROVSKİT YAPILARINA GİRİŞ

Perovskit minerali, 1839 yılında Ural Dağlarında bulunan örneklerde Gustav Rose tarafından keşfedilmiştir ve bu minerale, Rus mineralojist Kont Lev Aleksevich von Perovski'nin adı verilmiştir. Bulunan orijinal bileşik, kalsiyum titanyum oksittir ($CaTiO_3$). Bu isim, daha sonra ABO_3 genel formülüne sahip benzer yapıda oksit gruplarının genel adı haline gelmiştir. Bazı hallerde benzer yapıda olup oksit olmayan yapılara da perovskit adı verilmektedir. Diğer oksit sınıflarına nisbeten perovskit bileşikleri, çok farklı çeşitte elementin kombinasyonu ile üretilebilmektedir. Bunun nedeni, perovskit yapısının hem büyük (A konumu) hem de küçük (B konumu) katyonları yapıya alabilmesi, ideal kübik yapının distorsiyonu ile, farklı büyüklükte katyonların yapıya girişine izin verecek yapı esnekliğinin sağlanabilmesi ve yapının boşluk oluşumu ve atomik boyutta diğer yapısal motiflerin oluşmasına elverişli olmasıdır. ABO_3 perovskit yapısında A konumu, M^+ (Na, K vb.), M^{+2} (Ca, Sr, Ba vb.) ve M^{+3} (La, Fe vb.) ve B konumu ise M^{+5} (Nb, W vb.), M^{+4} (Ce, Ti vb.) veya M^{+3} (Mn, Fe vb.) katyonları tarafından doldurulabilmektedir.

Sonuçta meydana gelen malzemeler, yalıtkan (çoğu perovskitin elektriksel direncinin yüksek olması nedeniyle), yarı iletken, süperiletken ve iyonik iletken olabilmektedir. Perovskitler, seramiklerde, refrakterlerde, elektronik sanayiinde veya nükleer atıkların depolanmasında uygulama alanı bulabilmektedirler [1,2].

* 161. Sayıda bildiri başlığı yanlış yazılmıştır, yazarından ve sizlerden bundan dolayı özür dileriz.

2. PROTON İLETKENLİĞİ

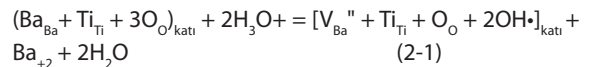
İletkenlik mekanizmaları arasında ilk çalışılan, metallerin ve yarı iletkenlerin elektronik iletkenlikleri olmuştur. Daha sonra, oksit iyonu, florür iyonu, gümüş, bakır, lityum, sodyum ve potasyum iyonu iletkenlikleri yaygın olarak incelenmiştir ve endüstriyel uygulamalarda da kullanılmıştır. Diğer iyon türlerine göre proton, iyon büyüklüğünün küçük olması ve elektron kabuğuna sahip olmadan çıplak bir iyon halinde bulunması nedeniyle farklılık göstermektedir. Proton, bağ yaptığı herhangi bir anyonun etrafında bulunan elektron kabuğu içinde bulunmaktadır. Oksitlerde oksijen iyonu yarıçapı, 1,4 Å ve O-H bağı uzunluğu ise, sadece 0,9 Å'dur. Protonun oldukça küçük olması, bir kristalografik konumdan diğerine tek başına sıçrama yapması ihtimalini azaltmaktadır. Ayrıca, proton ve etrafındaki elektron bulutu arasındaki kuvvetli etkileşim nedeniyle, proton tek başına yapıda bulunamamakta veya proton taşınımı tek başına gerçekleşmemektedir. Katı içerisinde taşınım hareketine genellikle moleküler difüzyon veya fononlar eşlik etmektedir. Hidrojen hataları, üretim, karakterizasyon veya kullanım sırasında su buharının veya hidrojen içeren diğer gazları içeren ortamlarda oksit yapılarında çözünmektedir. Ancak oksitlerde hidrojen hatalarının varlığı, ilk kez 1950'li yılların ortalarında ZnO yapısında incelenmiştir. On yıl sonra Stotz ve Wagner, oksitlerde hidrojen hatalarının mevcut hallerini incelemiş ve oksit yapısında hidrojenin iyonlaşarak ara yer konumlarında pozitif etkin yüke sahip protonları oluşturduğunu ve böylece elektriksel iletkenliğe katkıda bulunduğunu ortaya çıkarmışlardır. Ancak bu konudaki sistematik çalışmalar, 1960 ve 1970'li yıllar boyunca eksik kalmıştır [3,4].

1980 yılında Takashi ve Iwahara, Yb-dop edilmiş SrCeO₃ ve diğer bazı perovskitlerin, yüksek sıcaklıklarda ve su buharı veya hidrojen içeren atmosferlerde proton iletkenliği gösterdiğini söz konusu malzemelerde protonların hata kimyasını açıklamış ve bu malzemelerin, yakıt hücreleri, buhar elektrolizi, hidrojen pompaları, nemlendiriciler, hidrokarbonların hidrojenlendirme ve hidrojen giderme işlemleri ve sensörler gibi potansiyel kullanım alanları olduğunu göstermişlerdir. Aynı araştırmacılar, daha sonra In-dop edilmiş CaZrO₃'i proton iletkeni elektrolit olarak kullanarak ergimiş metaller için ticari bir hidrojen sensörü geliştirmişlerdir. 1980'lerin başlarında başlatılan paralel çalışmalar, 1000°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda konsantrasyonlarda proton içeren Y₂O₃ ve nadir toprak seskoksitleri üzerine yoğunlaşmıştır. Proton ve yapısına girdikleri malzemelerdeki etkileri,

çok sayıda ikili ve daha fazla sayıda oksitlerden oluşan yapılarda incelenmiştir ve yapısında hiçbir şekilde proton içermeyen çok az sayıda oksit mevcuttur. Proton, oksitlerde normal kafes konumlarında veya arayer konumlarında bulunmamaktadır. Ancak, hidroksil hatası oluşturacak şekilde oksijen iyonunun elektron bulutu içerisine yerleşmiş olarak bulunmaktadır. Seramik esaslı proton iletkenleri, gaz ayrıştırma membranları, doğal gaz reaktörleri, enerji çevrimleri ve hidrojen esaslı enerji teknolojisi alanlarında kullanılabilirler. Ayrıca minerallerde proton konsantrasyonu ve taşınımı da yer kabuğundaki jeokimyasal proseslerde büyük önem taşımaktadır [5,6].

2.1 Proton Girişi Mekanizması

Proton hatalarının oluşumunda hakim mekanizma suyun ayrışarak yapıya alınması şeklinde gerçekleştiğinden proton hatalarının konsantrasyonu, termogravimetrik analiz (TGA) ile belirlenebilmektedir. Burada sıcaklık, T ve su buharının kısmi basıncı, p_{H_2O} deneysel parametrelerdir. Belirli bir sıcaklıkta farklı p_{H_2O} değerleri için hidrasyon (hydration reaction) reaksiyonunun o sıcaklıktaki denge sabiti, K belirlenebilmektedir. Su buharının kısmi basıncı sabit tutularak sıcaklığa bağlı ağırlık değişimi kaydedilmek suretiyle azalan sıcaklıkla hidrasyon (veya artan sıcaklıkla dehidrasyon) reaksiyonu gözlenebilmektedir. Katkılı bir perovskit, nem ortamına maruz bırakıldığında oksijen boşluklarının yerini hidroksil grupları almaktadır. Böylece protonların perovskit yapıya girişi sağlanmaktadır. Hata kimyası reaksiyonu aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir: [7].



Belirli bir sisteme bir sıcaklıkta proton girişinin derecesini belirleyen, suyun yapıya giriş entalpisi (çözünme entalpisi) aşağıdaki şekilde hesaplanmaktadır [54,55]:

$$E_{H_2O} = 2E_{OH} - E(V_{O^{**}}) + E_{PT} \quad (2-2)$$

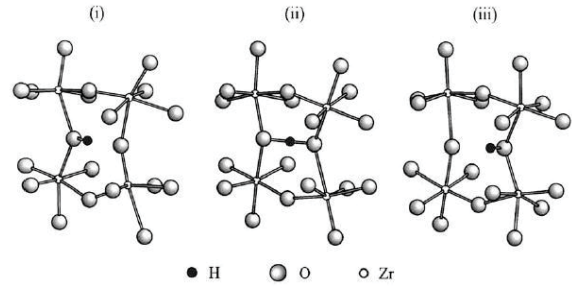
Burada, EOH oksijen iyonunun hidroksil grubu ile yer değiştirmesi için gerekli enerji, $E(V_{O^{**}})$ oksijen boşluğu oluşturmak için gereken enerji ve EPT gaz fazında proton taşınımı reaksiyonuna ($O^{2-} + H_2O = 2OH$) ait enerjidir. E_{OH} değerinin değişmesi, OH bağının kuvvetinde meydana gelen bir değişimi yansıtabilmektedir. Bu durum, katkılama ile proton hatalarının enerji açısından kararlı hale geldiğini göstermektedir. Bunun anlamı, artan katkı miktarı ile oksit kafesin baziklik derecesinin artmış

olmasıdır. Çözünme entalpisi, E_{H_2O} , farklı oksit sistemleri ve dopant miktarları için farklılık göstermektedir. Çözünme entalpisinin dopant miktarı ile değişmesi, katkılama ile proton hatalarının enerji açısından kararlı hale geldiğini göstermektedir. E_{H_2O} değerinin negatif olması, yük taşıyıcı olarak, düşük sıcaklıklarda protonların ve yüksek sıcaklıklarda ise oksijen boşluklarının etkin olduğunu göstermektedir. Kübik yapıli perovskitlerde tüm oksijen konumları aynıdır. $Y:BaCeO_3$ yapısı için az miktarda ortorombik distorsiyon mevcuttur. Ancak $Y:SrZrO_3$ ve $Y:SrCeO_3$ yapılarının ideal perovskit yapısından sapma miktarları oldukça fazladır. Genel olarak, latiste farklı oksijen konumlarının varlığının, suyun perovskit yapıya girişini zorlaştırdığı gözlenmiştir. Kübik perovskitlerde hidrasyon reaksiyonu oldukça belirgin olmasına karşın bu kuralın dışındadır. Kübik yapıli titanatlarda perovskit yapıya suyun girişi, diğer bileşiklere göre sınırlıdır. Hidrasyon reaksiyonuna ait termodinamik veriler, bu gözlemi doğrulamaktadır. Perovskit yapıli oksitler için hidrasyon entalpisi, titanatlar, niobatlar, zirkonatlar, stanatlar ve seratlar şeklindeki sıra ile daha negatif değerlere doğru gitmektedir. Bu durum, bazikliğin önemli bir parametre olduğunu göstermektedir [8].

2.2 PROTON TAŞINIMI (İLETKENLİĞİ) MEKANİZMALARI

Proton taşınımına ait mekanizmalar, farklı araştırmacılar tarafından incelenmiştir. Buna göre, iki temel taşınım mekanizması belirlenmiştir: taşıt mekanizması ve Grotthuss mekanizması. Taşıt mekanizmasına göre proton, H_3O^+ gibi bir taşıt ile birlikte difüzyona uğramaktadır. Gözlenen iletkenliğin hızı, taşıt difüzyonunun hızı, Γ_D 'dir. Bu mekanizma, genellikle zayıf bağlı küçük moleküllerde gözlenmektedir. Bu moleküller, Nafion, HCl ve $Sb_2O_3 \cdot nH_2O$ gibi asidik hidrate yapılarıdır. Nemin, seramik veya poroz malzemelerde iletkenlik üzerine etkisi, büyük ölçüde ortamdaki su buharını algılamak üzere güvenilirliği yüksek sensörlerin geliştirilmesi amacıyla incelenmiştir. Bu amaçla üretilen nem sensörleri, meteoroloji, tıp veya tarım ve kağıt, otomotiv, tekstil, elektrik ve elektronik kontrol ve ev uygulamaları gibi çeşitli sanayilerde kullanım alanı bulabilmektedir. Nem algılayıcı sistemlerde yapısal ve kimyasal kararlılık, istenilen en temel özelliktir. Seramik esaslı nem sensörleri, genellikle polimerlere göre daha iyi sonuçlar vermekte ve sensör tepkileri daha tekrarlanabilir özellikte olmaktadır. Seramik esaslı ve poroz yapıli malzemelerde su ile ilişkili iletkenliğin, büyük ölçüde yüzey mekanizması şeklinde gerçekleştiği bilinmektedir. Bu tür sistemlerde neme bağlı iletkenlik, poroz oksidi ve atmosferi ayıran geniş

yüzey üzerinde adsorbe olmuş su molekülleri içerisinde proton taşınımından kaynaklanmaktadır. Temel taşınım mekanizması ise, Grotthuss zincir reaksiyonu olarak bilinmektedir. Düşük nem içeriklerinde, yüzeyde mevcut hata konumları, bölgesel olarak yük yoğunlaşması ve yüksek elektrostatik alan meydana getirmekte ve su moleküllerinin kimyasal adsorbsiyonuna elverişli konumlar oluşturmaktadır. Söz konusu aktif konumlar, suyun ayrışmasını teşvik ederek sıçrama şeklinde gerçekleşen taşınım mekanizması için yük taşıyıcısı olan protonları meydana getirmektedirler. Adsorbsiyon gerçekleştikten sonra, bu moleküllerin miktarı, nem miktarının daha fazla artması ile değişmemektedir. Daha sonra eklenen su molekülleri, fiziksel adsorbsiyon meydana getirmektedir. Yük taşınımı, H_3O^+ iyonunun, komşu su molekülüne proton vermesi ve protonu kabul eden su molekülünün diğer bir protonu serbest bırakması şeklinde gerçekleşmektedir (Grotthuss zinciri). Nem içeriği arttıkça, sıvı halde bulunan su porlar içerisinde yoğunlaşmakta ve adsorbe olmuş tabakalarda proton taşınımının yanısıra elektrolitik iletkenlik de gerçekleşmektedir. Grotthuss mekanizmasında ise proton difüzyonu, moleküler yönlenme veya protonun yer değiştirmesi (proton sıçraması) şeklinde gerçekleşmektedir. Bu durumda ilgili hızlar, proton taşınımı, $\Gamma_{\text{taşınım}}$ ve moleküler yönlenme, $\Gamma_{\text{yönlenme}}$ hızlarıdır. $\Gamma_{\text{taşınım}}$, çoğu proton iletkeninde hızı belirleyen adımdır. Bu mekanizma, buz, $CsHSO_4$ gibi katı asidik tuzlar ve $BaCeO_3$ ve $BaZrO_3$ gibi perovskitlerde gözlenmektedir. Bu mekanizmaya ait şema, Şekil 2.1'de verilmiştir [9-11].



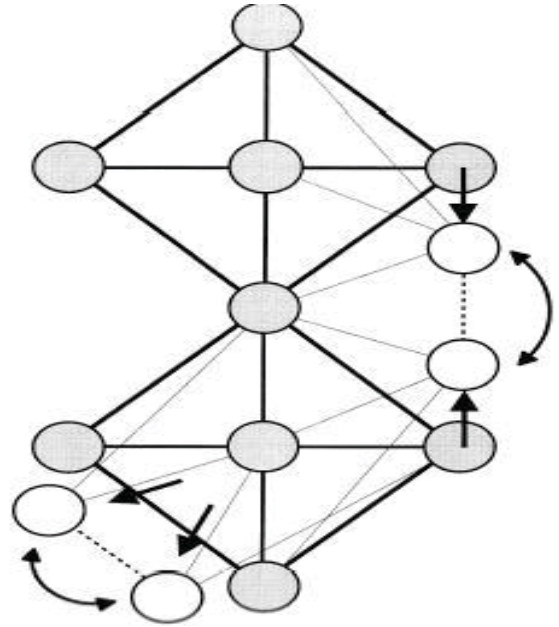
Şekil 2.1.: Ortorombik perovskit kristalde proton sıçraması [11].

Proton iletkenliği gösteren perovskitlerde Grotthuss mekanizması ile proton taşınım prosesinin temel prensipleri, protonun rotasyonel difüzyonu ve komşu oksijen iyonuna proton taşınımıdır. O-H grubu içerisinde protonun rotasyonel hareketi hızlıdır. Bu nedenle, taşınım prosesinden önce protonun gideceği oksijen iyonuna doğru yeniden yönlenmesine izin vermektedir. Taşınım prosesi iki hal ile tanımlanmaktadır. Temel halde proton belirli bir oksijen iyonuna bağlıdır ve uyarılmış

halde ise, proton iki komşu oksijen ionu arasında eşit mesafededir. Proton hatalarının hareketliliğinin genel olarak, komşu oksijen iyonları arasında proton transferi ve oksijen konumundaki hidroksit iyonunun yönlendirilmesi aşamalarından oluştuğu düşünülmektedir. Yönlendirme aşamasının proton hatasının hızlı rotasyonel difüzyonu sonucu gerçekleştiği ortaya konmuştur. Bu durum, proton transferinin hızı belirleyen adım olduğunu göstermektedir. Grothuss türündeki bu tip mekanizmalarda, sadece proton hareketlidir ve oksijen ise, protonun kristalografik konumuna yakın bulunmaktadır. Ancak en yakın komşu oksijen iyonları arasındaki mesafe ve protonun oksijenin valans elektron yoğunluğu içerisinde bulunması nedeniyle, oksitlerde proton transferi, aynı zamanda bölgesel oksijen dinamikleri ile ilişkilendirilmektedir. Buna karşın, Colombari ve Filleaux serbest protonların varlığını ileri sürmüştürler. Proton transferine ait ilk modelleme çalışmalarında, proton transferinin, termal olarak aktive edilmiş OH-O sıkışması ile teşvik edildiği düşünülmektedir. Ancak bu modele göre bulunan proton difüzyonuna ait aktivasyon entalpisi değerleri, bazı bileşikler için uygun bazıları için ise değildir. Ayrıca düşük latis sabitine sahip perovskitlerde aktivasyon entalpisinin düşük olduğu görüşü, deneysel olarak doğrulanmış değildir. Hızı belirleyen adım ve hidrojen bağının etkisi de tartışma konusudur [12-14].

LaAlO₃, BaZrO₃, BaCeO₃ ve CaZrO₃ vb yapılar üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda, protonun bölgesel olarak kafesi yumuşatarak geçici hidrojen bağının oluşumuna ve komşu oksijen iyonları arasında proton taşınımına olanak sağladığı belirlenmiştir. Çoğu perovskit için temel ve uyarılmış haller arasındaki enerji farkı 0,2 eV'dan az olup proton iletkenlerinin gözlenen aktivasyon enerjisi, 0,4-0,7 eV değerlerinden çok daha küçüktür. Ancak komşu oksijen iyonlarının uyarılmış hale geçmesi için gerekli enerji değerinin, aktivasyon enerjisi ile aynı olduğu belirlenmiştir. Bu durum, temel ve uyarılmış haller arasında bir ara hal mevcut olduğunu göstermektedir. Bu gevşeme adımı, proton iletkenliğine ait aktivasyon enerjisine önemli bir katkıda bulunmaktadır. Önceki modellerin aksine, BaCeO₃ üzerinde yapılan yeni araştırmalar sonucunda, OH-O mesafesinin az olduğu durumlarda bile proton transferinin gerçekleşme olasılığının çok düşük olduğu belirlenmiştir. Bunun nedeni, OH'ın yanlış yönlendirilmiş olmasıdır. Yönlendirilmenin yanı sıra, OH, geçici fakat önemli ölçüde yönlendirilmiş hidrojen bağları oluşturarak OH-O mesafesini azaltmaktadır. Proton difüzyonunun termodinamiğine ait bazı önemli noktalar, aşağıda belirtilmiştir: Kuvvetli hidrojen bağlarına karşın proton hatalarının rotasyonel difüzyonuna ait aktivasyon enerjisi (BaCeO₃ için 65meV) düşük olabilmektedir.

H⁺-Ce⁴⁺ arasındaki kuvvetli itme nedeniyle, proton oktahedral köşegeni dışında bir OH yönlendirilmesi tercih etmektedir. Bu nedenle hidrojen bağları doğrusal değildir ve yapıyı doğrusal hale getirmek için gereken ilave enerji, proton transferini teşvik etmektedir. Buna bağlı olarak, SrTiO₃ ve CaTiO₃ gibi düşük latis sabitine sahip perovskitlerde difüzyon yolu değişmektedir. Şekil 2.2'de görüldüğü üzere, H⁺-Ti⁴⁺ arasındaki itme nedeniyle, komşu oktahedra arasında oluşan doğrusal hidrojen bağı oluşamamakta ve proton transferi, oktahedra içi mekanizması yerine oktahedra arasında gerçekleşmektedir. BaZrO₃ gibi büyük latis sabitine sahip perovskitlerde gerçekleşen oktahedra içi proton transferinin aktivasyon entalpisine, büyük ölçüde B-O bağlarının uzaması katkıda bulunurken, SrTiO₃ ve CaTiO₃ gibi düşük latis sabitine sahip perovskitlerde, komşu oktahedra oksijenleri arasındaki mesafe dalgalanmaları hız üzerinde etkili olmaktadır. Proton hataları, sekiz adet komşu oksijen atomu ile geçici hidrojen bağı kurabileceğinden, geçiş halinde OH yönlendirilmesi ve OH-O mesafesi uyumlu olmalıdır [14,15].



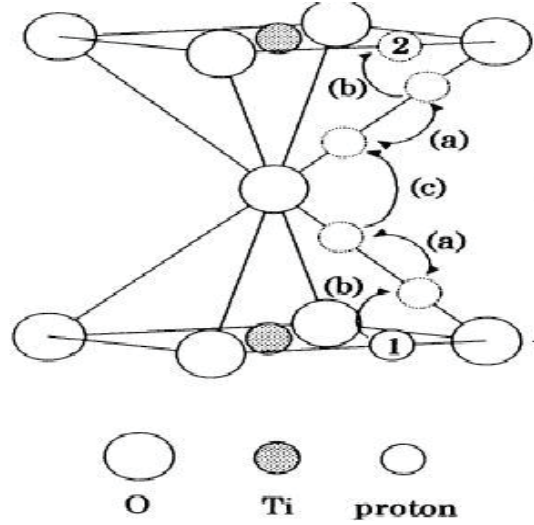
Şekil 2.2.: Oktahedra içi ve oktahedra arası proton taşınımının şematik gösterimi [15].

Sc dop edilmiş BaTiO₃ dışında tüm kübik perovskitlerde proton hareketlilikleri aynı mertebede olup sadece aktivasyon entalpileri biraz değişmektedir. Simetri azalmasının etkisi göz önüne alındığında, Y:BaCeO₃ ve Y:SrCeO₃ üzerinde yapılan çalışmalarda, kübik yapıdan önemli ölçüde sapma gösteren çoğunlukla ortorombik yapıli perovskitlerde proton hatalarının hareketliliğinde

büyük ölçüde azalma gözlenmiştir. Y:SrCeO₃ yapısında gözlenen büyük ortorombik distorsiyonun latis oksijeninin yerleşimi üzerinde önemli etkisi bulunmaktadır. Kübik oksijen konumu, 1/3 ve 2/3 şeklinde olasılıklara sahip iki konum haline gelmiştir. Farklı konumlarda bulunan oksijenlerin, katyonlar ile kimyasal etkileşimleri farklı olduğundan, elektron yoğunlukları (baziliklik derecesi) ve dolayısıyla protonla bağlanma enerjileri farklı olmaktadır. Bağlanma enerjilerindeki bu farklılığın ve rotasyonel difüzyonun, proton hareketliliğinin aktivasyon enerjisini arttırdığı düşünülmektedir. Ayrıca farklı difüzyon yolları arasında yüksek enerji engelleri de mevcuttur. Proton hatalarının hareketliliği, akseptör (elektron alıcı) katkılandırma sonucu bölgesel bir simetri azalması ile de azalabilmektedir. Sonuç olarak, latiste herhangi bir simetri azalması, proton hatalarının konsantrasyonunu ve hareketliliğini düşürmektedir. Tüm oksitlerde dinamik hidrojen bağının latisin bölgesel olarak yumuşamasına ve dolayısıyla proton hareketliliğinde artmaya neden olduğu düşünülmektedir. Bu yumuşama, OH-O dalganmalarına izin vermenin yanısıra, kuvvetli hidrojen bağlarının kırılmasına da yardımcı olmaktadır. Bu durum, proton transferinin ve rotasyonel difüzyonun yüksek hızlarda gerçekleşmesini açıklamaktadır [15,16].

Sonuç olarak, kübik perovskitlerde proton hatalarının konsantrasyonu, yapıda mevcut veya oluşan oksijen boşluklarının konsantrasyonuna oldukça yakındır. Daha az negatif hidrasyon entalpisine sahip perovskitlerde proton hatalarının konsantrasyonu yüksek olabilmektedir. Proton hataları, en yakın sekiz veya daha az yakın olan dört adet oksijen ile kuvvetli dinamik hidrojen bağları oluşturmaktadır. Bu nedenle, karşılıklı oksijenler arasındaki mesafe geçici olarak azalmakta ve bölgesel olarak proton ortamı yumuşamaktadır. Katı ve sıvı hal arasında yüksek proton hareketliliği bu ortamda teşvik edilmektedir. Bölgesel kafes yumuşaması ile hızlı proton taşınım yollarının oluşumu, BaZrO₃ gibi sert, kovalent, kararlı ve daha az bazik olan perovskitlerin dahi yüksek proton iletkenliği göstermesine neden olmaktadır. Proton girişi sonucu kübik yapının zorlanması, CaTiO₃ ve CaZrO₃ gibi Ca perovskitlerinde, ortorombik distorsiyona neden olmakta iken, BaTiO₃ ve BaZrO₃ gibi Ba perovskitlerinde distorsiyon gözlenmemektedir. Oksijen oktahedrasının bükülmesi ile kafesin yeniden düzenlenmesi sonucu oluşan bu distorsiyonun derecesi, Goldschmidt tolerans faktörü, t ile ilişkilidir. Tolerans faktörünün küçük olması (CaZrO₃ ve CaTiO₃ için 0,91 ve 0,97), büyük distorsiyona ve 1'e yakın veya 1'den büyük olması (BaZrO₃ ve BaTiO₃ için 1,00 ve 1,06), kübik yapıda düzenlenmeye neden olmaktadır. Ca perovskitlerinde gözlenen bu distorsiyonlar, farklı proton bağlanma konumlarına neden

olmakta ve oktahedra içi ve oktahedra arası proton transferi meydana gelmektedir. Ba perovskitlerinde ise, sadece oktahedra içi proton transferi gözlenmektedir. Buna göre, bağlanma konumları, kafes büyüklüğü ile değil, sadece tolerans faktörleri ile ilişkilidir [16,17].



Şekil 2.3.: Protona ait üç farklı türde sıçrama prosesi [18].

Kübik yapıli perovskit sistemlerinde A ve B konumlarına kısmen farklı atomların yerleştirilmesi ile yük taşıyıcılar oluşturulmaktadır. Katkısız BaTiO₃'ün oda sıcaklığında yalıtkan özellik gösterdiği bilinmektedir. Ancak yük taşıyıcılar ile katkılama sonucunda kolaylıkla elektriksel iletkenlik gösterebilmektedir. Kübik perovskit yapıları, tek boyutlu O-H...O bağlarından oluşmuş üç boyutlu oksijen şebekelerinden meydana gelmektedir. Proton hareketleri, bu üç boyutlu oktahedra içi içerisinde gerçekleşmektedir. Perovskit kafeste proton difüzyon hareketleri, optimum bazı yollar izlemektedir. Şekil 2.3, 1 ve 2 ile numaralandırılan iki proton konumu arasında gerçekleşen en basit sıçrama hareketini göstermektedir. Söz konusu basit hareket, (a), (b) ve (c) olarak adlandırılan üç farklı türde sıçrama prosesini içermektedir. Farklı türde proton sıçramaları, oktahedra arası (inter-oktahedron) ve oktahedra içi (intra-oktahedron) proton sıçramaları olarak sınıflandırılmaktadır. (a), oktahedra içi türünde bir sıçrama iken, (b) ve (c), oktahedra arası sıçramalardır. O atomu etrafında proton rotasyonu, (b) ve (c) türünde sıçramalar için kolaylıkla gerçekleşmektedir. Buna bağlı olarak proton sıçramalarına ait aktivasyon enerjisi değerleri, söz konusu iki sıçrama türü için diğer türe göre nispeten düşüktür. Oksijen oktahedra şebekelerinde gerçekleşen bu proton sıçrama hareketleri, perovskit yapılarının düşük yük taşıyıcı konsantrasyonlarında yüksek elektriksel iletkenlik göstermelerini sağlamaktadır [18].

Bir oksidin proton iletkenliği gösterebilmesi için,

- (i) yapısal olarak veya katkılama yardımıyla oksijence fakir bir kafese sahip olması,
- (ii) ortalama buhar basınçlarında (<1 atm) yapıya suyun girişine olanak tanınması,
- (iii) yapıda oluşan protonların hızlı taşınımına izin verebilmesi,

koşullarının gerçekleşmesi gerekmektedir. İkinci koşul, termodinamik koşul olup oksit içerisinde suyun çözünmesine ait, entropi ve entalpi terimlerini içeren, serbest enerji değeri ile ilişkilidir. Norby'e göre entropi değişimi sabit olup su buharının yoğunlaşarak katı hale gelmesi ile meydana gelen entropi azalmasına karşılık gelmektedir ve entalpi ise, okside bağlıdır. Norby ve Larring, su buharının yapıya girişine ait reaksiyonun entalpi değerini, oksijen atomlarının hacimsel paketlenme yoğunluğu ile ilişkilendirmişlerdir. ΔH değeri, perovskitler için, $BaCeO_3$ gibi gevşek paketlenmiş sistemler için -170 kJ/mol'den, $SrTiO_3$ gibi sıkı paketlenmiş için -50 kJ/mol'e kadar değişmektedir. Paketlenme yoğunluğuna bağlı olarak entalpi, mutlak değerce azalmaktadır. Ancak Kreuer'e göre, perovskitler için bileşiği oluşturan elementlerin baziklik değerleri gibi diğer faktörler de etkili olmaktadır. Bazikliğin belirlenmesinde kısmen hidrate olmuş oksidin ortalama elektronegativite değeri ölçü alınmaktadır. Elektronegativite ve ΔH değeri arasında güçlü ilişkiler olduğu ortaya çıkmıştır. Bazikliğin yüksek oluşu, düşük elektronegativiteye işaret etmektedir. Üçüncü koşul da oksitlerin paketlenme yoğunluğu ile ilişkilidir. Perovskitlerde proton taşınımını etkileyen faktörler ile ilgili yapılan ilk çalışmalarda, proton taşınımının, oksidin paketlenme yoğunluğunun yüksek olması durumunda hızlı gerçekleşeceği ileri sürülmüştür. Bunun nedeni, küçük mesafeli proton sıçramalarının taşınımını hızlandıracağı ihtimalidir. Ancak daha sonra proton iletkenliğinin, düşük paketlenme yoğunluğuna sahip sistemlerde daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durum, oksidin bağ enerjileri ile ilişkilidir. Cook ve Sammels, oksijen iyonu iletkenliğine ait aktivasyon enerjisi ve latis enerjisi ile belirlendiği üzere, metal-oksijen bağının ortalama bağ enerjisi arasında bir ilişki olduğunu ileri sürmüşlerdir. Latis enerjisi, bileşiğin perovskit kafesi oluşturan iyonların birleşimi ile oluşumu sırasında açığa çıkan enerji olarak tanımlanmıştır. Buna göre, mutlak değerce en düşük latis enerjisine sahip sistemler, en yüksek proton iletkenliği gösteren yapılar olarak tanımlanmaktadır. $BaTiO_3$ için latis enerjisi değeri, -15.51 MJ/mol'dur. Ancak bu kural, oldukça kararlı yapıda

olan $BaZrO_3$ 'da gözlenen yüksek proton iletkenliğini açıklayamamaktadır. Bu durum, proton hatası etrafında bölgesel kafes yumuşaması ile açıklanmaktadır. Sonuç olarak, proton hatalarının oluşumunun su buharının kısmi basıncı, sıcaklık ve perovskiti oluşturan oksitlerin bazikliğine ve proton hareketliliğinin ise, metal-oksijen bağ uzunluğuna ve bağ enerjisine bağlı olduğu belirlenmiştir [19,20].

3. GENEL SONUÇLAR

1. Bu çalışmada, perovskit yapıda çeşitli seramiklerin proton iletkenliği mekanizmaları incelenmiştir. Sc dop edilmiş $BaTiO_3$ dışında tüm kübik perovskitlerde proton hareketlilikleri aynı mertebededir. $Y:BaCeO_3$ yapısı için az miktarda, $Y:SrZrO_3$ ve $Y:SrCeO_3$ yapıları için fazla miktarda kübik kafesten distorsiyon mevcuttur ve bu durum, suyun kafese girişini zorlaştırmaktadır. Titanatlar, niobatlar, zirkonatlar, stanatlar ve seratlar sırasına göre (baziklik parametresi) suyun perovskit yapıya girişi kolaylaşmaktadır.
2. $BaCeO_3$ ve $BaZrO_3$ gibi perovskitlerde proton iletkenliği, Grotthuss mekanizması ile ve moleküler yönlenme veya protonun yer değiştirmesi (proton sıçraması) şeklinde gerçekleşmektedir.
3. $LaAlO_3$, $BaZrO_3$, $BaCeO_3$ ve $CaZrO_3$ vb yapılar üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda, protonun bölgesel olarak kafesi yumuşatarak geçici hidrojen bağının oluşumuna ve komşu oksijen iyonları arasında proton taşınımına olanak sağladığı belirlenmiştir. Bölgesel kafes yumuşaması ile hızlı proton taşınım yollarının oluşumu, $BaZrO_3$ gibi sert, kovalent, kararlı ve daha az bazik olan perovskitlerin dahi yüksek proton iletkenliği göstermesine neden olmaktadır.
4. $BaCeO_3$ üzerinde yapılan yeni araştırmalar, OH-O mesafesinin az olduğu durumlarda bile proton transferinin gerçekleşme olasılığının çok düşük olduğunu göstermiştir. Bunun nedeni, OH'in yanlış yönlendirilmiş olmasıdır. H^+-Ce^{+4} arasındaki kuvvetli itme nedeniyle $BaCeO_3$ için hidrojen bağlarının doğrusal olmaması, ilave enerji üretimine ve proton transferinin kolaylaşmasına neden olmaktadır.
5. $SrTiO_3$ ve $CaTiO_3$ gibi düşük latis sabitine sahip perovskitlerde H^+-Ti^{+4} arasındaki itme nedeniyle, komşu oktahedrarlar arasında oluşan doğrusal hidrojen bağı oluşmamakta ve proton transferi, oktahedra içi mekanizması yerine oktahedrarlar arasında gerçekleşmektedir. Komşu oktahedra

oksijenleri arasındaki mesafe dalgalanmaları, proton transfer hızını belirlemektedir. $BaZrO_3$ gibi büyük latis sabitine sahip perovskitlerde gerçekleşen oktahedra içi proton transferinin aktivasyon entalpisine, büyük ölçüde B-O bağlarının uzaması katkıda bulunmaktadır.

6. Yapıya proton girişi ile Ca perovskitlerinde gözlenen bu distorsiyonlar, farklı proton bağlanma konumlarına neden olmakta ve oktahedra içi ve oktahedralar arası proton transferi meydana gelmektedir. Ba perovskitlerinde ise, sadece oktahedra içi proton transferi gözlenmektedir.
7. Su buharının yapıya girişine ait reaksiyonun entalpi değeri, oksijen atomlarının hacimsel paketlenme yoğunluğu ile ilişkilidir. ΔH değeri, perovskitler için, $BaCeO_3$ gibi gevşek paketlenmiş sistemler için -170 kJ/mol'den, $SrTiO_3$ gibi sıkı paketlenmiş için -50 kJ/mol'e kadar değişmektedir.
8. Mutlak değerce en düşük latis enerjisine sahip sistemler, en yüksek proton iletkenliği gösteren yapılar olarak tanımlanmaktadır. Ancak bu kural, oldukça kararlı yapıda olan $BaZrO_3$ 'da gözlenen yüksek proton iletkenliğini açıklayamamaktadır. Bu durum, proton hatası etrafında bölgesel kafes yumuşaması ile açıklanmaktadır.
9. Proton hatalarının oluşumunun su buharının kısmi basıncı, sıcaklık ve perovskiti oluşturan oksitlerin bazikliğine ve proton hareketliliğinin ise, metal-oksijen bağ uzunluğuna ve bağ enerjisine bağlı olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Randall, C.A., Newnham, R.E. and Cross, L.E., History of the First Ferroelectric Oxide, $BaTiO_3$
- [2] Jaffe, B., Cook, W.R. and Jaffe, H., 1971. Piezoelectric Ceramics, R.A.N. Publishers.
- [3] Norby, T., and Larring, Y., 1997. Concentration and transport of protons in oxides, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2, 593-599.
- [4] Islam, M.S., Davies, R.A., and Gale, J.D., 2001. Hop, skip or jump? Proton transport in the $CaZrO_3$ perovskite oxide, Chem. Commun., 661-662.
- [5] Islam, M.S., 2002. Computer modelling of defects and transport in perovskite oxides, Solid State Ionics, 154-155, 75-85.
- [6] Nowick, A.S., Yang D., and Liang, K.C., 1999. Some factors that determine proton conductivity in nonstoichiometric complex perovskites, Solid State Ionics, 125, 303-311.
- [7] Poulsen, F.W., 1999. Method for Calculating Ionic and Electronic Defect Concentrations in Proton Containing Perovskites, Journal of Solid State Chemistry, 143, 115-121.
- [8] Shimojo, F. and Hoshino, K., 2001. Microscopic mechanism of proton conduction in perovskite oxides from ab initio molecular dynamics simulations, Solid State Ionics, 145, 421-427.
- [9] Evarestova, R.A., Smirnov, V.P. and Usvyata, D.E., 2003. Local properties of the electronic structure of cubic $SrTiO_3$, $BaTiO_3$ and $PbTiO_3$ crystals, analysed using Wannier-type atomic functions, Solid State Communications, 127, 423-426.
- [10] Garcia-Belmonte, G., Kytin, V., Dittrich, T. and Bisquert, J., 2003. Effect of humidity on the ac conductivity of nanoporous TiO_2 , Journal of Applied Physics, 94, 5261-5264.
- [11] Yamaguchi, S., Nakamura, K., Higuchi, T., Shin, S. and Iguchi Y., 2000. Basicity and hydroxyl capacity of proton-conducting perovskites, Solid State Ionics, 136-137, 191-195.
- [12] Khromushin, I.V., Aksenova, T.I. and Zhotabaev, Zh.R., 2003. Mechanism of gas-solid exchange processes for some perovskites, Solid State Ionics, 162-163, 37-40.
- [13] Davies, R.A., Islam, M.S. and Gale, J.D., 1999. Dopant and proton incorporation in perovskite-type zirconates, Solid State Ionics, 126, 323-335.
- [14] Sata, N., Yugami, H., Akiyama, Y., Sone, H., Kitamura, N., Hattori, T. and Ishigame, M., 1999. Proton conduction in mixed perovskite-type oxides, Solid State Ionics, 125, 383-387.

-
- [15] Münch, A., Seifert, G., Kreuer, K.D. and Maier, J., 1997. A quantum molecular dynamics study of the cubic phase of BaTiO₃ and BaZrO₃, *Solid State Ionics*, 97, 39-44.
- [16] Alberti, G. and Casciola, M., 2001. Solid state protonic conductors, present main applications and future prospects, *Solid State Ionics*, 145, 3-16.
- [17] Griffin, M.A. and Gomez, M.A., 2003. Exploring the Perovskite Landscape, *The Monte Carlo Method In the Physical Sciences: Celebrating the 50th Anniversary of the Metropolis Algorithm*. AIP Conference Proceedings, 690, 380-381.
- [18] Norby, T., 1999. Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospects, *Solid State Ionics*, 125, 1-11.
- [19] Bonanos, N., 2001. Oxide-based protonic conductors: point defects and transport properties, *Solid State Ionics*, 145, 265-274.
- [20] Matsushita, E. and Sasaki, T., 1999. Theoretical approach for protonic conduction in perovskite-type oxides, *Solid State Ionics*, 125, 31-37.