

缺陷态对Y掺杂BaZrO<sub>3</sub>的质子导电性的影响

杨义斌 龚宇 刘才林 罗阳明 陈平

Influence of defect states on proton conductivity of Y-doped BaZrO<sub>3</sub>

Yang Yi-Bin Gong Yu Liu Cai-Lin Luo Yang-Ming Chen Ping

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 066701 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.066701

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.066701>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I6>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于FTO/VO<sub>2</sub>/FTO结构的VO<sub>2</sub>薄膜电压诱导相变光调制特性

Optical modulation characteristics of VO<sub>2</sub> thin film due to electric field induced phase transition in the FTO/VO<sub>2</sub>/FTO structure

物理学报.2015, 64(19): 198101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.198101>

VO<sub>2</sub>/AZO复合薄膜的制备及其光电特性研究

Fabrication and optical-electrical properties of VO<sub>2</sub>/AZO composite films

物理学报.2014, 63(21): 218101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.218101>

Invar合金的电子化学势均衡判据

Electrochemical potential equilibrium criterion of Invar alloy

物理学报.2014, 63(6): 068101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.068101>

磁控溅射制备W掺杂VO<sub>2</sub>/FTO复合薄膜及其性能分析

Preparation of W-doped VO<sub>2</sub>/FTO composite thin films by DC magnetron sputtering and characterization analyses of the films

物理学报.2013, 62(20): 208102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.208102>

缺陷态对Y掺杂BaZrO<sub>3</sub>的质子导电性的影响\*杨义斌<sup>1)2)</sup> 龚宇<sup>2)†</sup> 刘才林<sup>1)‡</sup> 罗阳明<sup>2)</sup> 陈平<sup>2)</sup>

1)(西南科技大学材料科学与工程学院, 绵阳 621010)

2)(中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 绵阳 621900)

(2015年9月6日收到; 2015年10月2日收到修改稿)

核能是一种新型能源, 其开发和利用对氢同位素分离和纯化提出了迫切要求. BaZrO<sub>3</sub>基钙钛矿氧化物是一种有效分离纯化氢同位素的材料, 本文采用高温固相法制备了BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (0 ≤ x ≤ 0.3)系列样品, 射线衍射光谱分析表明Y的最大掺杂浓度在0.24—0.26之间. 在600 °C干燥氢气气氛下, 由电化学阻抗谱测试可知, 掺20 mol%Y的BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>样品电导率可达σ = 0.00150 S/m, 较BaZrO<sub>3</sub>基质材料的电导率高接近两个数量级. 利用热释光谱和发射光谱研究了系列样品缺陷类型, 结果表明BaZrO<sub>3</sub>基质材料存在两种对质子传导有利的氧空位(V<sub>O</sub><sup>••</sup>); 当掺入Y后, 除氧空位之外, 样品还出现了带负电的质子俘获型缺陷Y'<sub>Zr</sub>, 且Y'<sub>Zr</sub>缺陷的数量随着Y掺杂浓度增加而增多; 同时出现了缺陷陷阱深度变浅导致对质子俘获能力降低的现象, 有利于提高质子导电性. 本文通过发射光谱和热释光谱相结合, 有效地研究了BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>材料的缺陷类型.

关键词: Y掺杂BaZrO<sub>3</sub>, 缺陷, 质子传导机理, 氢同位素纯化

PACS: 67.80.de, 81.05.-t, 82.45.-h

DOI: 10.7498/aps.65.066701

## 1 引言

裂变能、聚变能及聚变-裂变混合能等新型能源的开发, 被认为是解决能源危机的有效途径之一. 在重水堆、磁约束核聚变、惯性约束核聚变、武器用氘、氢能源利用, 以及其他与氢同位素有关的领域, 都涉及氢同位素(氘、氚)的提取、分离和纯化问题<sup>[1]</sup>. 氢同位素分离纯化材料主要有钡膜和有机质子导体(Nafion膜). 由于钡膜存在成本高和氢脆等不足, Nafion膜具有有机体污染和100 °C以上稳定性差等缺点, 限制了钡膜和Nafion膜在氢同位素分离的应用. 因此, 迫切需要开发一种应用于氢同位素分离纯化的新型材料.

高温无机质子导体(HTPCs)材料具有低廉的制造成本及优异的高温稳定性, 因而在氢气的制取、燃料电池、化学传感器、化学反应器及非均

相催化等方面有广阔的应用前景<sup>[2-5]</sup>, 越来越受到重视. 尤其是HTPCs材料所具有的优异的化学稳定性能及特殊的透氢性能, 有望应用于聚变堆氢同位素纯化. 1999年, 美国洛斯阿拉莫斯国家实验室的Mukundan等<sup>[6]</sup>首次报道了利用质子导体分离、提纯氘, 并研究了氘、氚在质子导体中的传递机理. 美国阿贡实验室的Balachandran等<sup>[7]</sup>研发了不需要外电路的质子导体透氢膜(金属陶瓷复合膜), 显著提高了该金属陶瓷膜的氢气通量. 2004年, 美国能源部国家实验室宣布开发出以无机质子导体为过滤器的“核能制氢”新方法. 日本Kawasaki Heavy Industries实验室Kakuta等和Japan Atomic Energy Research Institute (JAERI)实验室的Konishi等联合提出了将质子导体做成陶瓷氢泵, 并将其与陶瓷氧泵结合进行氘的分离提纯<sup>[8]</sup>. JAERI实验室的Kato等和RIKEN实验室的Matuzaki等联合设计了利用质子导体氢泵进行

\* 中国工程物理研究院科技发展基金项目(批准号: 2013B0301037)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: gongy2007@163.com

‡ 通信作者. E-mail: liucailin2013@163.com

氢同位素分离的方法<sup>[9]</sup>. 目前, 氢同位素纯化HTPCs材料研究主要集中于BaZrO<sub>3</sub>和BaCeO<sub>3</sub>为基质的钙钛矿型化合物. 虽然BaCeO<sub>3</sub>基钙钛矿化合物具有较高的质子导电性, 但其在CO<sub>2</sub>气氛和H<sub>2</sub>O气氛中材料的稳定性差, 阻碍了BaCeO<sub>3</sub>基化合物在氢同位素分离纯化的应用. 由于BaZrO<sub>3</sub>基钙钛矿结构化合物在CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O气氛中具有较高的稳定性, 有望成为一种性能优异的聚变反应氢同位素分离材料. 但是由于BaZrO<sub>3</sub>的质子导电性偏低, 限制了BaZrO<sub>3</sub>基材料的应用. 目前主要通过掺杂(如Y掺杂<sup>[10–13]</sup>)和控制合成方法(如溶胶-凝胶法<sup>[14–20]</sup>、气相法<sup>[21]</sup>)提高BaZrO<sub>3</sub>的质子导电性, 但尚未从本质上弄清质子在材料中的传导机理.

质子在HTPC中传导的机理目前无统一观点, 多数认为氧空位(V<sub>O</sub><sup>••</sup>)对质子的传导作用至关重要. 据此, 通过掺杂Y增加氧空位浓度( $Y_2O_3 \xrightarrow{BaZrO_3} 2Y'_{Zr} + V_{O}^{\bullet\bullet} + 3O_{O}^{\times}$ ), 可提高质子导电性. 但Y掺杂BaZrO<sub>3</sub>过程中形成的带负电质子俘获型缺陷(Y'<sub>Zr</sub>), 会俘获晶胞内的质子(Y'<sub>Zr</sub> + H<sup>+</sup> → (Y<sub>Zr</sub>·H)<sup>×</sup>), 使晶胞内的有效质子浓度降低<sup>[10]</sup>, 从而降低质子导电性. 因此, 降低Y掺杂BaZrO<sub>3</sub>中Y'<sub>Zr</sub>缺陷浓度或增加(Y<sub>Zr</sub>·H)<sup>×</sup>对俘获质子的释放能力, 有助于提高晶粒内质子的有效浓度, 提高质子导电性.

为了寻求质子在材料内部的传导机理、改善传统HTPC的质子导电性及开发新型的无机质子导体材料, 可利用红外光谱<sup>[21]</sup>及Raman光谱等<sup>[22]</sup>手段研究HTPC中缺陷对质子的传导作用, 但不足以确定HTPC材料中的缺陷类型. 本课题组<sup>[23–29]</sup>及其他作者<sup>[30–32]</sup>利用发射光谱(PL)和热释光谱(TL)相结合, 有效地表征了不同材料中缺陷的存在形式. 本文采用高温固相法制备BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (0 ≤ x ≤ 0.3)系列样品, 通过发射光谱与热释光谱分析缺陷类型及研究缺陷对质子传导的影响, 并采用电化学阻抗谱测试Y掺杂系列样品的质子电导率.

## 2 实验

### 2.1 实验方法

原料BaCO<sub>3</sub>(AR), ZrO<sub>2</sub>(AR), Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(AR), 按BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.22, 0.24,

0.26, 0.3)的化学计量比称量, 再加入30 wt%的去离子水, 置于球磨罐中进行混合, 以转速350 r/min球磨2 h; 然后在烘箱中烘干, 冷却至室温放入马弗炉, 升温速率为10 °C/min, 升温至1200 °C并保温5 h; 冷却至室温取出样品, 以转速350 r/min球磨5 h; 用干粉压机压制直径为20 mm, 厚度为1 mm的圆片; 置于马弗炉, 初始升温速率为2 °C/min, 升温至500 °C后, 将升温速率调整为5 °C/min, 升温至1500 °C并保温48 h; 降至室温, 制得最终样品.

### 2.2 测试分析方法

采用荷兰帕纳科的X'Pert PRO型X射线衍射仪(XRD)对材料的物相结构进行分析表征, 采用Cu K<sub>α</sub>射线(λ = 1.5406 nm), 以步长0.016°对样品进行10°到90°的范围的XRD图谱扫描; 通过英国雷尼绍的in Via型激光拉曼光谱仪(λ = 514 nm)分析缺陷对晶体变化情况; 通过电化学工作站(德国, Zahner elektrik IM6ex)测试样品阻抗; 通过微热释光剂量仪(北京核仪器厂, TJ427A1型)分析缺陷态; 利用FLS920T-VM504光谱仪系统(Endinburgh Corporation, Scotland)测试紫外荧光光谱(激发和发射光谱)分析缺陷态.

## 3 结果与讨论

### 3.1 物相分析

图1为BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.22, 0.24, 0.26, 0.3)系列样品的XRD图. 由图可知, 随着Y浓度从0增加到0.24, 无杂质相产生, 且随着Y<sup>3+</sup>掺杂浓度增加, 衍射峰向小角度偏移, 这是由于Y<sup>3+</sup>半径(r<sub>Y<sup>3+</sup></sub> = 0.09 nm)大于Zr<sup>4+</sup>半径(r<sub>Zr<sup>4+</sup></sub> = 0.072 nm), 根据布拉格方程(2d sin θ = nλ), 当Y进入晶格中取代Zr时, XRD的衍射峰会向小角度偏移, 表明Y<sup>3+</sup>的掺入晶格中并没有产生杂质相. 当Y掺杂浓度 ≥ 0.26时, 产生了Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的杂质峰, 且XRD峰不再发生偏移, 表明Y的最大掺杂浓度在0.24—0.26之间. 掺杂浓度为0.22, 0.24样品的电导率分别为0.00150, 0.00148 S/m, 它们与掺杂浓度0.2 (σ = 0.00150 S/m)的样品电导率相比几乎无变化. 因而为了便于表述及数据对比, 测试后续样品电性能的掺杂浓度仍定为0.2.

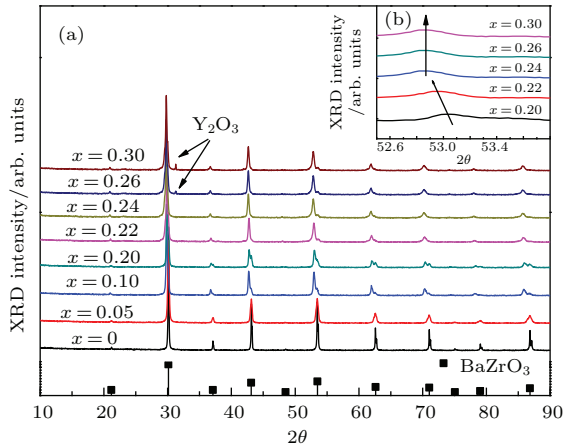


图1 (网刊彩色) (a) BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.22, 0.24, 0.26, 0.3$ ) 系列样品的 XRD 图; (b) BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> ( $x = 0.2, 0.22, 0.24, 0.26, 0.3$ ) 系列样品的 XRD 放大图

Fig. 1. (color online) (a) XRD patterns of BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.22, 0.24, 0.26, 0.3$ ); (b) XRD magnification patterns of BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> ( $x = 0.2, 0.22, 0.24, 0.26, 0.3$ ).

图 2(a) 为 BaZrO<sub>3</sub> 的晶体结构图, BaZrO<sub>3</sub> 为典型的钙钛矿型晶体, 其结构属立方晶系, 空间群为  $Pm\bar{3}m$ . Zr 原子位于八面体中心位置被 O 原子包围, ZrO<sub>6</sub> 八面体共享顶点形成延伸的三维结构. Ba 原子位于 12 配位的位置, 被 8 个 ZrO<sub>6</sub> 八面体包围. 由于 Zr 原子与 O 原子同在一个密堆层, 其结合具有共价键的特征, 因而三价 Y 元素取代四价 Zr 元素, 必然会形成氧空位来满足晶胞局部电中性, 此乃氧离子空位形成的直接原因. 图 2(b) 为 Y 掺杂 BaZrO<sub>3</sub> 系列的 Raman 光谱图, 127—139 nm 峰为 Ba—[(Zr/Y)O<sub>6</sub>] 的伸缩振动, 169—233 nm 峰为 (Zr/Y)O<sub>6</sub> 八面体的晶体骨架弯曲振动, 270—450 nm 为 (Zr/Y)—O—(Zr/Y) 的伸缩振动或弯曲振动, 456—821 nm 峰为 (Zr/Y)—O 键的伸缩振动<sup>[21]</sup>. 从图 2(b) 可以清楚地看出, 随着掺杂 Y 浓度的增加, P1 处的 Raman 振动峰变强, 峰面积增加, P1 向低波数移动, 表明键长变长, 产生张应力, 这是由于掺入 Y<sup>3+</sup> 取代 Zr<sup>4+</sup>, 使得 Y'<sub>Zr</sub> 带上一定的负电荷, 降低 Y—O 键的吸引力, 导致键长变长; Raman 振动峰 P2 随着 Y 浓度的增加而增强, 这可能是由于氧空位或 Y'<sub>Zr</sub> 的形成引起 (Zr/Y)—O—(Zr/Y) 的振动峰; Raman 振动峰 P3 随着 Y 浓度增加, 逐渐向低波数移动 (图 2(b) 插图所示), 这是由于产生的氧空位导致 (Zr/Y)O<sub>6</sub> 八面体与 Ba 离子的库仑引力降低, 致使

Ba—[(Zr/Y)O<sub>6</sub>] 键长变长.

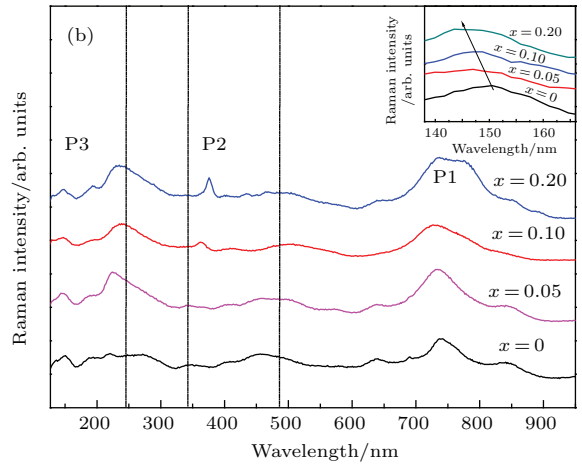
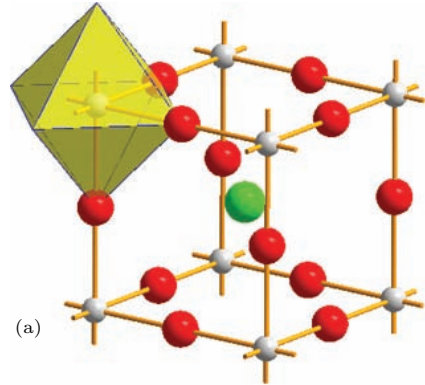


图2 (网刊彩色) (a) BaZrO<sub>3</sub> 的晶体结构图; (b) BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2$ ) 系列样品的 Raman 光谱分析

Fig. 2. (color online) (a) The crystal structure of BaZrO<sub>3</sub> (b) Raman spectroscopy of BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2$ ).

### 3.2 导电性分析

图 3 为 BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2$ ) 系列样品在 400—800 °C 干燥氢气气氛的电性能 Arrhenius 曲线, 电导率随着 Y 掺杂量增加而升高, 当掺杂浓度达到 20 mol% 时电导率达到最大值, 这与 Kuz'min 等<sup>[33]</sup> 所报道的结论一致. 在 600 °C 时, BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2$ ) 系列样品的电导率分别为 0.0000290, 0.000152, 0.000828, 0.00150 S/m. 根据  $\sigma = \frac{\sigma_0}{T} e^{-\frac{E_a}{kT}}$ , 可得出表观活化能 ( $E_a$ ) 分别为 32.00, 40.70, 78.39, 88.29 kJ/mol, 即随着 Y 浓度掺量增加, BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> 的表观活化能增加, 这与 Y 的掺入导致晶体中的化学键变化相关.

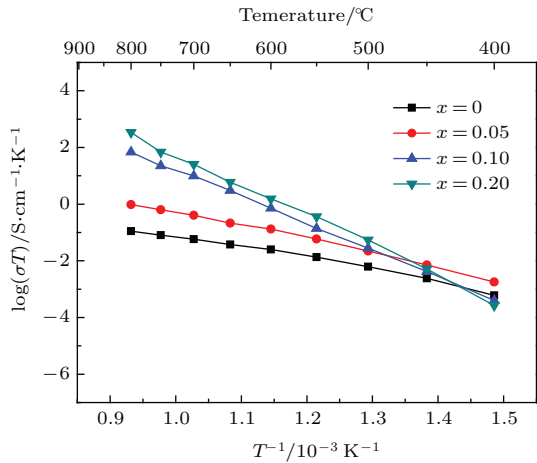


图3 (网刊彩色) BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2$ ) 系列样品在干燥氢气气氛的电导率  
Fig. 3. (color online) Conductivity of BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2$ ) at dry hydrogen.

### 3.3 缺陷态分析

图4为BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2$ ) 系列样品的发射光谱图, 采用334 nm的紫外光作为激发光源, Y掺入量的增加, 样品的发射峰逐渐增强, 且呈现一个从350—650 nm的宽带; 不掺Y的样品可以较好地拟合成两个高斯分布峰, 如图5(a)中P2和P3所示, 表明基质样品中至少存在着两种不同类型的缺陷发光中心, Romero等<sup>[34]</sup>在研究BaZrO<sub>3</sub>的发光性能时发现这种宽带发射是和材料基质中的两种氧空位相关, 因而可认为P2和P3发射峰是由两种不同的氧空位缺陷所引起的. 比较有趣的是当Y掺入时, BaZrO<sub>3</sub>在388 nm处出现了一个新的发射峰(如图5(a), P1峰), 并且随着Y含量的增加, 338 nm处的P1峰强度逐渐增强

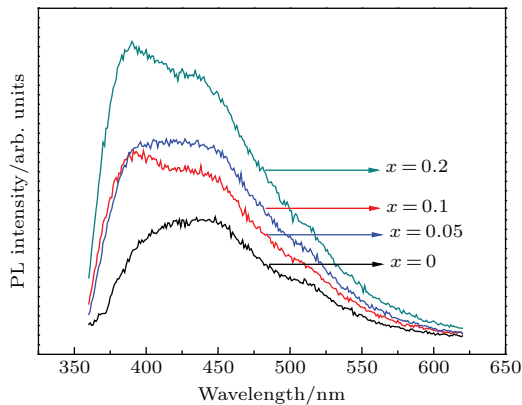


图4 (网刊彩色) BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> ( $e\lambda = 334$  nm;  $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2$ ) 系列样品的发射光谱  
Fig. 4. (color online) The emission spectra of BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> ( $e\lambda = 334$  nm;  $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2$ ).

(如图5(b)所示). 这表明Y的掺入可以产生一种新的缺陷发光中心, 且它的浓度随着Y的掺入量的增加而增加. 因此, 产生P1发射峰的缺陷可能是由于Y的掺入, 通过不等价取代所产生的带负电的质子俘获型缺陷  $Y'_{Zr}(Y_2O_3 \xrightarrow{BaZrO_3} 2Y'_{Zr} + V_{O}^{\bullet\bullet} + 3O_{O}^{\times})$ ; 同时由于Y掺杂量的增加,  $V_{O}^{\bullet\bullet}$  的浓度逐渐增加, 导致P2和P3峰强度随着Y掺入量增加而增强(如图5(b)所示).

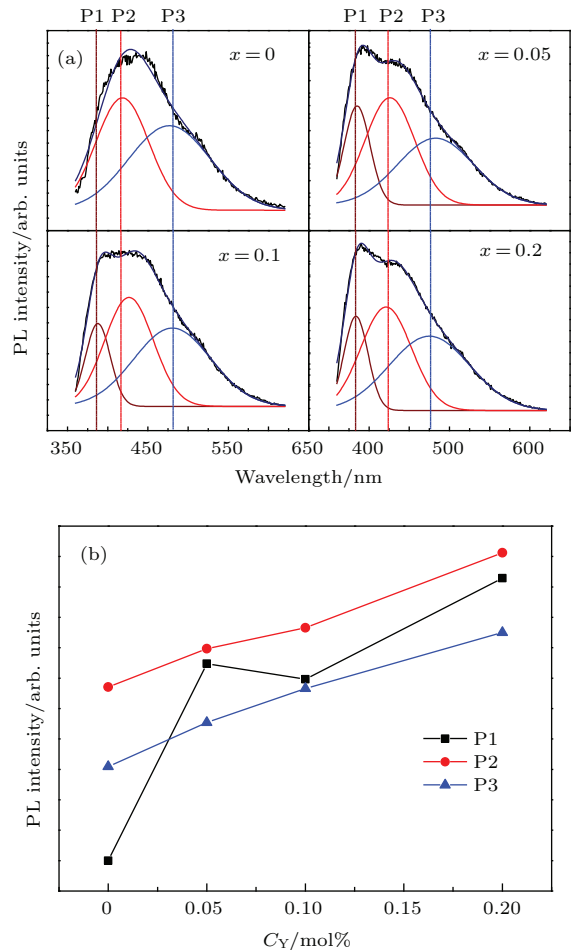


图5 (网刊彩色) (a) BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2$ ) 的发射光谱的高斯分解图; (b) BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2$ ) 的发射光谱峰强

Fig. 5. (color online) (a) Gaussian decomposition of photoluminescence (PL) spectra of BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2$ ); (b) Gaussian decomposition intensity of PL spectrum of BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2$ ).

为进一步分析材料内部缺陷的类型, 研究缺陷对质子导电性的影响. 进行了系列样品的TL曲线测试, 如图6所示. TL指的是材料受激发后, 发光中心离化产生的电子(或空穴)被材料中的陷阱俘获, 并储存其能量. 在室温热扰动下, 陷阱中的电

子(或空穴)获得释放并与离化的发光中心复合发光,称为TL.通常热释峰峰位与陷阱深度相关,热释峰强度与陷阱数量相关,因而TL可作为表征材料内部缺陷类型有效的手段.从图6中我们可以看出,样品呈现一个宽带不对称的TL峰,这表明材料内部存在着多种不同类型的缺陷中心.且TL强随着Y浓度增加而显著增强,表明Y的掺入对材料内部的缺陷形成有着至关重要的影响.

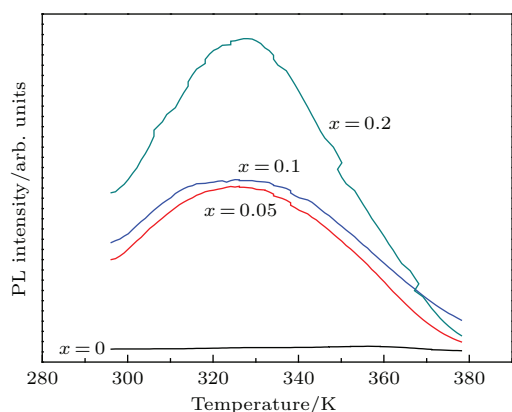


图6 (网刊彩色) BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (x = 0, 0.05, 0.1, 0.2) 系列样品的热释光谱  
 Fig. 6. (color online) Thermoluminescence spectra of BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (x = 0, 0.05, 0.1, 0.2).

为进一步分析样品中的缺陷类型,进行了热释光谱的高斯拟合,拟合结果如图7(a)所示.未掺杂样品只存在T2, T3两个热释峰,这与BaZrO<sub>3</sub>基质材料的发射光谱比较符合,进一步确认这两个热释峰是由于氧空位(V<sub>O</sub><sup>••</sup>)所引起的,这两种氧空位的陷阱深度不同,对于两种不同氧空位的归属仍需进行进一步研究.随着Y掺杂浓度的增加, V<sub>O</sub><sup>••</sup>的浓度显著增加(如图7(b)所示),这是因为对于任何材料在高温烧结过程中很容易形成V<sub>O</sub><sup>••</sup>,当在基质材料中掺入Y后,发生 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\xrightarrow{\text{BaZrO}_3}$  2Y'<sub>Zr</sub> + V<sub>O</sub><sup>••</sup> + 3O<sub>O</sub><sup>×</sup>,从而导致V<sub>O</sub><sup>••</sup>浓度显著增加.与PL光谱类似,当掺入Y后,材料出现新的热释峰T1(图7(a)所示),且T1峰的强度随Y掺杂量的增加明显提高(如图7(b)所示).因此,可认为低温段热释峰(T1)是由于Y取代Zr,通过不等价取代所产生的带负电的质子俘获型缺陷Y'<sub>Zr</sub>.从图7(b)插图中可以看出,随着Y掺杂量的增加,热释峰峰位逐渐向低温段移动,这表明Y'<sub>Zr</sub>的陷阱深度在逐渐降低.

综上所述,有关缺陷对质子导电性能的影响可以给出如下解释:带正电的电子俘获型缺陷V<sub>O</sub><sup>••</sup>有利于质子导电,随着Y掺入量的增加V<sub>O</sub><sup>••</sup>的浓度逐

渐增加(如图5(a)和图7(a)所示),从而导致质子导电性能随着Y掺杂量的增加而增大(如图3).而带负电的质子俘获型缺陷Y'<sub>Zr</sub>,由于其会俘获质子(Y'<sub>Zr</sub> + H<sup>+</sup> → (Y'<sub>Zr</sub> · H)<sup>×</sup>),而对质子导电性不利.虽然随着Y掺杂浓度的增加, Y'<sub>Zr</sub>的浓度逐渐增加,但是其峰位置逐渐向低温段移动, Y'<sub>Zr</sub>陷阱深度变浅,这种浅陷阱是很容易在低温下通过热扰动释放其所俘获的质子的((Y'<sub>Zr</sub> · H)<sup>×</sup>  $\xrightarrow{\Delta}$  Y'<sub>Zr</sub> + H<sup>+</sup>),从而导致质子导电性能提高(如图3).

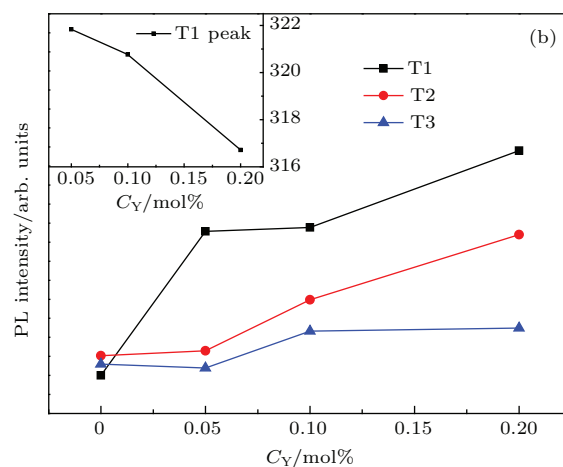
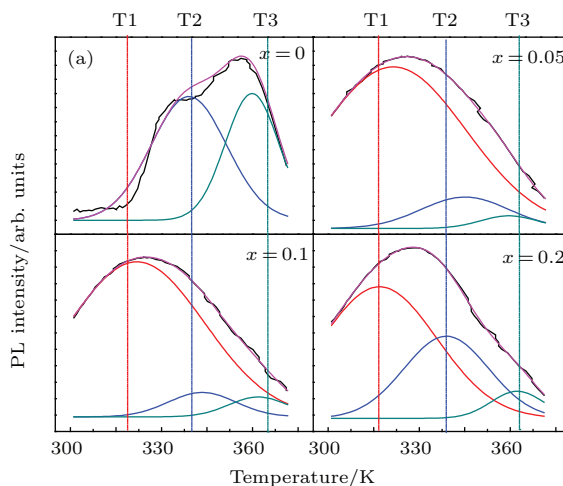


图7 (网刊彩色) (a) BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (x = 0, 0.05, 0.1, 0.2) 发射光谱的高斯分解图; (b) BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (x = 0, 0.05, 0.1, 0.2) 热释峰高斯分解强度变化曲线; 插图 BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (x = 0, 0.05, 0.1, 0.2) 热释峰高斯分解强度变化曲线

Fig. 7. (color online) (a) Gaussian decomposition of thermoluminescence spectra of BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (x = 0, 0.05, 0.1, 0.2); (b) Gaussian decomposition intensities of thermoluminescence spectra of BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (x = 0, 0.05, 0.1, 0.2).

### 4 结 论

本文采用传统高温固相法在 1200 °C 预烧 5 h,

再将陶瓷坯体于1500 °C烧结48 h, 制备了BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.22, 0.24, 0.26, 0.3)系列样品. XRD光谱分析表明Y的最大掺杂浓度在0.24—0.26之间. 掺20 mol%Y的样品的导电率可达0.00150 S/m (600 °C), 比BaZrO<sub>3</sub>基质材料的电导率高接近两个数量级.

发射光谱分析表明BaZrO<sub>3</sub>基质中仅有与电子俘获型缺陷V<sub>O</sub><sup>••</sup>有关P2和P3峰, 而Y掺杂还产生了除P2和P3峰之外的P1峰, 这与Y进入晶格形成质子俘获型中心Y'<sub>Zr</sub>有关, 且通过热释光研究得到了印证. Y掺杂量增加, V<sub>O</sub><sup>••</sup>浓度增大, 有利提高材料导电性; Y掺杂量增加, Y'<sub>Zr</sub>的陷阱深度变浅, 有利于俘获质子的再释放; 因而在一定浓度范围内, Y掺杂量适当增加有利于质子导电性提高.

本文通过发射光谱和热释光谱相结合, 分析了质子导体材料内部缺陷类型及其对质子传导的影响, 研究了质子的导电机理, 研究结果有助于从本质上改善传统HTPC材料的质子导电性或者研发新型的无机质子导体材料.

## 参考文献

- [1] Tanaka S, Kiyose R 1979 *J. Nucl. Sci. Technol.* **16** 923
- [2] Iwahara H, Uchida H, Ono K, Ogaki K 1988 *J. Electrochem. Soc.* **135** 529
- [3] Yajima T, Koide K, Takai H, Fukatsu N, Iwahara H 1995 *Solid State Ionics* **79** 333
- [4] Katahira K, Matsumoto H, Iwahara H, Koide K, Iwamoto T 2001 *Sensor Actuat. B: Chem.* **73** 130
- [5] Ma G L, Xu J, Zhang M, Wang X W, Yin J L, Xu J H 2011 *Prog. Chem.* **23** 441 (in Chinese) [马桂林, 许佳, 张明, 王小稳, 尹金玲, 徐建红 2011 化学进展 **23** 441]
- [6] Mukundan R, Brosha E L, Birdsell S A, Costello A L, Garzon F H, Willms R S 1999 *J. Electrochem. Soc.* **146** 2184
- [7] Balachandran U, Lee T H, Chen L, Song S J, Picciolo J J, Dorris S E 2006 *Fuel* **85** 150
- [8] Kakuta T, Hirata S, Mori S, Konishi S, Kawamura Y, Nishi M, Ohara Y 2002 *Fusion. Sci. Technol.* **41** 1069
- [9] Kato M, Itoh T, Sugai H, Kawamura Y, Hayashi T, Tanase M N M, Matsuzaki T, Ishida K, Nagamine K 2002 *Fusion. Sci. Technol.* **41** 859
- [10] Yamazaki Y, Blanc F, Okuyama Y, Buannic L, Lucio-Vega J C, Grey C P, Haile S M 2013 *Nat. Mater.* **12** 647
- [11] Sun W, Zhu Z, Shi Z, Liu W 2013 *J. Power Sources* **229** 95
- [12] Yamazaki Y, Hernandez-Sanchez R, Haile S M 2009 *Chem. Mater.* **21** 2755
- [13] Yamazaki Y, Hernandez-Sanchez R, Haile S M 2010 *J. Mater. Chem. A* **20** 8158
- [14] Sun Z, Fabbri E, Bi L, Traversa E 2012 *J. Am. Ceram. Soc.* **95** 627
- [15] Cervera R B, Oyama Y, Miyoshi S, Oikawa I, Takamura H, Yamaguchi S 2014 *Solid State Ionics* **264** 1
- [16] Fabbri E, Bi L, Tanaka H, Pergolesi D, Traversa E 2011 *Adv. Funct. Mater.* **21** 158
- [17] Bi L, Fabbri E, Sun Z, Traversa E 2011 *Solid State Ionics* **196** 59
- [18] Pergolesi D, Fabbri E, D Epifanio A, Di Bartolomeo E, Tebano A, Sanna S, Traversa E 2010 *Nat. Mater.* **9** 846
- [19] Tong J, Clark D, Bernau L, Sanders M, O'Hayre R 2010 *J. Mater. Chem.* **20** 6333
- [20] Han D, Kishida K, Inui H, Uda T 2014 *RSC Adv.* **4** 31589
- [21] Cervera R B, Oyama Y, Miyoshi S, Kobayashi K, Yagi T, Yamaguchi S 2008 *Solid State Ionics* **179** 236
- [22] Sahraoui D Z, Mineva T 2013 *Solid State Ionics* **253** 195
- [23] Gong Y, Wang Y, Jiang Z, Xu X, Li Y 2009 *Mater. Res. Bull.* **44** 1916
- [24] Gong Y, Wang Y, Xu X, Li Y, Jiang Z 2009 *J. Electrochem. Soc.* **156** J295
- [25] Gong Y, Wang Y, Li Y, Xu X 2010 *J. Electrochem. Soc.* **157** J208
- [26] Gong Y, Wang Y, Li Y, Xu X, Zeng W 2011 *Opt. Express* **19** 4310
- [27] Gong Y, Wang Y, Xu X, Li Y, Xin S, Shi L 2011 *Opt. Mater.* **33** 1781
- [28] Jing Z Q, Wang Y H, Gong Y 2010 *Chin. Phys. B* **19** 027801
- [29] Gong Y, Chen B H, Xing L P, Gu M, Xiong J, Gao X L, Wang Y H 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 153201 (in Chinese) [龚宇, 陈柏桦, 熊亮萍, 古梅, 熊洁, 高小铃, 王育华 2013 物理学报 **62** 153201]
- [30] He X B, Yang T Z, Cai J M, Zhang C D, Guo H M, Shi D X, Shen C M, Gao H J 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3444
- [31] Bian L, Wang T, Song Z, Liu Z H, Li T X, Liu Q L 2013 *Chin. Phys. B* **22** 077801
- [32] Zhang B, Lu S Z, Zhang H J, Yang Q H 2010 *Chin. Phys. B* **19** 077805
- [33] Kuz'min A V, Balakireva V B, Plaksin S V, Gorelov V P 2009 *Russ. J. Electrochem.* **45** 1351
- [34] Romero V H, de la Rosa E, Salas P, Velazquez-Salazar J J 2012 *J. Solid State Chem.* **196** 243

# Influence of defect states on proton conductivity of Y-doped BaZrO<sub>3</sub>\*

Yang Yi-Bin<sup>1)2)</sup> Gong Yu<sup>2)†</sup> Liu Cai-Lin<sup>1)‡</sup> Luo Yang-Ming<sup>2)</sup> Chen Ping<sup>2)</sup>

1) (School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

2) (Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

( Received 6 September 2015; revised manuscript received 2 October 2015 )

## Abstract

Nuclear energy is a promising new energy to solve energy crisis. Separation and purification of hydrogen isotopes play an important role in the developing and utilizing of nuclear energy. BaZrO<sub>3</sub>-based oxide is an effective material for the separation and purification of hydrogen isotopes. In this paper, a series of BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (0 ≤ x ≤ 0.3) are synthesized by high-temperature solid state reaction method. The raw materials are calcined at 1200 °C for 5 h in air. Then the calcined powder is consolidated by an isostatic press and sintered at 1500 °C for 48 h in air, using a furnace equipped with aluminum oxide heater. Phase purity and phase structure of the obtained BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> are analyzed by XRD. Results show that the structures of the BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> are consistent with the BaZrO<sub>3</sub> diffraction pattern (JCPDS 06-399). The Y ions are already incorporated into the lattice of BaZrO<sub>3</sub>, and the maximum doping concentration of Y ranges from 0.24 to 0.26. Besides, the proton conductivity of Y-doped BaZrO<sub>3</sub> is determined under hydrogen atmosphere by the electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Experiments show that the BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> with 20 mol% Y has the highest conductivity of 0.0015 S/cm at 600 °C which is higher than that of the BaZrO<sub>3</sub> matrix material by two orders of magnitude. As the concentration of Y increases, the strain in the crystal structure of BaZrO<sub>3</sub> increases, which may be created by the defect of Y-doped BaZrO<sub>3</sub>. In order to reveal the mechanism of proton conduction in Y-doped BaZrO<sub>3</sub>, the influence of defect types on proton conduction is also investigated via photoluminescence (PL) and thermoluminescence (TL). For the BaZrO<sub>3</sub> matrix, an asymmetrical broad emission peak at 350 to 650 nm occurs in PL with an excitation light of 334 nm. Analysis of Gaussian decomposition shows that the asymmetrical broad emission peak is created by two kinds of different oxygen vacancies (V<sub>O</sub><sup>••</sup>), which are beneficial to proton conduction. Interestingly, when BaZrO<sub>3</sub> is doped with Y, a new emission peak P1 at 388 nm appears owing to the negatively charged Y<sub>Zr</sub>' of proton-trapping-type defects, which is harmful to the proton conduction in general. TL analysis shows that the number of Y<sub>Zr</sub>' increases and the depth of the trap reduce, as the Y concentration increases in BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (x = 0, 0.05, 0.1, 0.2). Although the Y<sub>Zr</sub>' is noxious for the proton conduction, the proton conductivity of BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (x = 0, 0.05, 0.1, 0.2) can be improved via the increase of the release ability of proton trapping as the depth of trap is reduced.

**Keywords:** Y-doped BaZrO<sub>3</sub>, defect, proton conduction mechanism, hydrogen isotope purification

**PACS:** 67.80.de, 81.05.-t, 82.45.-h

**DOI:** 10.7498/aps.65.066701

\* Project supported by the Science and Technology Funds of China Academy of Engineering Physics (Grant No. 2013B0301037).

† Corresponding author. E-mail: [gongy2007@163.com](mailto:gongy2007@163.com)

‡ Corresponding author. E-mail: [liucailin2013@163.com](mailto:liucailin2013@163.com)