

AM

Na⁺ 和 Bi³⁺ 非化学计量比对 Na_{0.5+x}Bi_{0.5-x}Ti_{0.99}Mg_{0.01}O_{3-δ} 结构和电学性能的影响

李 润, 孔明慧, 郭翠婷, 朱 沛, 杨 强, 王德军

(长春大学 材料科学与工程学院材料设计与量子模拟重点实验室, 长春 130022)

摘要: 在保持 A 位元素 Na+Bi 总量恒定 ($x(\text{Na}) + x(\text{Bi}) = 1$) 和掺杂 Mg 摩尔分数不变的条件下, 通过调整 Na 和 Bi 摩尔分数, 研究 Na⁺ 和 Bi³⁺ 非化学计量比对 Na_{0.5+x}Bi_{0.5-x}Ti_{0.99}Mg_{0.01}O_{3-δ} 微观结构和电学特性的影响. 通过固相法合成 Na 和 Bi 不同摩尔分数的样品, 利用 X 射线衍射 (XRD) 和扫描电子显微镜 (SEM) 对其结构和微观形貌进行表征, 并通过电化学测试评估其电学性能. 结果表明: 改变 Na 和 Bi 的摩尔分数可显著影响样品的晶粒尺寸和电导率; 当 $x = 0.02$ 时, 样品具有最优的晶粒和晶界电导率性能. 因此, 通过控制 Na 和 Bi 的摩尔分数可有效调节材料的电学性能, 为高性能氧离子导体的开发提供实验指导.

关键词: 非化学计量比; 氧离子导体; 空间电荷势; 电导率

中图分类号: TB39 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-5489(2025)02-0622-07

Effect of Non-stoichiometric Ratio of Na⁺ and Bi³⁺ on Structure and Electrical Properties of Na_{0.5+x}Bi_{0.5-x}Ti_{0.99}Mg_{0.01}O_{3-δ}

LI Run, KONG Minghui, GUO Cuiting, ZHU Pei, YANG Qiang, WANG Dejun

(Key Laboratory of Material Design and Quantum Simulation, College of Materials Science and Engineering, Changchun University, Changchun 130022, China)

Abstract: We studied the effect of non-stoichiometric ratio of Na⁺ and Bi³⁺ on the microstructure and electrical properties of Na_{0.5+x}Bi_{0.5-x}Ti_{0.99}Mg_{0.01}O_{3-δ} by adjusting the mole fractions of Na and Bi under the condition of maintaining constant total amount of A-site elements ($x(\text{Na}) + x(\text{Bi}) = 1$) and constant mole fraction of Mg doping. Samples of Na and Bi with different mole fractions were synthesized by using solid-state method, and their structures and microstructures were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The electrochemical properties were evaluated by electrochemical testing. The results show that changing the mole fraction of Na and Bi can significantly affect the grain size and conductivity of the simple. The sample exhibits optimal grain and grain-boundary conductivity performance when $x = 0.02$. Therefore, controlling the mole fraction of Na and Bi can effectively modulate the electrical performance of materials, providing

收稿日期: 2024-06-14.

第一作者简介: 李 润(1999—), 女, 汉族, 硕士研究生, 从事新能源电池的研究, E-mail: 2879951349@qq.com. **通信作者简介:** 王德军(1971—), 男, 汉族, 博士, 教授, 从事高温高压材料和燃料电池的研究, E-mail: wangdj@ccu.edu.cn.

基金项目: 吉林省科技厅重点项目(批准号: 20230201133GX).

experimental guidance for the development of high-performance oxygen ionic conductors.

Keywords: non-stoichiometric ratio; oxygen ionic conductor; space charge potential; conductivity

为实现钛酸铋钠(NBT)基材料更高的离子电导率,研究人员主要采用掺杂离子的方法提升材料性能,包括使用低价离子取代 NBT 晶格中的高价离子形成受主掺杂,如在 A 位和 B 位分别取代 Bi^{3+} 和 Ti^{4+} ,通过电荷补偿机制增加额外的氧空位提高氧空位浓度,从而提高其离子电导率^[1-7].理论计算表明,与 A 位掺杂相比,在 B 位的取代更容易与氧形成缺陷缔合,从而降低电导率^[8],但在 B 位的 Mg 掺杂具备较高的电导率,如文献[9]研究表明,当温度分别为 400,500 °C 时,摩尔分数为 1% 的 Mg 掺杂在 B 位 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.49}\text{Ti}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_{2.965}$ 材料的电导率分别为 2,5 mS/cm;文献[10-11]研究表明,在 NBT 基的基础上,用摩尔分数为 1% 的 Mg 取代 Ti,在 600 °C 时晶粒电导率达 0.143 S/cm.因此 Mg 作为掺杂元素可提升 NBT 基材料的电导率.

文献[12]研究表明,A 位上 Na/Bi 离子的有序性对 O^{2-} 扩散影响较大.NBT 为典型的钙钛矿结构(ABO_3),其中 A 位由 Na^+ 和 Bi^{3+} 占据,各自的原子配位数为 12.在钙钛矿的晶体结构中,A 位在立方体的顶角位置.B 位由 Ti^{4+} 占据,其原子配位数为 6,位于立方体的体心位置. O^{2-} 的配位数为 6,位于立方体的面心位置.(1 1 1)有序的 NBT 具有较高的 O^{2-} 导电性,这是由于(1 0 0)和(1 1 0)层有序排列阻碍了 O^{2-} 向含 Bi 柱和层的扩散所致^[13].由于 NBT 中 A 位的 Na 和 Bi 元素均具有挥发性,因此 A 位上非化学计量发生微小变化可对电导率产生显著影响.当 Na 大于 Bi 的摩尔分数时,可显著提高材料的电导率.当 Na 小于 Bi 的摩尔分数时,NBT 基材料的电阻将明显增大,离子电导率下降.这是由于 Bi 元素缺少,为使导体保持电中性,需产生一定数量的带正电的氧空位,从而为 O^{2-} 在晶格中的迁移提供了帮助,进而影响电导率^[13-15].当 Bi 元素过量时,可补偿烧结过程缺失的部分,对空位形成具有强烈的阻碍作用,从而使 O^{2-} 不易迁移.因此,调整 Na 和 Bi 的摩尔分数是提升电导率的一个有效途径.

本文在保持 A 位元素 $x(\text{Na})+x(\text{Bi})=1$ 和掺杂 Mg 摩尔分数不变的条件下,通过调整 Na 和 Bi 的摩尔分数,研究 Na^+ 和 Bi^{3+} 非化学计量比对 $\text{Na}_{0.5+x}\text{Bi}_{0.5-x}\text{Ti}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ 结构和电学特性的影响.

1 实 验

本文采用固相法合成 $\text{Na}_{0.50+x}\text{Bi}_{0.50-x}\text{Ti}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0,0.01,0.02,0.03,0.04$) 系列样品.以 Na_2CO_3 , TiO_2 , Bi_2O_3 , MgO 为原料,并将 Na_2CO_3 , TiO_2 , Bi_2O_3 , MgO 分别在 300,900,300,900 °C 进行煅烧以去除原料中吸附的二氧化碳和结晶水.经煅烧的原料干燥冷却后,按实验配比进行称量.当干燥冷却后的原料按化学计量比进行称取时,为避免在称量过程中受湿度等因素影响,将天平置于相对湿度为 25%~35% 且环境相对密闭的室内.将称量好的原料转移至玛瑙研钵中,加入适量的无水乙醇进行研磨后,在 800 °C 下煅烧 2 次,每次 2 h.将研磨后的粉末置于粉末压片机中,在 200 MPa 下压制致密的粉末块.块状样品在 1 000 °C 下烧结 2 h 得到致密的陶瓷样品.所合成的系列样品根据其组成被分别命名为 $\text{Na}_{0.50}\text{Bi}_{0.50}\text{MT}$, $\text{Na}_{0.51}\text{Bi}_{0.49}\text{MT}$, $\text{Na}_{0.52}\text{Bi}_{0.48}\text{MT}$, $\text{Na}_{0.53}\text{Bi}_{0.47}\text{MT}$ 和 $\text{Na}_{0.54}\text{Bi}_{0.46}\text{MT}$.

用 D2 型 X 射线衍射仪(德国 Bruker 公司,波长为 0.154 18 nm,扫描范围 $2\theta=20^\circ\sim 80^\circ$,角度步长为 0.02° ,停留时间为 0.2 s)对样品进行结构表征.用 JSM-7500F 型扫描电子显微镜(日本电子株式会社)观察样品的微观形貌,并用 CHI660E 型电化学分析仪(上海辰华仪器有限公司)进行电学性能测试,测试频率为 0.01 Hz~1 MHz,所有样品的阻抗测试均在大气环境中进行.

2 结果与讨论

2.1 微观结构

非化学计量比 $\text{Na}_{0.50+x}\text{Bi}_{0.50-x}\text{MT}$ 样品的 X 射线衍射(XRD)谱如图 1 所示.由图 1(A)可见,除 $x=0.04$ 样品外,其他样品均显示为钙钛矿结构相.在 $x=0.04$ 样品中可观察到明显的杂相峰,通过 Jade 软件对全谱进行分析,结果表明,这些杂相为 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (PDF # 31-1329).由图 1(B)可见,随着

Na 摩尔分数的增加, 样品衍射峰位置先略向左偏移后再向右偏移. 这种变化可归因于随着 Na 摩尔分数的增加, 氧空位增多使晶格轻微膨胀所致. 当 Na^+ 的摩尔分数较高时, 新增的氧空位与晶格内部存在的阳离子空位形成缺陷偶极子, 导致晶胞略收缩. 非化学计量比 $\text{Na}_{0.50+x}\text{Bi}_{0.50-x}\text{MT}$ 样品的晶胞参数和晶胞体积列于表 1.

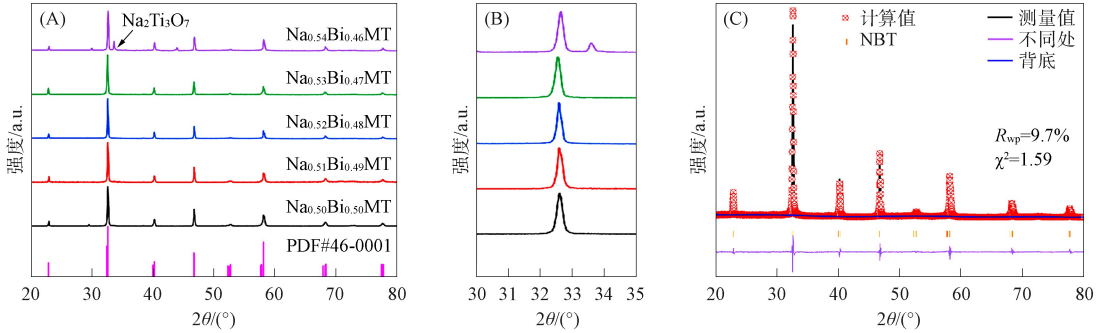


图 1 非化学计量比 $\text{Na}_{0.50+x}\text{Bi}_{0.50-x}\text{MT}$ 的 XRD 谱(A)、局部放大图(B)和 $\text{Na}_{0.52}\text{Bi}_{0.48}\text{MT}$ 的 XRD 精修谱

Fig. 1 XRD pattern of non-stoichiometric ratio $\text{Na}_{0.50+x}\text{Bi}_{0.50-x}\text{MT}$ (A), local magnified image (B) and XRD refined pattern of $\text{Na}_{0.52}\text{Bi}_{0.48}\text{MT}$

表 1 非化学计量比 $\text{Na}_{0.50+x}\text{Bi}_{0.50-x}\text{MT}$ 样品的晶胞参数和晶胞体积

Table 1 Unit cell parameters and unit cell volume of non-stoichiometric ratio $\text{Na}_{0.50+x}\text{Bi}_{0.50-x}\text{MT}$ samples

样品	$a=b/\text{nm}$	c/nm	V/nm^3
$\text{Na}_{0.50}\text{Bi}_{0.50}\text{MT}$	0.548 31	1.349 16	0.351 273
$\text{Na}_{0.51}\text{Bi}_{0.49}\text{MT}$	0.548 62	1.349 16	0.351 682
$\text{Na}_{0.52}\text{Bi}_{0.48}\text{MT}$	0.548 54	1.349 68	0.351 708
$\text{Na}_{0.53}\text{Bi}_{0.47}\text{MT}$	0.548 83	1.349 01	0.351 905
$\text{Na}_{0.54}\text{Bi}_{0.46}\text{MT}$	0.548 84	1.348 34	0.351 123

为更准确了解非化学计量比 $\text{Na}_{0.50+x}\text{Bi}_{0.50-x}\text{MT}$ 样品在 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 烧结 2 h 后的晶体结构, 以 $\text{Na}_{0.52}\text{Bi}_{0.48}\text{MT}$ 样品为例进行分析, 用 GSAS-2 软件对其 XRD 数据进行结构精修. 图 1(C) 为 $\text{Na}_{0.52}\text{Bi}_{0.48}\text{MT}$ 样品的 XRD 精修谱. 由图 1(C) 可见, 样品的衍射峰与四方晶相(空间群为 $R3c$) 对应, 并且通过对 Bragg 点位置的精修, 所得到的拟合优度(R_{wp})均小于 10% .

2.2 微观形貌分析

非化学计量比 $\text{Na}_{0.50+x}\text{Bi}_{0.50-x}\text{MT}$ 的扫描电子显微镜(SEM)照片如图 2 所示, 非化学计量比 $\text{Na}_{0.50+x}\text{Bi}_{0.50-x}\text{MT}$ 样品的平均晶粒尺寸列于表 2.

表 2 非化学计量比 $\text{Na}_{0.50+x}\text{Bi}_{0.50-x}\text{MT}$ 样品的平均晶粒尺寸

Table 2 Average grain sizes of non-stoichiometric ratio $\text{Na}_{0.50+x}\text{Bi}_{0.50-x}\text{MT}$ samples

样品	$\text{Na}_{0.50}\text{Bi}_{0.50}\text{MT}$	$\text{Na}_{0.51}\text{Bi}_{0.49}\text{MT}$	$\text{Na}_{0.52}\text{Bi}_{0.48}\text{MT}$	$\text{Na}_{0.53}\text{Bi}_{0.47}\text{MT}$	$\text{Na}_{0.54}\text{Bi}_{0.46}\text{MT}$
$d_{\text{g}}/\mu\text{m}$	0.82	0.92	1.15	1.02	0.80

由图 2 和表 2 可见: 在 $x=0.04$ 的样品中可观察到明显的层状杂相; 所有样品的晶粒尺寸分布表现出显著的不均匀性; 样品的平均晶粒尺寸随 Na 摩尔分数的增加呈先增加后减小的趋势, 该变化主要由于 Na 摩尔分数的增加会导致氧空位增多, 从而促进离子之间的移动和晶粒生长, 使平均晶粒尺寸增大所致. 随着 Na 摩尔分数的进一步增加, 由于固溶体的固溶极限, 当过量的 Na^+ 未完全融入晶胞中时, 容易与样品中的主体离子 Bi^{3+} , Ti^{4+} 和 Mg^{2+} 形成杂质, 并且在晶界上沉淀, 阻碍了晶粒的进一步生长, 因此平均粒径最终减小. 此外, Na 摩尔分数的进一步增加使 NBT 基晶格中 A 和 B 位离子无序化程度加剧, 在烧结过程中原子堆垛发生错排, 在晶粒内形成位错, 晶粒生长过程中位错与其他缺陷之间发生交互作用形成亚晶界, 具有细化晶粒的效果. $\text{Na}_{0.52}\text{Bi}_{0.48}\text{MT}$ 样品中 O, Na, Bi, Mg, Ti 的元素分布如图 3 所示. 由图 3 可见, $\text{Na}_{0.52}\text{Bi}_{0.48}\text{MT}$ 样品的所有元素均匀分布在样品中.

2.3 交流阻抗

非化学计量比 $\text{Na}_{0.50+x}\text{Bi}_{0.50-x}\text{MT}$ 在 $500\ ^\circ\text{C}$ 时的交流阻抗谱如图 4 所示. 由图 4 可观察到表示晶

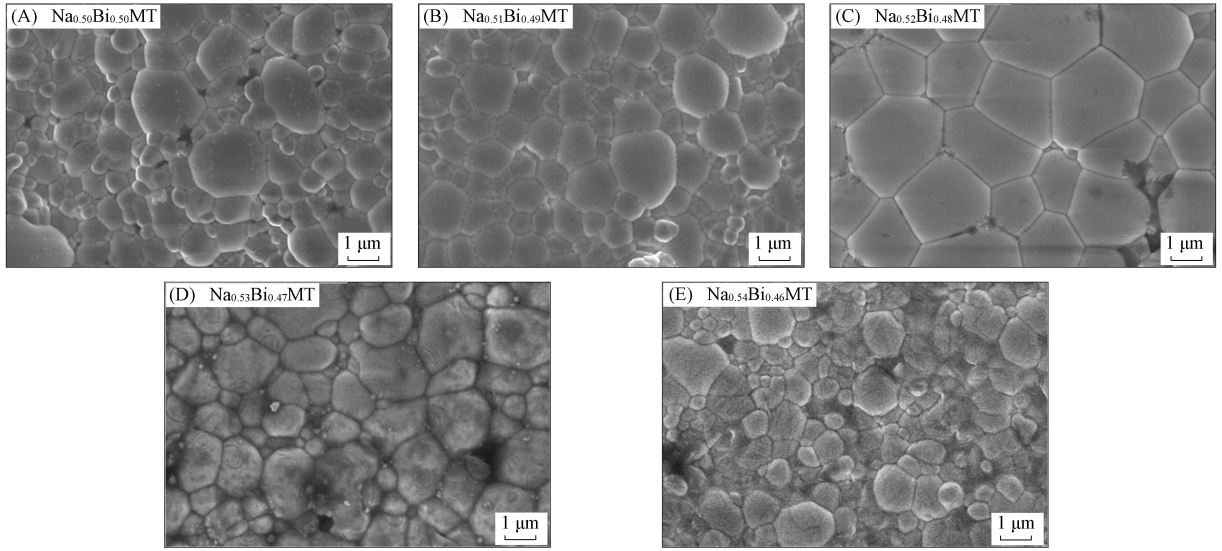


图 2 非化学计量比 $\text{Na}_{0.50+x}\text{Bi}_{0.50-x}$ MT 样品的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of non-stoichiometric ratio $\text{Na}_{0.50+x}\text{Bi}_{0.50-x}$ MT samples

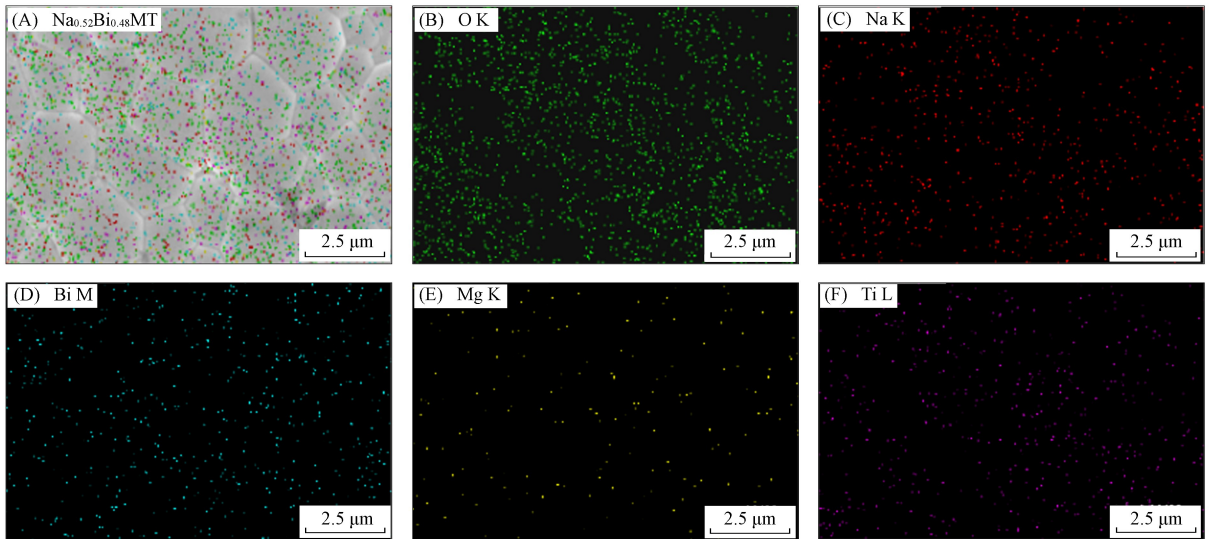


图 3 $\text{Na}_{0.52}\text{Bi}_{0.48}$ MT 样品中 O, Na, Bi, Mg, Ti 的元素分布

Fig. 3 Elemental distribution of O, Na, Bi, Mg and Ti of $\text{Na}_{0.52}\text{Bi}_{0.48}$ MT samples

界响应以及电极响应的两段半圆弧。由于晶粒部分圆弧响应频率较高, 超出现有设备条件范围, 因此无法得到完整的晶粒阻抗圆弧。本文选取晶粒拟合截距数值作为晶粒阻抗。由图 4 可见, 随着 Na/Bi 的增加, 晶界电阻呈先减小后增大的趋势, 其中 $\text{Na}_{0.52}\text{Bi}_{0.48}$ MT 的晶界电阻最小。

2.4 电导率

非化学计量比 $\text{Na}_{0.50+x}\text{Bi}_{0.50-x}$ MT 系列样品的晶粒电导率、宏观晶界电导率、表观晶界电导率和总电导率的 Arrhenius 关系曲线分别如图 5(A)~(D) 所示。由图 5(A) 可见, 随着 Na 摩尔分数的增加, 晶粒电导率呈先下降后上升再下降的趋势, 其中 $\text{Na}_{0.52}\text{Bi}_{0.48}$ MT 具有最大的晶粒电导率。影响晶粒导电的主要因素分别为载流子(即氧空位)含量和活化能。本文氧空位产生的机制可能是由于高温烧结使 Na^+ 和 Bi^{3+} 热蒸发或部分 Na^+ 取代 Bi^{3+} 所致。由于样品的晶胞体积变化与晶粒电导率变化规律不一致, 因此氧空位含量变化并非晶粒电导率变化的主导因素。400~500 °C 时 $\text{Na}_{0.50+x}\text{Bi}_{0.50-x}$ MT 样

品的活化能和空间电荷势列于表 3。由表 3 可见, 高温区(450~500 °C)中晶粒活化能(E_a^{bulk})呈先增大后减小再增大的变化趋势, 表明在高温区中影响晶粒电导的因素中活化能为主导因素。此外, 由文献[13,16]可推测晶粒活化能的变化, 一方面可归因于 Na/Bi 变化以及杂相产生使局部 Na 和 Bi 重排, 加剧了 A 位局部结构的无序, 导致 Na-Na-Ti 迁移通道变化, 使迁移所需克服势垒发生变化。另一方面 Na 摩尔分数的变化, 使 V'_{Na} 发生改变, V'_{Na} 和 V'_0 缺陷与 $V'_{\text{Na}}-V'_0-V'_{\text{Na}}$ 缺陷缔合体浓度也发生变化, 导致所需克服的缔合能发生了改变。

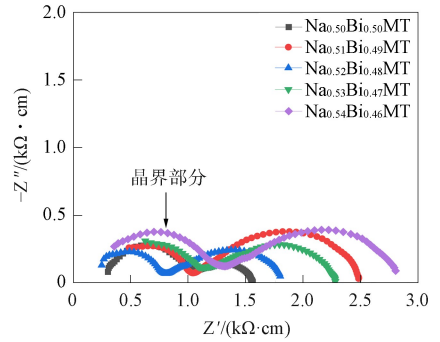


图 4 非化学计量比 $\text{Na}_{0.50+x}\text{Bi}_{0.50-x}$ MT 样品的交流阻抗谱

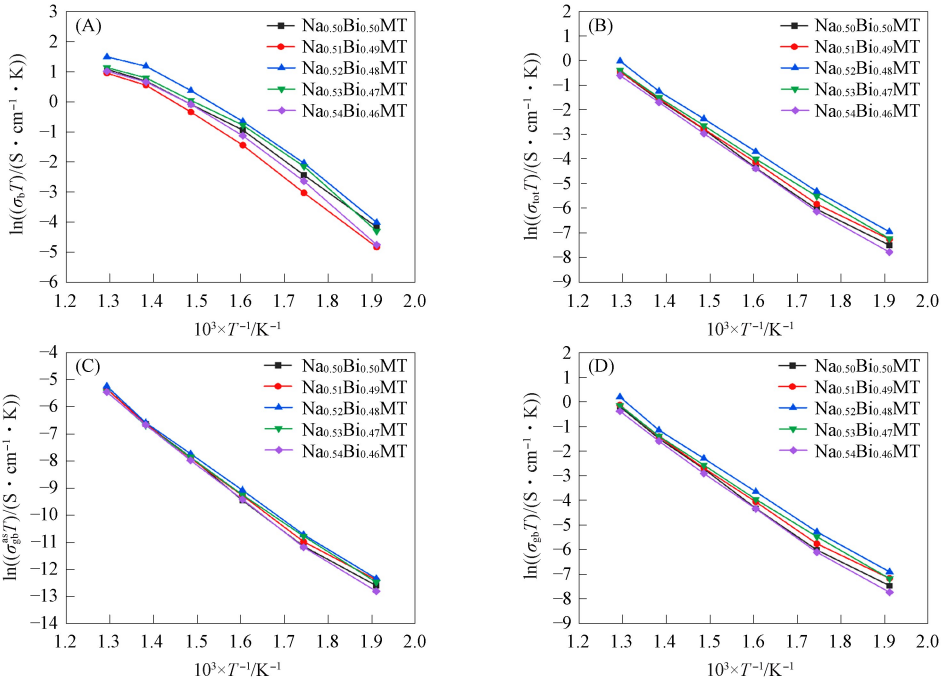


图 5 非化学计量比 $\text{Na}_{0.50+x}\text{Bi}_{0.50-x}$ MT 样品的晶粒电导率(A)、宏观晶界电导率(B)、表观晶界电导率(C)和总电导率(D)的 Arrhenius 图

Fig. 5 Arrhenius plots of grain conductivity (A), macroscopic grain-boundary conductivity (B), apparent grain-boundary conductivity (C) and total conductivity (D) of $\text{Na}_{0.50+x}\text{Bi}_{0.50-x}$ MT samples

表 3 450~500 °C 时 $\text{Na}_{0.50+x}\text{Bi}_{0.50-x}$ MT 样品的活化能和空间电荷势

Table 3 Activation energy and space charge potential of $\text{Na}_{0.50+x}\text{Bi}_{0.50-x}$ MT samples at 450—500 °C

样品	E_a^{bulk}	E_g^{gb}	$\Delta\varphi(0)$
$\text{Na}_{0.50}\text{Bi}_{0.50}$ MT	0.33	1.04	0.36
$\text{Na}_{0.51}\text{Bi}_{0.49}$ MT	0.38	1.01	0.32
$\text{Na}_{0.52}\text{Bi}_{0.48}$ MT	0.32	0.97	0.32
$\text{Na}_{0.53}\text{Bi}_{0.47}$ MT	0.33	0.99	0.33
$\text{Na}_{0.54}\text{Bi}_{0.46}$ MT	0.35	1.03	0.34

由图 5(B) 可见, 样品宏观晶界电导率随 Na 摩尔分数的增加呈先增大后减少的趋势, 其中 $\text{Na}_{0.52}\text{Bi}_{0.48}$ MT 明显高于其他样品的晶界电导率。这是由于平均晶粒尺寸增加, 导致晶界区域减小, 从而减弱了晶界对 O^{2-} 子传导的阻碍, 使宏观晶界电导率得到提升所致。当平均晶粒尺寸减小时, 晶界区域增加, 导致晶界对离子传导的阻碍增加, 从而宏观晶界电导率下降。考虑到 $\sigma=L/(S\times R)$ 中 L 并不能代表样品的实际晶界厚度, 基于“brick layer”模型用 $(L\times\delta_{\text{gb}})/d_g$ 代表样品真实晶界厚度^[17-19], 由

此得到 $\sigma_{\text{gb}}^{\text{as}} = (L \times \delta_{\text{gb}}) / (d_{\text{g}} \times S \times R_{\text{gb}})$ 为晶界的表观晶界电导率, 从而表征相关样品真实的晶界导电能力, 参考 CeO_2 基和 ZrO_2 基材料晶界厚度, 本文用 5 nm 作为样品的 δ_{gb} 进行计算, 且 δ_{gb} 的取值大小不会对样品的数据对比产生影响^[20-21].

由图 5(C) 可见, 随着 Na 摩尔分数的增加, σ_{gb} 和 σ 保持不变, 但样品之间的电导率差距逐渐缩小, 尤其在高温区 (450~500 °C). 综合考虑影响晶界导电能力的两个主要原因: 空间电荷势和晶界杂质覆盖率. 根据关系式

$$E_{\text{a}}^{\text{gb}} - E_{\text{a}}^{\text{bulk}} = 2e\Delta\varphi(0) - k_{\text{B}}T$$

可计算出样品的空间电荷势 (E_{a}^{gb}), 随着 Na 摩尔分数的增加, 样品的空间电荷势呈先减小后增大的变化趋势, 如表 3 所示. $x = 0 \sim 0.02$ 样品晶界电导率的逐步上升是由于空间电荷势降低所致, $x = 0.02 \sim 0.04$ 样品晶界电导率的逐渐下降是由于空间电荷势上升所致. 通过对晶界处存在杂质的 “brick layer” 模型改进后, 假设晶粒间的接触面是方形的, 若用 $(\omega/d_{\text{g}})^2$ 代表样品的杂质阻塞项, 则杂质阻塞项与样品的晶粒尺寸和纯样品中杂质含量及分布方式相关. 该系列样品平均晶粒尺寸先增大后减小, 杂质阻塞项 $(\omega/d_{\text{g}})^2$ 先减小后增大, 杂质覆盖率先增大后减小, 由于该规律不符合表观晶界电导率的规律, 因此空间电荷势是影响表观晶界电导率的主要因素.

根据关系式 $R_{\text{tot}} = R_{\text{bulk}} + R_{\text{gb}}$ 可知, R_{tot} 仅为 R_{bulk} 和 R_{gb} 的数学结果. 由图 5(D) 可见, 总电导率的变化趋势与晶界电导率相同, 这是由于在总电阻中晶界电阻占比较大所致, 综合考虑后, $\text{Na}_{0.52}\text{Bi}_{0.48}\text{MT}$ 样品的电学性能最优.

综上, 本文研究了 Na^+ 和 Bi^{3+} 非化学计量比对 $\text{Na}_{0.50+x}\text{Bi}_{0.50-x}\text{MT}$ 样品微观结构和电学性能的影响. 结果表明: 随着 Na 摩尔分数的增加, $\text{Na}_{0.52}\text{Bi}_{0.48}\text{MT}$ 样品的晶胞参数和晶胞体积呈先增大后减小的变化规律, 这是由于受氧空位含量与缺陷缔合焓的影响所致; 在样品中可观察到层状杂相, 且所有样品的晶粒尺寸分布均极不均匀; 活化能为影响晶粒电导的主要因素, 其中活化能变化的主要原因是随着 Na 摩尔分数的变化, 产生大量杂相, 导致局部 Na 和 Bi 重排, 加剧了 A 位局部结构的无序以及形成缺陷缔合所致; 宏观晶界电导率与表观晶界电导率均随 x 的增加呈先增大后减小的趋势, 其中 $\text{Na}_{0.52}\text{Bi}_{0.48}\text{MT}$ 样品的电学性能最优, 推断空间电荷势是主要影响因素. 因此, Na 和 Bi 摩尔分数的变化可显著影响 $\text{Na}_{0.50+x}\text{Bi}_{0.50-x}\text{MT}$ 系列样品的结构及电学性能, 其中 $\text{Na}_{0.52}\text{Bi}_{0.48}\text{MT}$ 样品在晶粒与晶界导电性能方面均最优, 表明优化 Na 和 Bi 的摩尔分数可提升材料性能.

参 考 文 献

- [1] LI M, PIETROWSKI M J, DE SOUZA R A, et al. A Family of Oxide Ion Conductors Based on the Ferroelectric Perovskite $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ [J]. *Nature Materials*, 2014, 13(1): 31-35.
- [2] LIANG B C, ZHU X T, YU H M, et al. Efficient Piezocatalytic Properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ Nanoparticles for Dye Degradation and Hydrogen Peroxide Production [J]. *Journal of Advanced Dielectrics*, 2025, 15(1): 2450006-1-2450006-10.
- [3] MUNI KRISHNAIAH A, KAIPANA A, MAYURI P N, et al. Impedance and Energy Storage Properties of NBT-SrTiO₃-KNbO₃ Lead-Free Ceramics [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2025, 36(2): 1-10.
- [4] 胡江南, 王俊, 江向平, 等. 不同烧结气氛对 $\text{Bi}_{0.47}\text{Na}_{0.47}\text{Ba}_{0.06}\text{Cu}_{0.015}\text{Ti}_{0.985}\text{O}_3$ 陶瓷微观结构与电性能的影响 [J]. *陶瓷学报*, 2023, 44(6): 1128-1138. (HU J N, WANG J, JIANG X P, et al. Effects of Different Sintering Atmospheres on the Microstructure and Electrical Properties of $\text{Bi}_{0.47}\text{Na}_{0.47}\text{Ba}_{0.06}\text{Cu}_{0.015}\text{Ti}_{0.985}\text{O}_3$ Ceramics [J]. *Journal of Ceramics*, 2023, 44(6): 1128-1138.)
- [5] YANG F, DEAN J S, HU Q D, et al. From Insulator to Oxide-Ion Conductor by a Synergistic Effect from Defect Chemistry and Microstructure: Acceptor-Doped Bi-Excess Sodium Bismuth Titanate $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.51}\text{TiO}_{3.015}$ [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(47): 25120-25130.
- [6] 杨斌, 李博锐, 程婉婉, 等. B 位 Fe^{3+} 掺杂 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.49}\text{TiO}_3$ 陶瓷的电导性能 [J]. *材料工程*, 2024, 52(5): 195-202. (YANG B, LI B R, CHENG W W, et al. Electrical Conductivity Properties of B-Site Fe^{3+} Doped

- $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.49}\text{TiO}_3$ Ceramics [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2024, 52(5): 195-202.)
- [7] BHATTACHARYYA R O S. Electrical Conductivity Study of B-Site Ga Doped Non-stoichiometric Sodium Bismuth Titanate Ceramics [J]. *Journal of Alloys and Compounds: An Interdisciplinary Journal of Materials Science and Solid-State Chemistry and Physics*, 2018, 746: 54-61.
- [8] YANG F, LI M, LI L, et al. Defect Chemistry and Electrical Properties of Sodium Bismuth Titanate Perovskite [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(13): 5243-5254.
- [9] YANG F, LI M, LI L, et al. Optimisation of Oxide-Ion Conductivity in Acceptor-Doped $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ Perovskite: Approaching the Limit [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(41): 21658-21662.
- [10] BHATTACHARYYA R, DAS S, OMAR S. High Ionic Conductivity of Mg^{2+} -Doped Non-stoichiometric Sodium Bismuth Titanate [J]. *Acta Materialia*, 2018, 159: 8-15.
- [11] CANGINI L, WOHNINSLAND A, DANIEI BREMECKER D, et al. Effect of Thermal Depolarization on the Poling-Induced Domain Texture and Piezoelectric Properties in Mg-Doped NBT-6BT [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2023, 106(11): 6879-6890.
- [12] DAWSON J A, CHEN H, TANAKA I. Crystal Structure, Defect Chemistry and Oxygen Ion Transport of the Ferroelectric Perovskite, $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$: Insights from First-Principles Calculations [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(32): 16574-16582.
- [13] ZHANG H W, RAMADAN A H H, DE SOUZA R A, et al. Atomistic Simulations of Ion Migration in Sodium Bismuth Titanate (NBT) Materials: Towards Superior Oxide-Ion Conductors [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(19): 9116-9123.
- [14] LI M, PIETROWSKI M J, DE SOUZA R A, et al. A Family of Oxide Ion Conductors Based on the Ferroelectric Perovskite $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ [J]. *Nature Materials*, 2013, 13(1): 31-35.
- [15] LI M, ZHANG H R, COOK S N, et al. Dramatic Influence of A-Site Nonstoichiometry on the Electrical Conductivity and Conduction Mechanisms in the Perovskite Oxide $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ [J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(2): 629-634.
- [16] HE X, MO Y. Accelerated Materials Design of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ Oxygen Ionic Conductors Based on First Principles Calculations [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(27): 18035-18044.
- [17] NORBY T, SUN X W, VIESTAD E. A Brick Layer Model for Surface Conduction in Porous Ceramics [J]. *Solid State Ionics*, 2023, 398: 116269-1-116269-16.
- [18] ECKHARDT J K, KREMER S, FUCHS T, et al. Influence of Microstructure on the Material Properties of LLZO Ceramics Derived by Impedance Spectroscopy and Brick Layer Model Analysis [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(40): 47260-47277.
- [19] QIAN J, YU Q H, JIANG Z Q, et al. Comparative Analysis of the Natural Convection Process between Hollow Concrete Brick Layer and Crushed Rock Layer [J]. *Cold Regions Science and Technology*, 2012, 70(1): 117-122.
- [20] 王欢, 杨文, 马羽欣, 等. 前驱粉体低温烧结温度与压强对 SDC 电解质电学性能的影响 [J]. *吉林大学学报(理学版)*, 2021, 59(5): 1278-1281. (WANG H, YANG W, MA Y X, et al. Effects of Low-Temperature Sintering Temperature and Pressure of Precursor Powders on the Electrical Properties of SDC Electrolytes [J]. *Journal of Jilin University (Science Edition)*, 2021, 59(5): 1278-1281.)
- [21] GUO X, SIGLE W, MAIER J. Blocking Grain Boundaries in Yttria-Doped and Undoped Ceria Ceramics of High Purity [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 86(1): 77-87.

(责任编辑:王 健)