

解析 Li^+ 和 Sr^{2+} 共掺杂对氧离子导体 $\text{Na}_{0.52}\text{Bi}_{0.48}\text{Ti}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ 电化学性能的影响

孔明慧, 李 润, 朱 沛, 郭翠婷, 杨 强, 刘润茹

(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: 用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、Raman 光谱和交流阻抗谱表征 1 000 °C 烧结温度制备的 $\text{Na}_{0.52}\text{Bi}_{0.48-2x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{Ti}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.005, 0.010, 0.015$) 多晶氧离子导体, 研究 Li^+ 和 Sr^{2+} 共掺杂浓度对该系列样品晶体结构、微观形貌和电化学性能的影响. 结果表明, 随着 Li^+ 和 Sr^{2+} 共掺杂浓度的增加, 所有样品均未出现明显杂质峰, 晶胞参数和晶胞体积随掺杂浓度的增加先减小后增大; 当 $x=0.010$ 时, 晶粒的电导率达到最大值, 约为未掺杂样品电导率的 2 倍; 当 $x=0.010$ 时, 样品的表观晶界电导率与宏观晶界电导率达到最佳值, 优于其他掺杂样品.

关键词: 钙钛矿结构; 固相法; 氧离子导体; 电导率; 共掺杂

中图分类号: TB39 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-5489(2025)04-1185-07

Analyzing Effect of Li^+ and Sr^{2+} Co-doping on Electrochemical Performance of Oxygen Ion Conductor $\text{Na}_{0.52}\text{Bi}_{0.48}\text{Ti}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$

KONG Minghui, LI Run, ZHU Pei, GUO Cuiting, YANG Qiang, LIU Runru

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

Abstract: We characterized $\text{Na}_{0.52}\text{Bi}_{0.48-2x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{Ti}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.005, 0.010, 0.015$) polycrystalline oxygen ion conductors prepared at a sintering temperature of 1 000 °C by using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Raman spectrum, and AC impedance spectroscopy to study the effect of the co-doping concentration of Li^+ and Sr^{2+} on the crystal structure, microstructure and electrochemical properties of the series of the samples. The results show that with increase of co-doping concentration of Li^+ and Sr^{2+} , no obvious impurity peaks were observed in all samples, and the unit cell parameters and unit cell volumes first decreases and then increases with the increase of doping concentration. When $x=0.010$, the grain conductivity reaches its maximum value, which is about twice that of the undoped sample. When $x=0.010$, the apparent grain-boundary conductivity and the macroscopic grain-boundary conductivity of the sample reach their optimal values, which are superior to other doped samples.

Keywords: perovskite structure; solid-state method; oxygen ion conductor; conductivity; co-doping

收稿日期: 2024-06-28.

第一作者简介: 孔明慧(2001—), 女, 汉族, 硕士研究生, 从事新能源电池的研究, E-mail: 1641610761@qq.com. **通信作者简介:** 刘润茹(1973—), 女, 汉族, 博士, 教授, 从事燃料电池电化学性能的研究, E-mail: runruliu@sina.com.

基金项目: 吉林省科技厅重点项目(批准号: 20230201133GX).

$\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NBT) 基材料作为一种新型氧离子导体, 其晶体结构为典型的 ABO_3 钙钛矿型. NBT 材料最初主要应用于铁电与压电领域, 但存在漏电问题. 研究表明, NBT 中氧空位的产生源于烧结过程中 Bi 元素挥发所致, 该过程导致形成氧空位, 并使材料具有一定的离子电导率^[1-2].

目前对单一碱金属离子(如 Li^+ , Na^+ , K^+)和碱土金属离子(如 Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+})掺杂 NBT 基材料的研究文献报道较多^[3-4], 但关于不同离子共掺杂 NBT 基材料的研究相对较少, 其作用机理尚不明确. 在其他多晶材料研究中, 由于共掺杂破坏了 CeO_2 基氧离子导体中氧空位的有序性, 因此提升了多晶材料的电导率^[5-6]. 在 LaGaO_3 氧离子导体系统中, Sr 和 Mg 共掺杂可扩大氧离子通道, 从而提高了离子电导率^[7]. 但这些机理是否适用于 NBT 基材料, 以及 Li^+ 和 Sr^{2+} 共掺杂对 NBT 基材料的影响目前尚未见文献报道.

基于此, 本文在 $\text{Na}_{0.52}\text{Bi}_{0.48}\text{Ti}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ 样品的基础上, 通过 Li^+ 和 Sr^{2+} 共掺杂, 研究杂质浓度、平均粒径、活化能、载流子浓度、杂质覆盖比率和空间电荷势等因素对 NBT 基材料晶粒与晶界导电性能的影响, 旨在揭示共掺杂对 NBT 基材料导电性能的作用机制, 为进一步优化材料性能提供理论依据.

1 实验

采用固相法合成 Li^+ 和 Sr^{2+} 共掺杂 $\text{Na}_{0.52}\text{Bi}_{0.48-2x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{Ti}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.005, 0.010, 0.015$) 系列样品. 以 Na_2CO_3 , TiO_2 , Bi_2O_3 , MgO , Li_2CO_3 , SrCO_3 为原料进行研磨. 将获得的前驱体粉末在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h, 以去除原料中吸附的 CO_2 和结晶水. 将煅烧后的粉末再次研磨, 并按不同掺杂浓度分别称取 0.45 g 粉末样品置于粉末压片机中, 在 200 MPa 下压制成直径为 13 mm、厚度约为 0.8 mm 的圆形致密粉末样品. 粉末样品在 $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 2 h 得到致密的陶瓷样品.

用 D2 型 X 射线衍射仪(德国 Bruker 公司, Cu 靶, $\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$, 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)表征陶瓷样品的晶体结构. 用 JSM-7500F 型扫描电子显微镜(日本电子株式会社)观察陶瓷样品的微观结构. 室温下用 LabRAM Odyssey 型共焦 Raman 光谱仪(法国 HORIBA 公司)在 488 nm 激光激发下得到陶瓷样品的 Raman 光谱, 输出激光功率为 10 mW.

2 结果与讨论

2.1 微观结构

$1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 $\text{Na}_{0.52}\text{Bi}_{0.48-2x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{Ti}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ 样品的 X 射线衍射(XRD)谱如图 1 所示. 由图 1 可见, 样品具有四方相的钙钛矿结构. $\text{Na}_{0.52}\text{Bi}_{0.48-2x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{Ti}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ 样品的晶胞参数和晶胞体积列于表 1. 由表 1 可见, 随着 Li^+ 和 Sr^{2+} 掺杂浓度的增加, $\text{Na}_{0.52}\text{Bi}_{0.48-2x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{Ti}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ 样品的晶胞参数和晶胞体积呈先减小后增大的趋势, 这可能是由于 Li^+ 和 Sr^{2+} 的综合半径小于 Bi^{3+} 的半径, 导致晶格收缩; 随着掺杂浓度的增加, 氧空位浓度逐渐增加, 导致晶格膨胀, 因此晶胞体积呈先减小后增大的趋势. XRD 和晶胞参数的结果表明, 即使在较高的掺杂浓度条件下, 掺杂离子仍能进入晶格阳离子位点, 而不使 NBT 基晶格发生明显变化.

$x=0.005$ 样品的 XRD 精修谱如图 2 所示. 由图 2 可见, 样品的衍射峰位置与 CIF 卡片中 NBT 的位置对应, 且该系列样品与四方晶相吻合(空间群为 $R3c$), Bragg 点位置精修结果的拟合优度 R_{wp} 均小于 10%, 该结果进一步表明对系列样品晶体结构的判断正确.

表 1 $\text{Na}_{0.52}\text{Bi}_{0.48-2x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{Ti}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ 样品的晶胞参数和晶胞体积

Table 1 Unit cell parameters and unit cell volumes of $\text{Na}_{0.52}\text{Bi}_{0.48-2x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{Ti}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ samples

样品	$a=b/\text{nm}$	c/nm	V/nm^3
$x=0$	5.488 8	13.456 3	351.084
$x=0.005$	5.482 4	13.471 5	350.665
$x=0.010$	5.482 0	13.478 4	350.800
$x=0.015$	5.481 6	13.485 9	350.935

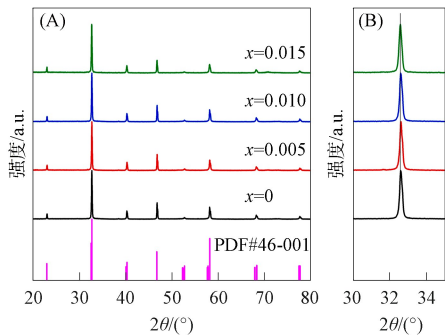


图 1 Na_{0.52}Bi_{0.48-2x}Li_xSr_xTi_{0.99}Mg_{0.01}O_{3-δ} 样品的 XRD 谱(A)和局部放大图(B)

Fig. 1 XRD pattern (A) and local magnified image (B) of Na_{0.52}Bi_{0.48-2x}Li_xSr_xTi_{0.99}Mg_{0.01}O_{3-δ} samples

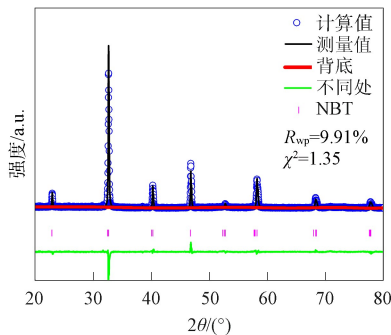


图 2 Na_{0.52}Bi_{0.47}Li_{0.005}Sr_{0.005}Ti_{0.99}Mg_{0.01}O_{3-δ} 样品的 XRD 精修谱

Fig. 2 XRD refined patterns of Na_{0.52}Bi_{0.47}Li_{0.005}Sr_{0.005}Ti_{0.99}Mg_{0.01}O_{3-δ} sample

2.2 微观形貌分析

Na_{0.52}Bi_{0.48-2x}Li_xSr_xTi_{0.99}Mg_{0.01}O_{3-δ}样品的扫描电子显微镜(SEM)照片如图 3 所示. 由图 3 可见, 该系列样品为多晶结构, 且晶粒大小分布广泛, 致密度良好. Na_{0.52}Bi_{0.48-2x}Li_xSr_xTi_{0.99}Mg_{0.01}O_{3-δ}样品的粒径分布如图 4 所示. 利用 Nano Measure 软件分析平均粒径, 由图 4 可见, 在 1 000 °C 的烧结条件下, 平均粒径随 Li⁺ 和 Sr²⁺ 掺杂浓度的增加而增大. 这是由于掺杂适量的 Li⁺ 和 Sr²⁺ 可降低样品的烧结温度, 从而促进烧结过程中扩散传质的进行所致. Na_{0.52}Bi_{0.48-2x}Li_xSr_xTi_{0.99}Mg_{0.01}O_{3-δ}样品的平均粒径尺寸列于表 2.

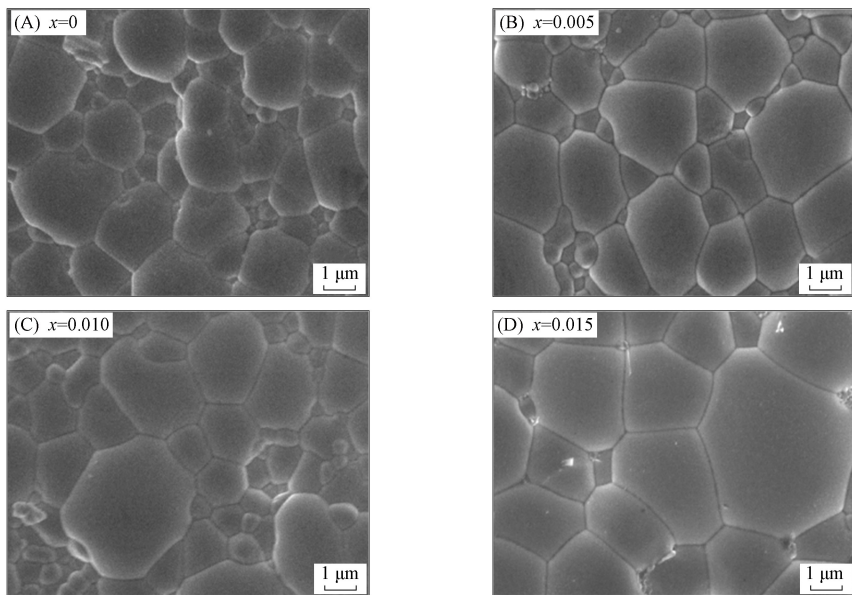


图 3 Na_{0.52}Bi_{0.48-2x}Li_xSr_xTi_{0.99}Mg_{0.01}O_{3-δ}样品的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of Na_{0.52}Bi_{0.48-2x}Li_xSr_xTi_{0.99}Mg_{0.01}O_{3-δ} samples

表 2 Na_{0.52}Bi_{0.48-2x}Li_xSr_xTi_{0.99}Mg_{0.01}O_{3-δ}样品的平均粒径尺寸

Table 2 Average particle sizes of Na_{0.52}Bi_{0.48-2x}Li_xSr_xTi_{0.99}Mg_{0.01}O_{3-δ} samples

样品	$x=0$	$x=0.005$	$x=0.010$	$x=0.015$
$d_g/\mu\text{m}$	1.18	1.61	1.77	2.66

2.3 Raman 光谱分析

Li⁺ 和 Sr²⁺ 共掺杂 NBT 基的归一化 Raman 光谱如图 5 所示, 根据 NBT 基 Raman 模式的特点, 将测试范围分为 4 个区域: 100~200 cm⁻¹为 A 区域, 该区域与 A 位离子振动有关; 200~400 cm⁻¹为 B 区域, 该区域与 Ti—O 键振动有关; 400~700 cm⁻¹为 C 区域, 该区域与氧八面体的振动和旋转有

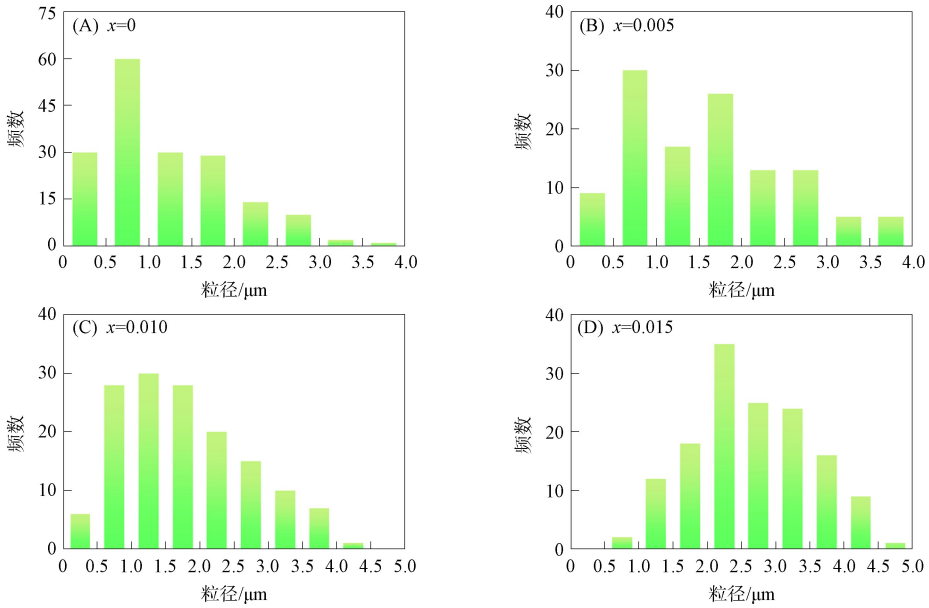


图 4 $\text{Na}_{0.52}\text{Bi}_{0.48-2x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{Ti}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ 样品的粒径分布

Fig. 4 Particle size distribution of $\text{Na}_{0.52}\text{Bi}_{0.48-2x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{Ti}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ samples

关, 当发生相变时, 八面体的变化状态更敏感; $700\sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$ 为 D 区域, 该区域与纵波和横波重叠有关^[8-11]. A 位的无序使 Raman 模重叠, 从而导致整体特征光谱具有相对宽化的特性.

为准确得到每个峰的偏移情况, 用 Gauss-Lorentz 函数将该系列样品的 Raman 光谱分为 7 个独立峰, 结果如图 6 所示. 由图 6 可见, A 区域峰的移动或扩展与亚晶格 A 的质量变化密切相关^[12-13]. $\text{Na}_{0.52}\text{Bi}_{0.48-2x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{Ti}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ 样品在 136 cm^{-1} 处 Raman 峰位随掺杂浓度的变化关系如图 7 所示. 由图 7 可见: A 区域的波数出现蓝移现象, 这是由于 A 位平均原子质量变化导致晶格发生畸变所致, 表明 A 位成功掺杂; 由于烧结过程中 Bi 元素易挥发, 当 Li^+ 和 Sr^{2+} 掺杂取代时, 离子质量较小, 因此频移并非均匀一致移动; 由波数蓝移可知, 四方相晶格中 Li/Sr—O 振动的极化率较高, 有利于提高样品的电导率^[14-15].

2.4 交流阻抗

$\text{Na}_{0.52}\text{Bi}_{0.48-2x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{Ti}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ 在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时的交流阻抗谱如图 8 所示. 由图 8 可观察到表示晶界响应和电极过程的两部分半圆弧. 由于晶粒部分圆弧响应频率较高, 超出现有设备测量范围, 因此无法得到完整的晶粒阻抗圆弧. 由图 8 可见, 随着 Li^+ 和 Sr^{2+} 浓度的增加, 晶界电阻呈先增大后减小再增大的趋势, 当 $x=0.010$ 时, 样品的晶界电阻显著降低.

2.5 电导率

$\text{Na}_{0.52}\text{Bi}_{0.48-2x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{Ti}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ 样品在 $250\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 内的晶粒电导率的 Arrhenius 图如图 9 所示. 由图 9 可见, 随着 Li^+ 和 Sr^{2+} 掺杂浓度的增加, 样品的晶粒电导率呈先增大后减小趋势, 但均高于未掺杂的 $\text{Na}_{0.52}\text{Bi}_{0.48}\text{Ti}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ 样品. 当 Li^+ 和 Sr^{2+} 的摩尔分数均为 $x=0.010$ 时, 晶粒的电导率达到最大值, 约为未掺杂样品电导率的 2 倍. 分析原因如下: 首先, 掺杂 Li^+ 和 Sr^{2+} 可使样品的孔隙缩小并促进晶粒长大, 从而增加了样品的相对密度, 促进了氧离子运输, 与 SEM 结果和平均粒径的数据对应. 其次, 由于价态较低的 Li^+ 和 Sr^{2+} 取代了 NBT 基氧离子导体晶格中价态较高的 Bi^{3+} , 导致晶格中产生了氧空位, 而氧空位浓度增加有助于加快氧离子的传输速率, 因此增加了样品的氧离子电导

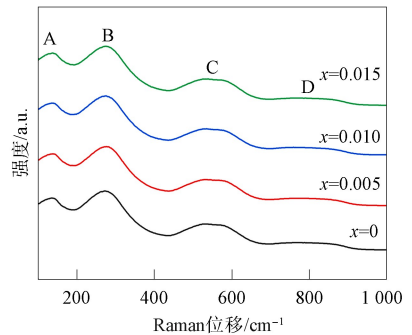


图 5 $\text{Na}_{0.52}\text{Bi}_{0.48-2x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{Ti}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ 样品的 Raman 光谱

Fig. 5 Raman spectra of

$\text{Na}_{0.52}\text{Bi}_{0.48-2x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{Ti}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ samples

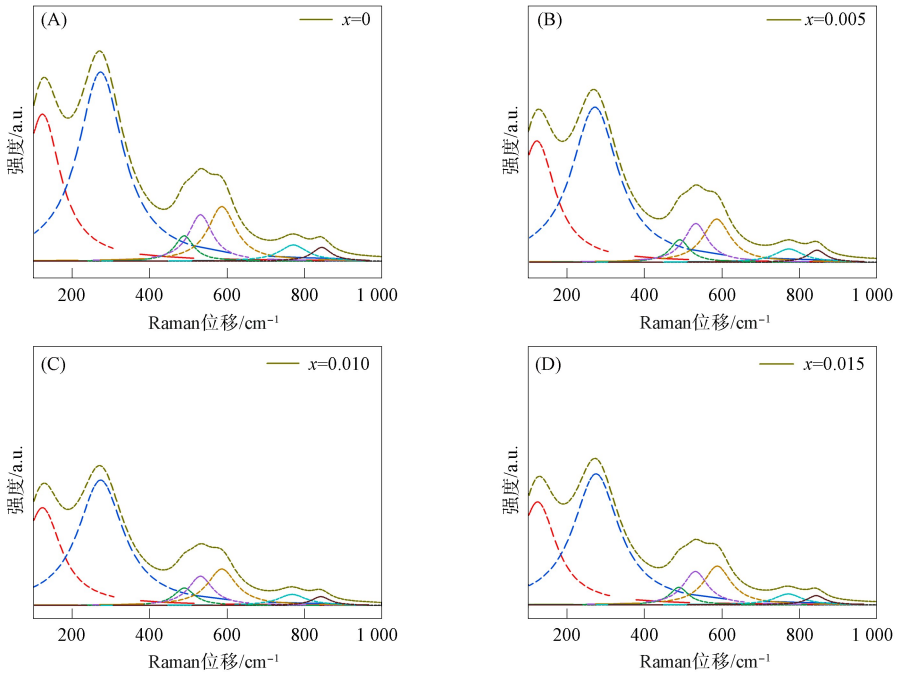


图 6 $\text{Na}_{0.52}\text{Bi}_{0.48-2x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{Ti}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ 样品的 Raman 光谱分峰拟合曲线

Fig. 6 Fitting curves of Raman spectral bifurcation peaks of $\text{Na}_{0.52}\text{Bi}_{0.48-2x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{Ti}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ samples

率. 但当掺杂浓度过高时, 氧空位浓度过大, 在库仑力的作用下, 阳离子缺陷与氧空位形成缺陷缔合 $[\text{V}'_{\text{Sr}}-\text{V}_\text{O}]$, 使有效氧空位浓度降低, 从而影响氧离子传输, 导致样品的晶粒电导率降低. 此外, 所有样品的晶粒电导率均随温度的升高而逐渐增加, 这是由于温度升高, 使氧离子的传输速率和电化学反应速率加快, 从而导致样品的离子电导率增加所致.

$\text{Na}_{0.52}\text{Bi}_{0.48-2x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{Ti}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ 样品的宏观晶界电导率和表观晶界电导率的 Arrhenius 图如图 10 所示. 利用公式 $\sigma=L/(S\times R)$ 计算样品的宏观晶界电导率, 结果如图 10(A) 所示. 由图 10(A) 可见, 样品的宏观晶界电导率随 Li^+ 和 Sr^{2+} 掺杂浓度的增加呈先下降后上升再下降的趋势, 当 $x=0.010$ 时, 宏观晶界电导率达到最大值.

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 $(L\times\delta_{\text{gb}})/d_{\text{g}}$ 代表样品的真实晶界厚度^[16-17], 由此得到样品的表观晶界电导率^[18-20], 结果如图 10(B) 所示. 由图 10(B) 可见, 表观晶界电导率随 Li^+ 和 Sr^{2+} 掺杂浓度的增加呈先下降后上升再下降的趋势, 当 $x=0.010$ 时, 表观晶界电导率达到最大值. 晶界电导率下降是由于空间电荷和晶界杂质覆盖率增加所致. $400\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 时 $\text{Na}_{0.52}\text{Bi}_{0.48-2x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{Ti}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ 样品的活化能和空间电荷势列于表 3.

表 3 $400\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 时 $\text{Na}_{0.52}\text{Bi}_{0.48-2x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{Ti}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ 样品的活化能和空间电荷势

Table 3 Activation energy and space charge potential of $\text{Na}_{0.52}\text{Bi}_{0.48-2x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{Ti}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ samples at $400\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$

样品	$E_{\text{a}}^{\text{b}}/\text{eV}$	$E_{\text{sc}}^{\text{b}}/\text{eV}$	$\Delta\varphi(0)/\text{eV}$
$x=0$	0.57	1.14	0.29
$x=0.005$	0.50	1.14	0.32
$x=0.010$	0.49	0.99	0.25
$x=0.015$	0.52	1.13	0.31

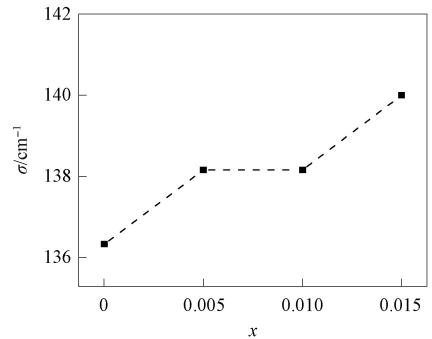


图 7 $\text{Na}_{0.52}\text{Bi}_{0.48-2x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{Ti}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ 样品在 136 cm^{-1} 处 Raman 峰位随掺杂浓度的变化关系

Fig. 7 Relationship between Raman peak position of $\text{Na}_{0.52}\text{Bi}_{0.48-2x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{Ti}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ samples and doping concentration at 136 cm^{-1}

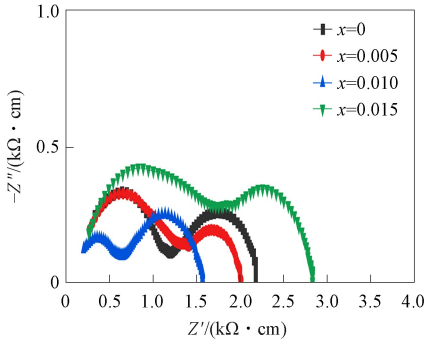


图 8 $\text{Na}_{0.52}\text{Bi}_{0.48-2x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{Ti}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ 的交流阻抗谱

Fig. 8 AC impedance spectra of

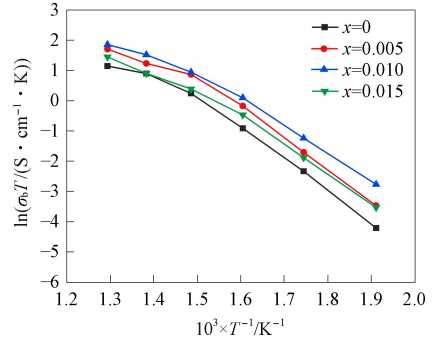
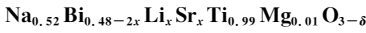


图 9 $\text{Na}_{0.52}\text{Bi}_{0.48-2x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{Ti}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ 样品的晶粒电导率的 Arrhenius 图

Fig. 9 Arrhenius plot of grain conductivity of

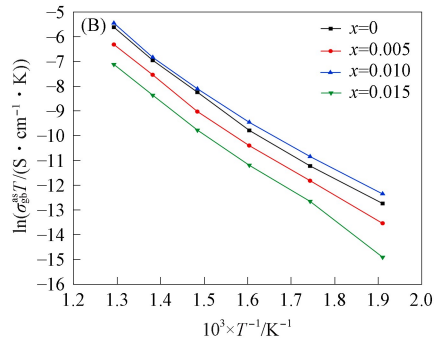
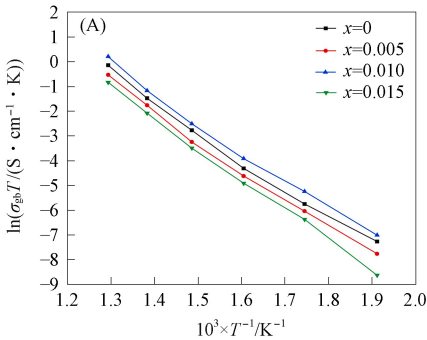
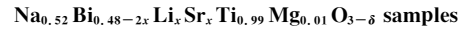


图 10 $\text{Na}_{0.52}\text{Bi}_{0.48-2x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{Ti}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ 样品的宏观晶界电导率(A)和表观晶界电导率(B)的 Arrhenius 图

Fig. 10 Arrhenius plots of macroscopic grain-boundary conductivity (A) and apparent grain-boundary conductivity (B) of $\text{Na}_{0.52}\text{Bi}_{0.48-2x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{Ti}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ samples

由表 3 可见,随着 Li^+ 和 Sr^{2+} 掺杂浓度的增加,空间电荷势($\Delta\varphi(0)$)呈先增大后减小再增大的趋势,由于该表观晶界电导率的变化与空间电荷势的变化相互对应,因此,该系列样品的表观晶界电导率主要受空间电荷势的影响。

综上,本文用 XRD、SEM、Raman 光谱和交流阻抗谱表征 1 000 °C 烧结温度制备的 $\text{Na}_{0.52}\text{Bi}_{0.48-2x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{Ti}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0,0.005,0.010,0.015$) 多晶氧离子导体,研究 Li^+ 和 Sr^{2+} 共掺杂浓度对该系列样品晶体结构、微观形貌和电化学性能的影响。结果表明,所有样品均为纯钙钛矿结构,随着 Li^+ 和 Sr^{2+} 浓度的增加,晶胞参数和晶胞体积均呈先减小后增大的趋势:晶胞参数和晶胞体积先减小是由于 Li^+ 和 Sr^{2+} 的综合半径小于 Bi^{3+} 的半径,导致晶格收缩所致;晶胞参数和晶胞体积增加是由于随着掺杂浓度的增加,产生了氧空位,导致晶格膨胀所致。当 $x=0.010$ 时,晶粒电导率达到最大值,约为未掺杂样品电导率的 2 倍。晶粒电导率增加是由于低价 Li^+ 和 Sr^{2+} 取代高价 Bi^{3+} 产生了氧空位所致;晶粒电导率降低是由于高掺杂浓度下氧空位发生了缺陷缔合以及产生杂相所致。当 $x=0.010$ 时,表观晶界电导率与宏观晶界电导率均达到最佳值,优于其他掺杂样品,这是由于空间电荷势在晶界电导率的变化中起主导作用所致。

参 考 文 献

[1] 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.

[2] 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.

[3] 周乃吉, 吴修胜, 温红娟, 等. 增强钛酸铋钠基陶瓷储能研究进展 [J]. 材料导报, 2025(6): 14-30.

- (ZHOU N J, WU X S, WEN H J, et al. Research Progress on Enhanced Sodium Bismuth Titanate-Based Ceramics for Energy Storage [J]. *Materials Review*, 2025(6): 14-30.)
- [4] CAO W, TU J, LIN Q, et al. Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-Based Ceramics with Large Energy Density and High Efficiency under Low Electric Field [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2023, 34(10): 928-936.
- [5] 王广泽, 韩飞, 刘晗, 等. Pr、Sm、Gd共掺杂CeO₂基中温固体氧化物燃料电池电解质材料的制备与电化学性能研究 [J]. *长春师范大学学报*, 2024, 43(2): 38-42. (WANG G Z, HAN F, LIU H, et al. Preparation and Electrochemical Performance of Electrolyte Materials for Pr, Sm and Gd Co-doped CeO₂-Based Medium Temperature Solid Oxide Fuel Cells [J]. *Journal of Changchun Normal University*, 2024, 43(2): 38-42.)
- [6] 李小勇, 宁小亮, 徐传伟, 等. SOFC氧离子导体电解质材料的研究进展及性能优化策略 [J]. *现代技术陶瓷*, 2023, 44(1): 33-42. (LI X Y, NING X L, XU C W, et al. Research Progress and Performance Optimization Strategy of SOFC Oxygen-Ion Conductor Electrolyte Materials [J]. *Modern Technical Ceramics*, 2023, 44(1): 33-42.)
- [7] YU S, BI H, SUN J, et al. Effect of Grain Size on the Electrical Properties of Strontium and Magnesium Doped Lanthanum Gallate Electrolytes [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 777: 244-251.
- [8] SINGH P, PANDEY R, SINGH P. Polyol-Mediated Synthesis of Bi-Deficient Mg²⁺-Doped Sodium Bismuth Titanate and Study of Oxide Ion Migration Behavior with Functional Properties [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 860: 158492-1-158492-12.
- [9] XU W, LI X, LI Q, et al. Spectroscopic Study of Phase Transitions in Ferroelectric Bi_{0.5}Na_{0.5}Ti_{1-x}Mn_xO_{3-δ} Films with Enhanced Ferroelectricity and Energy Storage Ability [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 768: 377-386.
- [10] BENYOUSERF M, ZANNEN M, BELHADI J, et al. Complex Impedance and Raman Spectroscopy of Na_{0.5}(Bi_{1-x}Dy_x)_{0.5}TiO₃ Ceramics [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(8): 10979-10991.
- [11] ZHANG M S, SCOTT J, ZVIRGZDS J. Raman Spectroscopy of Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ [J]. *Ferroelectrics Letters Section*, 1986, 6(5): 147-152.
- [12] ZHOU C, LIU X, LI W, et al. Microstructure and Electrical Properties of Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-Bi_{0.5}K_{0.5}TiO₃-LiNbO₃ Lead-Free Piezoelectric Ceramics [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2009, 70(3/4): 541-545.
- [13] LIU X, YUAN C, LUO F, et al. Microstructures and Electrical Properties of (1-x)Li_{0.5}Sm_{0.5}TiO_{3-x}Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ Ceramics [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 223: 24-31.
- [14] MENDEZ-GONZÁLEZ Y, PELÁIZ-BARRANCO A, CURCIO A, et al. Raman Spectroscopy Study of the La-Modified (Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.92}Ba_{0.08}TiO₃ Lead-Free Ceramic System [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2019, 50(7): 1044-1050.
- [15] XU X, LIU X, RAO R, et al. Electrical Properties and Conduction Mechanisms of K, Ga Co-substituted Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ Ferroelectrics [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(14): 24-31.
- [16] INHOMOGENEOUS L, BOUNDARIES G. Finite-Element Calculations on the Impedance of Electroceramics with Highly Resistive Grain Boundaries [J]. 1999, 82(12): 3486-3493.
- [17] WANG H, MA Y, YANG W, et al. Understanding the Conduction Mechanism of Acceptor-Doped Ceria Oxygen Ion Conductors by Photoluminescence Analysis [J]. *Ceramics International*, 2022, 48(19): 27343-27348.
- [18] GUO X, WASER R. Electrical Properties of the Grain Boundaries of Oxygen Ion Conductors: Acceptor-Doped Zirconia and Ceria [J]. *Progress in Materials Science*, 2006, 51(2): 151-210.
- [19] 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.
- [20] SUN X, WANG T, YAN D, et al. Insight into Impurity Scavenging Effect of Gadolinium-Doped Ceria Electrolytes [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(6): 7218-7222.