

氧化铌在玻璃中的应用进展

郑金峰¹, 芦建超¹, 杨蕊¹, 师彦春², 郭爱民², 郑秋菊¹

(1. 齐鲁工业大学材料科学与工程学院, 济南 250353; 2. 中信金属股份有限公司, 北京 100004)

摘 要: 氧化铌以其优异的物理化学性能在玻璃领域的应用越来越广泛。本文总结了氧化铌在玻璃和微晶玻璃中应用的基础研究成果。氧化铌在玻璃中的结构作用较复杂, 主要以玻璃网络中间体的形式存在。氧化铌加入不同玻璃体系后会对网络结构有不同程度的影响, 从而对玻璃性能产生影响。含铌玻璃和微晶玻璃的性能研究主要集中在光学性能和电学性能。氧化铌可作为无铅玻璃中取代氧化铅的重要氧化物, 具有广阔的工业应用前景。针对氧化铌在玻璃行业研究和应用现状, 对今后的发展方向进行了展望: 在铌酸盐玻璃中引入镧系稀土离子, 探测做上转换用的更高激发态的荧光, 同时开发具有高密度光存储的光信通讯和光学信号放大器; 在铌酸盐玻璃陶瓷中添加稀土离子改性, 调控陶瓷相的析晶种类, 实现对玻璃陶瓷结构和介电性能的改善。

关键词: 氧化铌; 玻璃; 微晶玻璃; 光学性能; 介电性能

中图分类号: TQ171.71 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)04-1193-08

网络出版时间: 2022-03-22



Progress on Niobium Oxide Application in Glasses

ZHENG Jinfeng¹, LU Jianchao¹, YANG Rui¹, SHI Yanchun², GUO Aimin², ZHENG Qiuju¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Qilu University of Technology, Jinan 250353, China;

2. Citic Metal Company Limited, Beijing 100004, China)

Abstract: Niobium oxide is widely used in glass field due to its excellent physical and chemical properties. This review summarized the fundamental research results of the application of niobium in glass and glass ceramics. The structure function of niobium oxide in glass is complex, and it mainly acts as glass network intermediate. The addition of niobium oxide into different glass systems have different effects on the network structure, thus affecting the properties of glass. The research work on niobium containing glass and glass ceramics mainly focuses on the optical and electrical properties. Niobium oxide can be used as an important oxide to replace lead oxide in lead-free glasses. Based on the research and application of niobium in glass field, the future development directions were discussed. The structure and dielectric properties of niobate glass ceramics can be improved by adding rare-earth element ions into niobate glass ceramics to adjust the crystal type.

Keywords: niobium oxide; glass; glass ceramics; optical properties; dielectric properties

氧化铌具有优越的物理化学性能, 被广泛应用于光学镜头、钢铁、超导材料、航空航天、原子能等领域。氧化铌在玻璃中的应用很多集中在光学玻璃中, 含铌玻璃的折射率高、重量轻, 化学稳定性高。由于其在高温作用下比较稳定, 常用于改善掺

杂稀土元素的光学玻璃的玻璃成形能力。含铌玻璃兼具玻璃的良好透光性和优良的上转换发光效率, 在上转换领域拥有广阔的应用前景。另外, 氧化铌在低介电玻璃中的应用也已引起人们关注。铌硅酸盐微晶玻璃由于其特殊的结构和强度高、绝缘电阻

收稿日期: 2021-11-17。 修订日期: 2021-12-16。

基金项目: 中信金属发展奖励基金(20212701B114159)。

第一作者: 郑金峰(1997—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 郑秋菊(1983—), 女, 副教授。

Received date: 2021-11-17. Revised date: 2021-12-16

First author: ZHENG Jinfeng (1997—), female, Master candidate.

E-mail: 17862979507@163.com

Correspondent author: ZHENG Qiuju (1983—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: qlzhengqj@163.com

高、化学稳定性强等优异性能,在铁电材料、压电材料和发光材料等方面脱颖而出。近年来,随着环保要求的提高,无铅玻璃的市场越来越大,氧化铌在无铅玻璃中的应用将有巨大市场。本文将主要从氧化铌在玻璃和微晶玻璃中的应用进行总结,对氧化铌在无铅玻璃中的应用前景进行综述,并对含铌玻璃和微晶玻璃未来的发展方向进行展望。

1 氧化铌在玻璃中的应用

五氧化二铌(Nb_2O_5)一般被认为是一种玻璃网络中间体,在玻璃结构中, Nb^{5+} 以 $[\text{NbO}_4]$ 四面体或 $[\text{NbO}_6]$ 八面体的形式存在, $[\text{NbO}_4]$ 四面体可以参与玻璃网络结构形成,与氧原子主要形成桥氧的连接形式,可以进入网络结构;而 $[\text{NbO}_6]$ 八面体不参与网络结构的形成,与氧原子主要以非桥氧的形式连接,作为网络修饰体存在于玻璃中。但 Nb_2O_5 在不同玻璃体系中的结构作用比较复杂,取决于具体的玻璃组成,比如在铌硅酸盐玻璃系统中,当存在游离氧过多时, $[\text{NbO}_6]$ 比 $[\text{NbO}_4]$ 更有利于玻璃形成^[1]。 Na_2O 的存在破坏了硅氧网络,使网络结构中非桥氧增多,此时铌倾向于以 $[\text{NbO}_6]$ 进入网络。这是因为 $[\text{NbO}_6]$ 的静电价强度为 $5/6$,与 $[\text{NbO}_4]$ 的 $5/4$ 相比, $[\text{NbO}_6]$ 与 $[\text{SiO}_4]$ (=1)的静电价强度更接近,顶角相连后稳定性更好。另一方面, $[\text{NbO}_6]$ 带负电,进入网络后 Na^+ 离子会起电荷补偿作用,使结构稳定;但 $[\text{NbO}_4]$ 带正电,进入网络后电荷难以平衡,使玻璃结构不稳定。

含铌玻璃在上转换领域有非常广阔的应用前景,因为其同时具有玻璃良好的透光性和较高的上转换发光效率。栗佳颖等^[2]制备了以 Nb_2O_5 为基质的上转换发光玻璃,发现当加入 10% (摩尔分数) La_2O_3 时,玻璃的形成能力最强,并且玻璃的上转换发光最强。马天飞和王中才将氧化铌引入含镧的硼酸盐和硅酸盐稀土光学玻璃,对铌硼酸盐和铌硅酸盐玻璃的结构进行了系统的研究^[3]。通过玻璃的结构分析发现,铌在玻璃中有四配位和六配位两种配位状态,同时形成了新的 Nb—O—B 、 Nb—O—Si 和 Nb=O 化学键,这 3 种化学键在高温下具有较高的热稳定性,显著降低了含镧硼酸盐玻璃在熔制过程中的挥发,并提高了玻璃抵抗析晶的能力。由于加入了 Nb_2O_5 ,减弱了碱金属和碱土金属离子的断网作用,玻璃网络中的非桥氧数大量减少。硼离子由 $[\text{BO}_3]$ 转变为 $[\text{BO}_4]$, $[\text{NbO}_4]$ 四面体与 $[\text{BO}_4]$ 或 $[\text{SiO}_4]$ 共同形成一个更稳定的玻璃结构。这些结构特点使

得光学玻璃的紫外吸收限向短波方向移动,光透过率明显提高。

碲酸盐玻璃由于具有优良的光学性能,在很多光学领域都有潜在的应用。碲酸盐玻璃的软化点较低可作为太阳能电池正面电极浆料中的粘结剂;热膨胀系数较低可以作为金属和玻璃的封接材料。曹秀华等研究的 $\text{TeO}_2\text{—PbO—Bi}_2\text{O}_3\text{—Nb}_2\text{O}_5$ 玻璃^[4]、王艳玲等研究的 $\text{TeO}_2\text{—Bi}_2\text{O}_3\text{—Nb}_2\text{O}_5$ 玻璃、李光伟等研究的 $\text{TeO}_2\text{—ZnO—BaF}_2\text{—Nb}_2\text{O}_5$ 系列玻璃^[5]中, Nb_2O_5 可以降低玻璃的软化温度和热膨胀系数,提高玻璃转变温度和析晶温度,使得玻璃的形成能力变强。直接允许跃迁、间接允许跃迁及能量带隙都减小,从而增强玻璃的非线性光学性能。

Algarni 等研究了一系列 $\text{TeO}_2\text{—LiNbO}_3\text{—Nb}_2\text{O}_5\text{—BaF}_2\text{—La}_2\text{O}_3$ 玻璃的热稳定性和光学性能^[6]。发现随着 Nb_2O_5 含量的增加,线性折射率、三阶磁化率和摩尔极化率均增加。摩尔极化率的增加表明玻璃基体中非桥氧数目的增加,玻璃网络修饰体配位数的增加使得折射率增加和能带间隙值降低。Rammah 等对 $\text{TeO}_2\text{—LiNbO}_3\text{—BaO—BaF}_2\text{—La}_2\text{O}_3$ 系列玻璃的光学性能和 γ 射线屏蔽特性进行了深入研究^[7]。他们发现 TeO_2 含量最高的玻璃具有最高的线性衰减系数和最低的半衰减层,因此可以作为屏蔽中子的候选材料。

林健研究了碲铌玻璃的结构与性质^[8],发现在玻璃中铌以少量的 $[\text{NbO}_4]$ 四面体和 $[\text{TeO}_4]$ 双三角锥体、 $[\text{TeO}_{3+1}]$ 、 $[\text{TeO}_3]$ 三角锥体共同形成网络骨架,剩余的铌以 $[\text{NbO}_4]$ 八面体存在于网络空隙中,使玻璃结构更加稳定。当在玻璃中引入第三元氧化物时,会对网络结构有不同程度的影响。玻璃的紫外截止波长随着 Nb_2O_5 的引入而略有蓝移,但当引入第三元氧化物后,玻璃的紫外截止波长随着 $[\text{TeO}_4]$ 相对含量的增加而发生红移现象。在含铋的碲铌玻璃中掺入不同的稀土离子时,可以提高玻璃的三阶非线性光学性能。

Wajhal 等用反向 Monte Carlo 方法模拟了 $\text{LiNbO}_3\text{—TeO}_2$ 玻璃的结构^[9]。利用反向 Monte Carlo 方法可将全中子衍射数据模拟出来,并在此基础上计算出部分原子对分布函数,配位数分布,键角分布等。随着 LiNbO_3 含量的增加, $[\text{TeO}_4]$ 会转变为 $[\text{TeO}_3]$ 结构单元。同时还证实了 $[\text{NbO}_6]$ 八面体是玻璃网络连接的组成部分。这些模拟结果对于我们深入理解铌在玻璃中的结构作用至关重要。

Hasim 和 Rohani 在锂碲铌玻璃中共掺杂

$\text{Er}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$, 光致发光强度及受激发射截面均增强^[10]。在发光光谱的 497, 550, 618 nm 和 635 nm 出现了 4 个明显的发射峰, 该材料可用作宽带放大器。罗丽庆等在碲铌基玻璃中掺杂了各种离子, 研究其对光学性能的影响^[11]。当加入的离子为 Zn^{2+} 、 B^{3+} 、 Ti^{4+} 时, 玻璃的紫外截止波长无明显变化, 但是增大了玻璃的透过率; 加入 Ce^{4+} 、 Er^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Nd^{3+} 和 Y^{3+} 离子使玻璃紫外吸收截止波长发生红移, 加入 La^{3+} 和 Tb^{3+} 使玻璃紫外吸收截止波长产生蓝移。陈东丹等在掺铌的碲酸盐玻璃中加入氧化铌^[12], 发现 Nb_2O_5 的加入能提高玻璃的热稳定性, 并且具有较大的受激发射截面和荧光半宽高, 是一种理想的宽带光纤放大器用基质玻璃。赵振宇等在碲铌锌玻璃中掺入 Eu_2O_3 ^[13], 发现铕离子使玻璃折射率降低, 并且铕离子的加入, 破坏了 $\text{Te}-\text{O}$ 键连接, 导致玻璃的非线性极化率明显增强, 响应时间大大缩短。

钛钽硅酸盐玻璃由于具有良好的透红外光和抗热冲击性能, 被广泛应用于光学领域, 并且可以被拉制成纤维做电子产品的增强材料。童超将 Nb_2O_5 引入钛钽硅酸盐玻璃^[14], 硅在玻璃中以 Q^4 、 Q^3 以及少量的 Q^2 形态存在, 钛以 $[\text{TiO}_4]$ 存在, 加入少量 Nb_2O_5 时, $[\text{SiO}_4]$ 与 $\text{Si}-\text{O}-\text{Nb}$ 键以顶角相连, 增强网络结构; 当铌含量过高时, 氧化铌起网络修饰体作用, 桥氧含量减少, 网络连接度下降。玻璃的弹性模量呈现先增加后减小的趋势, 失透上限温度先降低后升高。

低介电玻璃由于其较低的介电常数和介电损耗、优良的热稳定性和化学稳定性, 在光电子和光通讯等领域成为应用非常广泛的电性能材料。随着集成电路的迅速发展, 要求互联的介质具有较低的介电常数, 以有效减小阻抗延迟。铌硼酸盐玻璃是低介电玻璃体系的重要组成之一。李长久^[15]和沈阳^[16]使用 Ta_2O_5 逐渐取代 $\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃中的 Nb_2O_5 , 提高了玻璃的热稳定性, 在晶化处理后, 玻璃的介电常数和介电损耗都呈现出先减小后增大的非线性变化。此外, 将钽-铌酸盐玻璃与高硼硅酸盐玻璃掺杂, 制备出的玻璃比两个单独玻璃体系的介电常数要低很多, 但是介电损耗增加 1 个数量级, 这是由于玻璃结构内部形成了大量的空隙。

2 氧化铌在微晶玻璃中的应用

微晶玻璃兼具玻璃的高透明度和晶体的高韧性和高发光效率, 可以用作固体激光材料、上转换发

光材料和光存储材料, 被广泛应用于电子与微电子、航天航空和机械制造等领域。铌酸盐微晶玻璃机械强度高、热膨胀系数小, 是一种非常重要的发光基质材料, 拥有广阔的应用领域。

邓爽等通过熔融晶化法得到了主晶相为 CaNb_2O_6 的 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的透明铌硅酸盐微晶玻璃^[17]。该材料兼顾玻璃和晶体的优点, 例如易加工, 且发光效率高。铌在氧化物玻璃中一般以 $[\text{NbO}_6]$ 八面体和 $[\text{NbO}_4]$ 四面体 2 种形式存在, 并形成 $\text{Nb}=\text{O}$ 双键, 玻璃的网络结构也由于双键的存在使得连接度增强, 因此制备的微晶玻璃具有良好的热稳定性。玻璃基质中声子能量的强弱会影响掺杂稀土离子的发光性能, 保持 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 的掺杂浓度一致, 在 800 °C 热处理玻璃 2 h, 得到微晶玻璃样品。对比相同组分 2 个样品的发射光谱($\lambda_{\text{ex}}=980 \text{ nm}$), 微晶玻璃的发射峰强度明显的高于没有热处理的玻璃样品的发射峰, 这是因为 CaNb_2O_6 晶体与稀土离子的结合可以提高光学性能, 而普通玻璃的声子能量较高, 使得稀土离子发生非辐射跃迁的几率增大, 损失的能量较多, 所以发射峰强度减弱。铌硅酸盐微晶玻璃优异的发光性能使其成为一种潜在的上转换发光材料。

宋琼等^[18-19]通过两步热处理分别得到了含有 NaNbO_3 和 LiNbO_3 纳米晶相的微晶玻璃, 在玻璃基质中引入 Eu^{3+} , 比较玻璃析晶前后发光性能的变化。X 射线衍射(XRD)数据发现, 随着热处理温度的提高和热处理时间的延长, 析出晶体的衍射峰强度增强; 而且热处理温度的升高对玻璃的形貌也有较为明显的影响, 其结果与邓爽等的结论一致。通过荧光光谱分析得到, 微晶玻璃的发射峰强度明显强于玻璃样品的发射峰, 由于热处理使得玻璃析晶, Eu^{3+} 进入到析出的 NaNbO_3 和 LiNbO_3 晶体中, 由于晶体的内部排列是规则有序的, 稀土离子跃迁时产生的能量在传播时损耗较少。相反的, 玻璃内部是无序的, 当 Eu^{3+} 发生于 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ 跃迁时所产生的能量, 在传播过程中损耗较大, 而且玻璃的声子能量较高, 使得稀土离子发生非辐射跃迁的几率增大, 辐射跃迁的几率降低, 因此增加了损耗的能量。所以, 玻璃样品的发射光谱强度要明显弱于微晶玻璃的发射光谱, 如图 1 所示。

对比邓爽和宋琼等的实验可以得到, 通过热处理含铌的氧化物玻璃, 可以使其析晶, 得到含铌的晶体, 在相同的热处理时间下, 提高热处理的温度

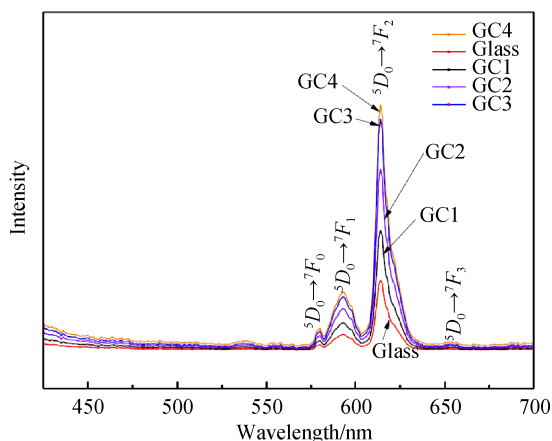


图 1 含有 LiNbO_3 纳米晶的微晶玻璃和玻璃样品的光致发光光谱^[19]

Fig. 1 Photoluminescence emission spectra of the glass and glass-ceramics samples with LiNbO_3 crystals^[19]

可以明显增强玻璃的析晶程度, 晶粒数量增多, 晶粒尺寸增大, 当达到一定温度时, 晶粒会出现明显的团聚现象。热处理的温度不变, 延长热处理的时间, 玻璃析晶程度增加不明显。换言之, 提高热处理温度能有效的促进玻璃析晶。玻璃析晶后, 掺杂稀土离子的发光性能较析晶前有明显的增强, 因为掺杂离子进入了从玻璃析出的晶体中, 晶体规则的结构有利于稀土离子的能量传播。而玻璃样品的高声子能量使得掺杂离子在跃迁过程中损耗较多的能量, 导致玻璃样品发光性能减弱。通过热处理诱导玻璃析晶, 增强发光性能, 是制备高性能发光材料的重要思路。

高储能密度铁电微晶玻璃材料领域目前存在 2 个主要问题: 1) 大部分铌酸盐或钛酸盐体系微晶玻璃材料储能密度仍不够高, 不能满足脉冲设备的要求; 2) 含有 PbO 体系的微晶玻璃虽然有高的介电

常数和较高的储能密度, 但铅是有毒成分, 不符合现代绿色电子制造的要求。电容器储能元器件迫切需要具有高储能密度, 从而有效的减小电容器体积的电介质材料。铌酸盐由于其出色的铁电性能, 在很多特定的电容器中有较大的应用潜力。铌酸锶钽晶体具有良好的光电性能、非线性光学性能和优良的热辐射吸收性等独特性能, 广泛应用于滤波器和谐振器、光波导、光调制器、红外探测器等。时琢选择了一种具有高结晶度的铌硅酸盐玻璃为研究对象, 通过玻璃析晶有效提升了三阶非线性光学响应、抗机械和抗激光损伤性能^[20]。

Zhai 等在含铌储能微晶玻璃领域做了大量工作。他们对多个含铌微晶玻璃体系进行了研究并取得重要进展, 包括 $(100-x) (40\text{BaO}-10\text{Na}_2\text{O}-50\text{Nb}_2\text{O}_5)-x(63\text{SiO}_2-12\text{BaO}-16\text{B}_2\text{O}_3-9\text{Al}_2\text{O}_3)$ ($x=30$ 、40、50、60)^[21], $\text{SrO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ ^[22], $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{SrO}-\text{BaO}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{ZnO}$ ^[23], $\text{BaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ ^[24]等。例如, 他们研究了 $\text{BaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 微晶玻璃的能量转换效率和界面极化的关系^[24]。通过放电情况和阻抗谱数据发现能量转换效率在很大程度上取决于界面极化, 即退火温度对能量转换效率的影响其实归因于界面极化的变化。

Chen 等制备了 $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{SrO}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 微晶玻璃, 具有稳定的高介电常数(如图 2 所示)和低介电损耗^[25]。该材料的击穿强度可达 1400 kV/cm , 且储能密度达到了 4.0 J/cm^3 , 可用于高储能密度电容器的制备。职利等选择 $50\text{BaO}-40\text{B}_2\text{O}_3-10\text{SiO}_2$ 玻璃对 $\text{Sr}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 陶瓷进行掺杂改性^[26]。在陶瓷相中添加玻璃, 可以降低陶瓷的烧结温度, 增大晶粒尺寸。烧结过程中液相含量增多,

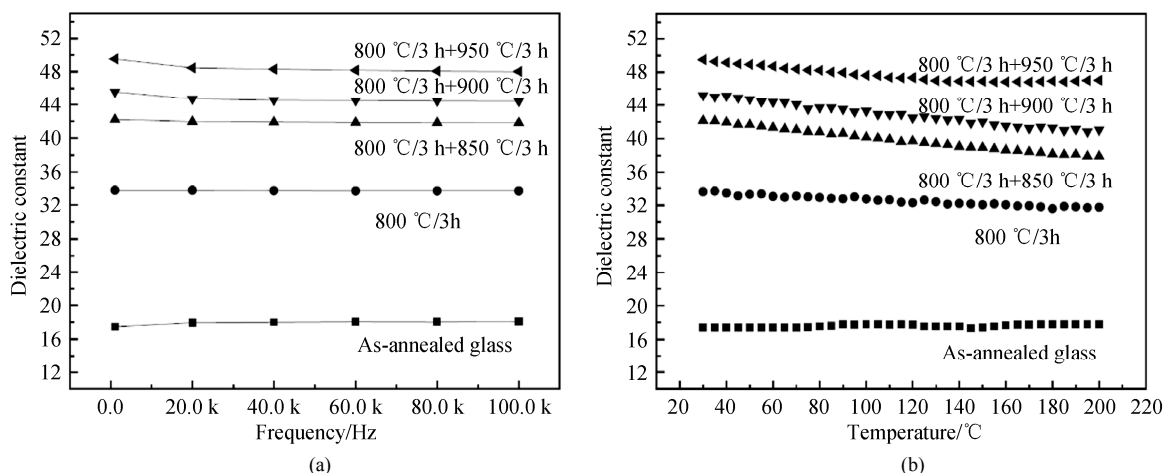


图 2 (a) 样品在不同频率下的介电常数和(b) 不同热处理温度样品在 1 kHz 下的压电常数^[25]

Fig. 2 (a) Frequency dependence of dielectric constant and (b) temperature dependence of dielectric constant for the samples at different heat treatment procedure at 1 kHz ^[25]

微晶玻璃的形成使整体结构更加致密,样品的介电常数和介电损耗都发生不同程度的变化,同时增大了陶瓷相的弥散特性。谭飞虎等^[27]通过减少 BaO–SrO–Nb₂O₅–Na₂O–SiO₂ 体系中的 Nb₂O₅ 含量,使得体系的介电常数明显降低,介电损耗逐渐增大。由于 Nb₂O₅ 含量的减少,玻璃基体中析出的晶相明显减少,可以有效地增加材料的加工温度范围,更有利于高质量陶瓷薄膜的制备。

Ihyadn 等研究了一系列 BaO–Na₂O–Nb₂O₅–WO₃–P₂O₅ 微晶玻璃的结构和储能特性^[28]。发现该体系形成了具有钨青铜结构的 Ba₂Na₄W₂Nb₈O₃₀ 晶体,形成晶体的量直接与材料中的缺陷的量相关。压电性和导电性取决于微晶玻璃中氧空位的量。随着 WO₃ 替换 Nb₂O₅, 能量效率逐渐提高,最高可达 73.77%。该体系是基于磷酸盐玻璃制备的微晶玻璃,很多特性区别于基于硅酸盐玻璃制备的微晶玻璃。

张文俊通过在 SrO–BaO–Nb₂O₅–B₂O₃–SiO₂ 体系中引入 Na₂O、TiO₂、BaF₂ 研究氧化物和氟化物对微晶玻璃制备和性能的影响^[29]。添加氧化钠的微晶玻璃,具有较低的玻璃转变温度和析晶温度,热处理时出现了新的晶体类型,介电常数也发生了非线性变化。这是由于少量的氧化钠可以促进玻璃析晶,细化晶粒尺寸,但当氧化钠含量过高时,晶粒长大且分布不均匀,同时析出非铁电晶相,不利于提高微晶玻璃的击穿强度,样品的储能密度逐渐减小。当在微晶玻璃中添加少量氧化钠时,逐渐提高晶化温度,可以增大样品的介电常数、击穿强度和储能密度。在微晶玻璃中添加适量的晶核剂氧化钛时,降低了玻璃的转变温度和析晶温度,介电常数先增加后降低,样品的击穿强度和储能密度则呈现相反的趋势。当在微晶玻璃中添加 1% 的氟化钡时,不仅介电常数最大,而且击穿强度和储能密度也最大,有望成为高储能密度的铌酸盐铁电微晶玻璃材料。

柳晓燕通过制备 Ba_{0.5}Sr_{0.5}Nb₂O₆ 和 (Na, K)NbO₃ 铁电微晶玻璃,研究不同玻璃相含量、退火温度、成核剂以及晶化温度对其微观结构和介电性能的影响^[30]。在 Ba_{0.5}Sr_{0.5}Nb₂O₆ 体系中,当玻璃含量为 80% (质量分数)、退火温度为 600 °C、加入 CeO₂ 作为成核剂时,微晶玻璃的击穿强度和介电常数均得到大幅提升,储能密度达到最大值,是普通铁电陶瓷储能密度的 1.5 倍。在 (Na, K)NbO₃ 体系中,在第 1 个放热峰温度下晶化、以 CeO₂ 作为成核剂能促进晶体析出,样品的抗击穿强度较高,获得材料的最大储能密度。

周毅将稀土元素引入铌酸盐微晶玻璃^[31],除了

La₂O₃, 其它镧系元素的加入都能使铌酸盐玻璃的加工温度范围扩大,改善玻璃的加工性能。随着热处理温度的上升, BaO–Na₂O–Nb₂O₅–SiO₂ 体系微晶玻璃由单相钨青铜结构晶体到钨青铜与钙钛矿结构两相共存。在 BaO–Na₂O–Nb₂O₅–SiO₂–Lu₂O₃ 体系微晶玻璃(1 000 °C 结晶)中,当 Lu₂O₃ 添加量大于 1% (摩尔分数)时,有新的结晶相出现。在 SrO–Na₂O–Nb₂O₅–SiO₂–R₂O₃ (R=La, Gd)、(Pb_{0.6}, Ba_{0.4})O–Na₂O–Nb₂O₅–SiO₂–R₂O₃ (R=La, Gd)、(Pb_{0.4}, Sr_{0.6})O–Na₂O–Nb₂O₅–SiO₂–Gd₂O₃ 体系微晶玻璃(900 °C 结晶)中,随着稀土添加量增加,只有钨青铜与钙钛矿两种结构的结晶相,没有出现新相。然而在 PbO–Na₂O–Nb₂O₅–SiO₂–R₂O₃ (R=La, Gd)与 (Pb_{0.4}, Sr_{0.6})O–Na₂O–Nb₂O₅–SiO₂–La₂O₃ 体系微晶玻璃(900 °C 结晶)中,随着稀土添加量增加,除了钨青铜与钙钛矿两种结构相,出现了另一种具有焦绿石结构的晶体相。此外,升高热处理的温度和添加稀土元素都使铌酸盐微晶玻璃的介电常数与介电损耗随着测试温度与测试频率的变化率增大。稀土添加使铌酸盐微晶玻璃的存储能量密度与释放能量密度都有显著提高,而且未释放的能量密度也有所升高。

近些年来,随着民用核电站的大量发展,产生了越来越多的高放射性核废料,如何妥善处置这些高放废物成为越来越多人关注的重点。目前有一种方法是将这些核废料在玻璃、陶瓷或微晶玻璃等稳定基体中对其进行分离和固化,但是由于玻璃的包容量较小、陶瓷的固化元素选择性强,微晶玻璃成为比较理想的、可以实现工业化的固化技术。硼硅酸盐玻璃是目前高放核废物固化中最成熟的基质,大量的研究表明富烧绿石相的材料在固化核元素方面有着非常大的作用,而且它的综合性能优异,对核元素的包容量也很大,是固化高放射性核元素的理想材料。吴康明的研究选择了含 Ca₂Nb₂O₇ 的烧绿石相作为析出晶相,硼硅酸盐玻璃作为母玻璃相^[32]。在 1 300 °C 的熔融温度下获得了含有烧绿石 (Ca, Na)₂·(Nb, Ti)₂O₆F 和 CaNdNb₂O₇ 的固化体样品,并且具有良好的化学稳定性,但是其热稳定性和形成能力还需要进一步优化。向微晶玻璃中加入适量的 Nd₂O₃ 有助于烧绿石的形成,实验表明,当 Nd₂O₃ 含量为 14% (质量分数)、熔融温度为 1 325 °C 时,固化体样品的结构稳定性和化学稳定性达到最佳,是固化核废料的潜在基材。

3 氧化铌在无铅玻璃中的工业应用前景

光学玻璃常会含有一些重金属氧化物如 PbO、

La_2O_3 、 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Ta_2O_5 来改善其光学特性。在所有的氧化物中 PbO 具有高的折射率和散光性，而且成本低，玻璃形成能力强。但是随着环境保护问题的日益严肃，对人体有害及污染环境的有毒物质逐渐被取代，无铅光学玻璃已应运而生。如何保持与含铅玻璃同等的相对局部散光性和内部透光性，是无铅玻璃要解决的重要问题。为了得到同样色散系数和基本散光性的无铅光学玻璃，可以使用 Ta_2O_5 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 SrO 、 ZnO 、 BaO 等氧化物来替换 PbO 。这些氧化物中 Ta_2O_5 和 TiO_2 等的熔融温度较高， ZrO_2 具有较高的结晶趋向。因此， Nb_2O_5 可以作为取代 PbO 的重要氧化物。

铅污染问题同样存在于铅晶质玻璃中，2019 年我国的铅晶质玻璃器皿出口量大幅度降低，尤其是铅晶质玻璃高脚杯和铅晶质玻璃制餐桌或厨房用器皿，这表明无铅玻璃的需求量正逐渐上升。在含铅玻璃中， PbO 在消除不规则局部散光性中起到重要作用。而在无铅玻璃中，当 Nb_2O_5 的含量达到一定量时， Nb_2O_5 能够有效消除玻璃的不规则局部散光性，所以含铌玻璃可以有效取代含铅玻璃。

利用 Nb_2O_5 生产无铅光学玻璃和晶质玻璃的优点主要有 3 点：1) 增强玻璃化学耐蚀性。含铅玻璃的离子析出问题一直是人们关注的焦点。含 Nb_2O_5 玻璃与含 PbO 玻璃相比一个突出的优点就是它的化学耐蚀性更好。玻璃中的铅离子很容易溶于硝酸溶液，而用 Nb_2O_5 替代 PbO 可以降低玻璃表面的离子析出量。2) 提高了力学性能。含铌玻璃的硬度和抗摩擦磨损性要优于含铅玻璃，降低了运输和使用过程中的损耗，延长了玻璃的使用期限。3) 低密度。密度低是无铅玻璃最明显的优势，比如镜头采用的玻璃越轻，整个光学装置的重量就越轻。通常来说，含铅玻璃中氧化铅含量越高，玻璃的折射率越高，同时其比重也越大。如果用相对轻的元素比如铌替代铅，那么玻璃的折射率越高，比重就越小。近些年，随着无铅玻璃的市场需求逐步上升，氧化铌必将在无铅玻璃中拥有广阔的应用前景。

4 总结与展望

本文总结了氧化铌在玻璃行业中研究和应用进展，主要从玻璃和微晶玻璃 2 个方面对基础研究进行了综述，对氧化铌在无铅玻璃中的工业应用进行了讨论。在此基础上，对氧化铌在玻璃中未来的研究和应用从以下几个方面进行展望。

碲酸盐玻璃体系是一种新型非线性光学玻璃材

料，其三阶非线性光学性能明显优于硅酸盐、硼酸盐等玻璃体系，加之优良的透红外性能和线性光学性能等优势，在全光开关器件、新型光纤等方面具有广泛的应用前景，成为目前非线性光学材料科学领域中的一个研究热点。以 Nb_2O_5 – TeO_2 系统为主体的碲酸盐非线性光学玻璃材料在许多性能上明显优于单纯氧化碲玻璃和其他一些碲酸盐系统玻璃。该玻璃体系具有宽红外透过窗口、低声子能、低熔制温度和玻璃转变温度、以及高折射率、高介电常数、优良化学稳定性和玻璃形成能力，其三阶非线性折射率比硅酸盐玻璃高数倍。 Nb^{5+} 的引入可明显提高玻璃的三阶光学非线性，同时 Nb^{5+} 的加入强化了碲氧网络结构，提高了玻璃的形成能力和热稳定性。铌碲酸盐玻璃被认为是新型的非线性光学玻璃材料，具有潜在的应用价值。

同时，稀土离子对玻璃的光学非线性也存在明显影响。存在于玻璃中的少量稀土离子具有类似半导体量子点的作用，使得含稀土离子的玻璃材料表现出新的线性和非线性光学性质。玻璃的线性光学性质对非线性光学性质存在明显的对应关系，一般认为具有高折射率、高密度和低色散的玻璃具有较高的非线性折射率，材料的线性折射率、光学透过和特征吸收都会对非线性极化率存在明显的影响。因此有必要对碲铌基玻璃的线性光学性质进行研究，为不断提高材料的光学非线性和综合性能提供理论支持。

储能器件的小型化与轻型化已成为能源领域一致的目标。通过熔融快冷与可控结晶技术制备出的兼具高介电常数与高击穿场强的新型微晶玻璃复合介电材料在其中扮演了重要的角色。铁电微晶玻璃中玻璃相的存在，使得介电常数略降低，因而在保证样品具有高的击穿强度的前提下，介电常数要保持在一定水平。另外，不管介电常数高低与否，微晶玻璃的介电损耗是非常低的。铌酸盐铁电微晶玻璃体系整体上满足高储能特性的要求。通过调控铌酸盐在玻璃中的含量，可获得特定的微观结构、铁电性能和介电常数。但是此类微晶玻璃复合介电材料的相关理论与实验研究尚不全面，很多性能还有待改善，因此有必要对铌酸盐铁电微晶玻璃进行更深入的研究，进一步优化综合性能，拓宽其在储能领域的应用。

参考文献:

- [1] 黄良钊, 邱关明. 硅酸盐玻璃中铌的结构作用[J]. 玻璃与搪瓷,

- 1990, 18(5): 50–54.
HUANG Liangzhao, QIU Guanming. Glass Enamel (in Chinese), 1990, 18(5): 50–54.
- [2] 栗佳颖, 李建强, 李勃, 等. La_2O_3 含量及热处理对铌酸盐玻璃上转换发光性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, S1(44): 73–76.
LI Jiaying, LI Jianqiang, LI Bo, et al. Rare Metal Mater Eng (in Chinese), 2015, S1(44): 73–76.
- [3] 马天飞, 王中才. 氧化铌在玻璃结构中的特性及其应用[J]. 光学精密工程, 1994, 2(3): 10–14.
MA Tianfei, WANG Zhongcai. Opt Preceed Eng(in Chinese), 1994, 2(3): 10–14.
- [4] 曹秀华, 黄子怀, 陆建鑫, 等. Nb_2O_5 对碲铅铌系玻璃结构和性能的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2015, 33(3): 335–338.
CAO Xiuhua, HUANG Zihuai, LU Jianxin, et al. J Mater Sci Eng(in Chinese), 2015, 33(3): 335–338.
- [5] 李光伟, 林丹颖, 郑安琪, 等. Nb_2O_5 摩尔分数变化对碲铋铌玻璃性能的影响[J]. 福州大学学报(自然科学版), 2020, 48(233): 125–130.
LI Guangwei, LIN Danying, ZHENG Anqi, et al. J Fuzhou Univ (Nat Sci Ed) (in Chinese), 2020, 48(233): 125–130.
- [6] ALGARNI H, REBEN M, YOUSEF E, et al. Optical features of novel fluorotellurite glasses based on $\text{TeO}_2\text{--LiNbO}_3\text{--BaF}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--}(\text{Nb}_2\text{O}_5 \text{ or } \text{TiO}_2)$ [J]. Optik, 2018, 156: 720–727.
- [7] RAMMAH Y S, EL-AGAWANY F I, ELKHOSHKHANY N, et al. Physical, optical, thermal, and gamma-ray shielding features of fluorotellurite lithiumniobate glasses: $\text{TeO}_2\text{--LiNbO}_3\text{--BaO--BaF}_2\text{--La}_2\text{O}_3$ [J]. J Mater Sci-Mater Electron, 2021, 32: 3743–3752.
- [8] 林健. 铌碲酸盐系统重金属氧化物玻璃结构与性质研究[D]. 上海: 同济大学, 2004.
LIN Jian. Study on the structure and properties of heavy metal oxide glass in Niobium tellurate system (in Chinese, dissertation). Shanghai: Tongji University, 2004.
- [9] WAJHAL S, SHINDE A B, KRISHNA P S R. Reverse Monte Carlo modeling of $\text{LiNbO}_3\text{--TeO}_2$ glasses[C]// DAE Solid State Physics Symposium, 2019.
- [10] HASIM N, ROHANI M S. $\text{Er}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ codoped lithium niobate tellurite glass: Improvement in energy transfer induced photoluminescence[J]. Solid State Phenom, 2019, 4622: 16–21.
- [11] 罗丽庆, 林健, 黄文昂, 等. 碲铌基玻璃光学透过性能[J]. 光电子技术, 2004(4): 223–226.
LUO Liqing, LIN Jian, HUANG Wenchan, et al. Optoelectr Tech(in Chinese), 2004(4): 223–226.
- [12] 陈东丹, 刘粤惠, 邓再德, 等. 含 Nb_2O_5 碲酸盐玻璃的热力学稳定性和光谱性质[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2005, 33(1): 70–74.
CHAN Dongdan, LIU Yuehui, DENG Zaide, et al. J South China Univ Technol (Nat Sci Ed) (in Chinese), 2005, 33(1): 70–74.
- [13] 赵振宇, 施家添, 孙真荣, 等. 掺铋碲铋玻璃的三阶非线性光学特性[J]. 科学通报, 2004, (23): 2400–2402.
ZHAO Zhenyu, SHI Jiatian, SUN Zhenrong, et al. Chin Sci Bull(in Chinese), 2004, (23): 2400–2402.
- [14] 童超. Nb_2O_5 , B_2O_3 和 Y_2O_3 对无铅高介电纤维玻璃结构和性能的影响[D]. 重庆: 重庆理工大学, 2016.
TONG Chao. Effect of Nb_2O_5 , B_2O_3 and Y_2O_3 on the structure and properties of Lead-free High dielectric fiber glass (in Chinese, dissertation). Chongqing: Chongqing University of Technology, 2016.
- [15] 李长久. Ta_2O_5 对 $x\text{Ta}_2\text{O}_5\text{--}(17.1-x)\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--Na}_2\text{O--BaO--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ 系统玻璃的结构, 热/电性能的影响[C]//中硅会电子玻璃分会光电子玻璃技术研讨会, 深圳, 中国, 2014: 37–42.
LI Changjiu. Effect of Ta_2O_5 on the structure and thermal/electrical properties of $x\text{Ta}_2\text{O}_5\text{--}(17.1-x)\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--Na}_2\text{O--BaO--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ system glass[C]// Optoelectronic glass technology seminar of electronic glass branch of China Silicon Association, Shenzhen, Chinese, 2014: 37–42.
- [16] 沈阳. 低介电硼, 铌酸盐玻璃性能的研究[D]. 海口: 海南大学, 2015.
SHEN Yang. Study on properties of low dielectric boron and niobate glass (in Chinese, dissertation). Haikou: Hainan University, 2015.
- [17] 邓爽, 张洪波, 邹翔宇, 等. $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺铌硅酸盐透明微晶玻璃的制备及表征[J]. 人工晶体学报, 2014, 43(10): 2615–2619.
DENG Shuang, ZHANG Hongbo, ZOU Xiangyu, et al. J Synth Cryst(in Chinese), 2014, 43(10): 2615–2619.
- [18] 宋琼, 张洪波, 邵晶, 等. Eu^{3+} 掺杂 $\text{Na}_2\text{O--Nb}_2\text{O}_5\text{--SiO}_2$ 透明微晶玻璃的制备与表征[J]. 功能材料, 2014, 17: 17036–17039.
SONG Qiong, ZHANG Hongbo, SHAO Jing, et al. J Funct Mater(in Chinese), 2014, 17: 17036–17039.
- [19] SONG Q, MIAO Y, SU C, et al. Synthesis and characterization of transparent $\text{Eu}^{3+}:\text{LiNbO}_3$ nanocrystalline Glass-Ceramics [J]. Optoelectron Adv Mat, 2017, 11(7-8): 456–461.
- [20] 时琢. 过渡金属氧化物微晶玻璃三阶非线性光学性能的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
SHI Zhuo. Study on third-order nonlinear optical properties of transition metal oxide glass ceramics (in Chinese, dissertation). Guangzhou: South China University of Technology, 2019.
- [21] XUE S X, LIU S H, ZHANG W Q, et al. Dielectric properties and charge-discharge behaviors in niobate glass ceramics for energy-storage applications[J]. J Alloy Compd, 2014, 617: 418–422.
- [22] WANG H T, LIU J H, ZHAI J W, et al. Effect of crystallization temperature on dielectric and energy-storage properties in $\text{SrO--Na}_2\text{O--Nb}_2\text{O}_5\text{--SiO}_2$ glass-ceramics[J]. Ceram Int, 2017, 43(12): 8898–8904.
- [23] TANG L J, WANG W, SHEN B, et al. Crystallization and properties of strontium barium niobate-based glass-ceramics for energy-storage applications[J]. J Electron Mater, 2015, 44: 227–234.
- [24] XUE S X, LIU S H, ZHANG W Q, et al. Correlation of energy conversion efficiency and interface polarization in niobate glass-ceramic for energy-storage applications[J]. Appl Phys Lett, 2015, 106(16): 162903.
- [25] CHEN G H, ZHANG W J, LIU X Y, et al. Preparation and properties of strontium barium niobate based glass-ceramics for energy storage capacitors[J]. J Electroceram, 2011, 27(2): 78–82.
- [26] 职利, 陈国华, 刘俊涛, 等. 添加 $\text{BaO--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ 玻璃对 $\text{Sr}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 陶瓷烧结和介电性能的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2011(4): 100–106.
ZHI Li, CHEN Guohua, LIU Juntao, et al. J Central South Univ (Sci Technol) (in Chinese), 2011(4): 100–106.
- [27] 谭飞虎. 薄膜电容器用铌酸盐微晶玻璃性能与应用研究[D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2018.
TAN Feihu. Study on properties and application of niobate glass ceramics for film capacitors (in Chinese, dissertation). Beijing: General Research Institute for Nonferrous Metals, 2018.
- [28] IHYADN A, LAHMAR A, MEZZANE D, et al. Structural, electrical and energy storage properties of $\text{BaO--Na}_2\text{O--Nb}_2\text{O}_5\text{--WO}_3\text{--P}_2\text{O}_5$ glass-ceramics system[J]. Mater Res Express, 2019, 6(11): 115203.
- [29] 张文俊. 高储能密度铌酸盐铁电微晶玻璃制备及性能研究[D]. 桂

林: 桂林电子科技大学, 2011.

ZHANG Wenjun. Preparation and properties of niobate ferroelectric glass ceramics with high energy storage density (in Chinese, dissertation). Guilin: Guilin University of Electronic Technology, 2011.

- [30] 柳晓燕. 铌酸盐铁电微晶玻璃介电性能的研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2015.

LIU Xiaoyan. Study on dielectric properties of niobate ferroelectric glass ceramics (in Chinese, dissertation). Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology, 2015.

- [31] 周毅. 稀土添加铌酸盐微晶玻璃复合介电材料的研究[D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2013.

ZHOU Yi. Study on composite dielectric of rare earth with niobate glass-ceramics (in Chinese, dissertation). Beijing: General Research Institute for Nonferrous Metals, 2013.

- [32] 吴康明. 烧绿石相硼硅酸盐微晶玻璃固化体的工艺研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2020.

WU Kangming. Study on the curing process of pyroclase borosilicate glass ceramics (in Chinese, dissertation). Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2020.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



郑金峰, 齐鲁工业大学(山东省科学院)材料科学与工程学院硕士研究生。参与国家自然科学基金等项目, 主要从事药用玻璃力学性能、化学稳定性研究和含铌氧化物玻璃物理和化学性能综合研究。



郑秋菊, 齐鲁工业大学副教授。2012 年在丹麦奥尔堡大学获得博士学位。在攻读博士学位期间, 2010 年在美国康宁公司进行暑期实习。对氧化物玻璃的原子结构、力学性能、化学稳定性、结晶行为等进行了深入研究。她在 Chemical Reviews, Physical Review B, Journal of the American Ceramic Society 等期刊发表了近 40 篇论文。承担国家自然科学基金, 山东省自然科学基金和多个横向课题。担任山东省高等学校青年创新团队人才引育计划-无机非金属材料研究创新团队带头人。任国际玻璃纤维技术委员会委员、中国日用玻璃协会专家委员会专家、山东省玻璃产品标准化技术委员会委员、山东硅酸盐学会信息化工作委员会委员。学术成果被美国物理研究所、美国陶瓷学会等多家新闻媒体和专业杂志报道。

国陶瓷学会等多家新闻媒体和专业杂志报道。