

含 Nb_2O_5 非晶光子结构色釉的制备及其色彩调控机制

张 彪¹, 贺玄亮¹, 金志伟¹, 武奕辰¹, 王 芬¹, 罗宏杰^{1,2}, 朱建锋¹, 施 佩¹

(1. 陕西科技大学材料科学与工程学院, 西安 710021; 2. 上海大学文化遗产与信息管理学院, 上海 200444)

摘 要: 在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系陶瓷釉中, 通过引入 2%~7% (质量分数) 的 Nb_2O_5 , 制备出蓝、青色的非晶光子结构色釉。采用紫外-可见反射光谱、Fourier 变换红外光谱、扫描电子显微镜、透射电子显微镜等研究 Nb_2O_5 加入量对釉色、分相结构及元素分布的影响, 并揭示其对非晶光子结构色的调控机制。结果表明: 随着 Nb_2O_5 加入量的增多, 釉中 $[\text{NbO}_4]$ 四面体转变为 $[\text{NbO}_6]$ 八面体, 其作为网络修饰体存在于釉中, 使得高温下釉熔体的黏度降低, 分相液滴长大。并且, 富集于分相液滴中的 Nb 元素提高了其与基相的相对折射率差, 促使非晶光子结构色的波长向长波方向移动, 釉色由蓝色向青色发展。

关键词: 五氧化二铌; 非晶光子; 结构色釉; 分相

中图分类号: TB321 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)12-3189-07

网络出版时间: 2023-09-11



Preparation and Color Regulation Mechanism of Nb_2O_5 Amorphous Photonic Structural Color Glaze

ZHANG Biao¹, HE Xuanliang¹, JIN Zhiwei¹, WU Yichen¹, WANG Fen¹, LUO Hongjie^{1,2}, ZHU Jianfeng¹, SHI Pei¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China;

2. School of Cultural Heritage and Information Management, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: The blue and cyan amorphous photonic color glazes were prepared with the addition of 2%–7% niobium pentoxide to $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ceramic glaze. The effect of Nb_2O_5 addition on the glaze color, phase-separated structure and elemental distribution was investigated by UV-Vis reflection spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscope, transmission electron microscope, and the regulation mechanism on the structural color of amorphous photonic was analyzed. The results indicate that the $[\text{NbO}_4]$ tetrahedra transforms into $[\text{NbO}_6]$ octahedra as the content of Nb_2O_5 increases, which exists as network oxides, causing a decreased viscosity of the glaze melt at high temperatures and an increased size of the phase-separated droplets. Also, a large enrichment of Nb_2O_5 improves the refractive index difference between the two phases, leading to the wavelength of amorphous photonic structural coloration moving to the long-wave direction and a transition of the glaze color from blue to cyan.

Keywords: niobium pentoxide; amorphous photonic; structural color glaze; phase separation

非晶光子结构具备各向同性的光子带隙、彩虹效应、光局域化等特点, 赋予了材料柔和、亮丽、不随角度变化、不易褪变色的显色效果, 在传统陶瓷领域具有广泛的应用空间^[1]。研究表明, 不

混溶分相是形成非晶光子结构的最优途径^[2]。于是, 利用液-液不混溶现象, 能够在陶瓷釉体系中构筑非晶光子结构, 并制备非晶光子结构色釉。然而, 由于分相液滴与基相的相对折射率差较小, 所以难于

收稿日期: 2023-07-08。 修订日期: 2023-07-24。

基金项目: 国家自然科学基金(52102108, 52102026)和陕西省教育厅重点
项目(22JY009, 22JY010)。

第一作者: 张 彪(1990—), 男, 博士, 讲师。

通信作者: 施 佩(1990—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2023-07-08. Revised date: 2023-07-24.

First author: ZHANG Biao (1990—), male, Ph.D., Lecturer.

E-mail: zhangbiao@sust.edu.cn

Correspondent author: SHI Pei (1990—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: shipei7121@163.com

通过 Bragg 散射获得紫、蓝色之外的非晶光子结构色^[3-4],影响了它在传统陶瓷装饰中的应用^[3]。为了增大分相液滴与基相的相对折射率差,学者们通过添加高折射率氧化物来提高分相液滴的折射率。江伟辉等^[5]引入 $\text{ZnO}(n=2.0)$ 至硼系分相釉中,由于 Zn^{2+} 富集于分相液滴中,从而使其与基相的折射率差存在较大差异。为了进一步增加分相液滴与基相的相对折射率差,周健儿等^[6-7]选择引入折射率更高的 $\text{TiO}_2(n=2.35)$,随着 TiO_2 添加量的增多,富集程度有所提高,从而使两相的相对折射率差得到了大幅度的提升。但釉玻璃体中的 Ti^{4+} 强烈吸收紫外线,其吸收带倾向于进入可见光的紫蓝色范围,导致釉面泛黄。在光学玻璃领域,研究者^[8-9]通常引入 $\text{Nb}_2\text{O}_5(n=2.3)$ 制备折射率高、结构均匀性好、化学稳定性强、透光性优异的光学玻璃。Algarni 等^[10]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后发现,随着 Nb_2O_5 含量的增加,玻璃的线性折射率、三阶磁化率和摩尔极化率均增加。为了得到与含铅玻璃同等的相对局部散光性和内部透光性的无铅光学玻璃,研究者使用 Nb_2O_5 替换 PbO ^[11-12]。利用 Nb_2O_5 生产无铅光学

玻璃,不仅可以增强玻璃化学耐蚀性、提高力学性能,而且在提高玻璃折射率的同时减小其密度,使光学装置的重量减轻。

本研究在 $\text{Na}_2\text{O--K}_2\text{O--MgO--CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ 系陶瓷釉中,添加高折射率且非乳浊剂的 Nb_2O_5 制备不同颜色的非晶光子结构色釉。通过研究 Nb_2O_5 作用下釉色、分相微观结构及特殊元素分布局域的变化规律,阐明其对不同颜色非晶光子结构色釉的调控机制。

1 实验

1.1 原料

以 Fe 含量较高、颜色较深的黑坩土作为主要原料,制备黑色坯体,其能够在底部形成深色的吸光层,大幅度提高非晶光子结构色釉的色饱和度^[13]。坯料配方为 86.5% (质量分数,下同)黑坩土、2.0% 长石、5.0% 石英和 8.0% 高岭土。设计釉料配方为 53% 长石、15% 石英、11% 方解石、10% 煅烧滑石、2% 高岭土和 2%~7% 五氧化二铌(Nb_2O_5 , 99.0%)。原料除 Nb_2O_5 、三聚磷酸钠($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$, 分析纯)和羧甲基纤维素钠(CMC-Na, 化学纯)外,其它均采用天然矿物原料,化学组成如表 1 所示。

表 1 矿物原料的化学组成

Raw material	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2
Black crucible soil	72.66	20.52	3.67	0.12	1.51	0.91	0.02	0.51
Feldspar	74.68	15.50	0.08		0.07	6.03	3.64	
Quartz	98.43	0.22	0.04	0.53	0.67	0.04	0.07	
Calcite	1.58		0.07	96.80	1.19		0.36	
Calcined talc	65.50		0.14	0.92	33.34			0.10
Kaolin	60.00	37.62	0.23	0.09		0.42	1.49	0.15

w—Mass fraction.

1.2 样品制备

1.2.1 坯体制备 首先,按照坯料配方比例配料,并装入行星式球磨机(QM-3SP2 型)研磨,球磨机转速为 300 r/min,时间为 40 min,料、球、水质量比为 1.0:2.0:0.7,外加 0.5% 的三聚磷酸钠和 0.8% 的羧甲基纤维素钠作为分散剂,制备料浆。然后,使用电热鼓风干燥箱(101-1AB 型)将料浆进行干燥,经研钵研磨并过 80 目筛(筛孔尺寸为 180 μm)。随后,添加 5% 的超纯水对粉料进行造粒,并在 25 $^{\circ}\text{C}$ 陈腐 48 h。称取 20 g/份的粉料,用压片机在 25 MPa 压制 30 s,制得直径为 4 cm 的生坯。最后,生坯经干燥后置于高温箱式

电阻炉(KSL-1400X 型)中,氧化气氛下烧至 900 $^{\circ}\text{C}$,保温 60 min。坯体的烧成制度曲线如图 1a 所示。

1.2.2 釉料制备 按照釉料配方比例配料,采用行星式球磨机研磨,球磨机转速为 300 r/min,时间为 40 min,料、球、水质量比为 1.0:2.0:0.8,外加 0.3% 的三聚磷酸钠和 0.8% 的羧甲基纤维素钠作为分散剂。待原料充分细磨后,采用蘸釉法将釉浆均匀施于素烧后的陶瓷坯体上,釉层厚度约为 1 mm。静置待釉面干燥,并置于高温箱式电阻炉中,氧化气氛下烧至 1 300 $^{\circ}\text{C}$,保温 20 min,随炉冷却。釉层的烧成制度曲线如图 1b 所示。

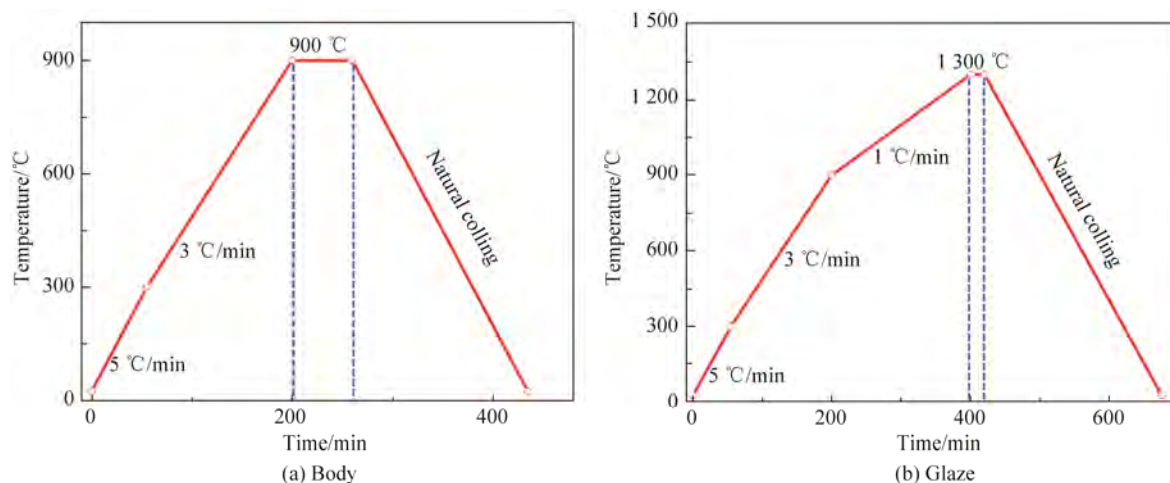


图 1 坯体和釉料的烧成制度曲线
Fig. 1 Firing curves of body and glaze

1.3 样品表征

用 Cary 5000 型紫外-可见反射光谱仪分析样品的釉色。用 D/max-2200PC 型 X 射线衍射仪对釉面的物相进行分析, 测试时管电压为 40 kV, 管电流 100 mA, 靶材选用 Cu 靶, 用步进式扫描, 扫描速率 $5(^{\circ})/\text{min}$, 步度为 0.02° 。用 VECTOR-22 型 Fourier 变换红外光谱对瓷釉的分子结构进行分析, 测试样品为粉体, 采用 KBr 压片法。用 S-4800 型扫描电子显微镜检测釉面的微观结构, 测试前用浓度为 1% (体积分数) 的 HF 酸腐蚀样品 60 s, 然后在蒸馏水中超声清洗 30 min, 干燥。用 Tecnai G2 F20 型透射电子显微镜结合 EDS 对样品中分相结构的元素分布进行分析。测试前使用玻璃刀在样品上划下薄片, 然后将其分散在酒精中, 再滴至铜网上, 待干燥后进行测试。

2 结果与讨论

图 2 为不同 Nb_2O_5 含量的样品照片及对应区域的光学照片。由图 2 可以看出, 当 Nb_2O_5 含量为 2% 和 3% 时, 釉层基本呈透明状态, 釉面主要表现为坯体的黑色; 当 Nb_2O_5 含量为 4% 和 5% 时, 釉面展现出高饱和度的蓝色; 当 Nb_2O_5 含量提高至 6% 和 7% 时, 釉色逐渐由蓝色过渡到青色。由图 2g 和图 2h 可见, 釉面乳白色区域紧邻气泡, 且随着 Nb_2O_5 含量的增加, 釉面气泡的尺寸减少且密度降低。气泡产生的途径较多, 水分的汽化、 CaCO_3 的分解及 Fe_2O_3 的分解都能产生气泡^[14]。不同大小的气泡对釉色的影响也不同, 大尺寸的气泡与入射光的波长差别较小, 光透过气泡时不会产生散射, 只会影响强度, 因而在其周围形成透明的白色区域^[15]; 而小

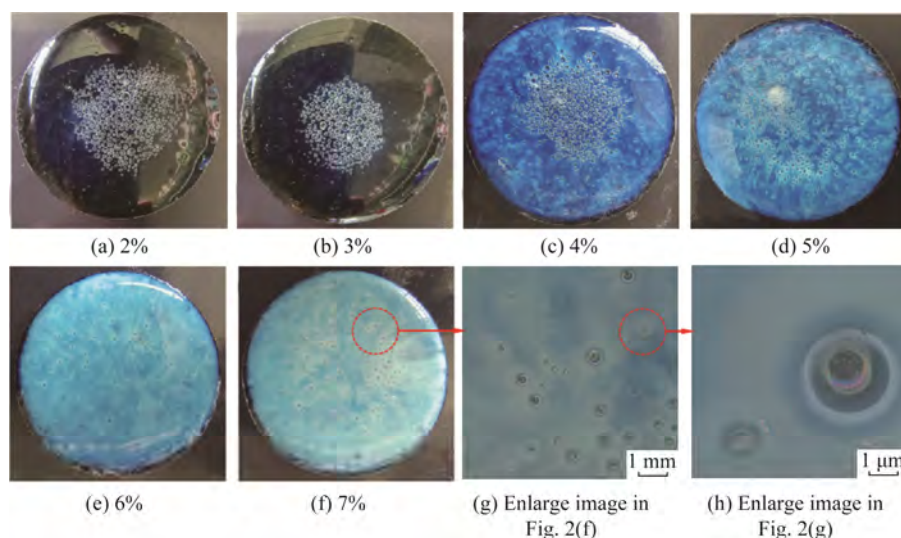


图 2 不同 Nb_2O_5 含量的样品照片及对应区域的光学照片
Fig. 2 Glaze samples with different Nb_2O_5 contents and optical photos of the corresponding areas

尺寸的气泡,则会和光线发生散射,减小釉面透光性。气泡周围的光泽度降低,产生了柔和的乳浊效^[16]。因此,釉面白度增加,色饱和度略有降低。

图 3 为不同 Nb_2O_5 加入量时样品釉面的反射光谱。由图 3 可见:当 Nb_2O_5 含量为 2% 和 3% 时,在 390~400 nm 处存在反射峰,位于蓝色波段内,但是强度仅为 10%,故釉面基本呈透明状态;随着 Nb_2O_5 含量增加至 4% 和 5% 时,反射峰波长有所增加,波段位置不变,但反射峰强度明显增大,峰宽也存在差异,这和釉面呈现出不同饱和度的蓝色相符;继续添加 Nb_2O_5 达到 6% 时,釉面反射峰强度进一步增大,峰宽也继续增强,釉色的明度增强但饱和度降低,并在 550 nm 的绿光波段内有新峰出现;继续增加 Nb_2O_5 含量至 7% 时,440 nm 处反射峰的峰强和峰宽继续增大,新峰的波长也增加至 560 nm 处,且强度增加。由此可知,釉色是蓝色和绿色的复合色。而且,该峰的反射峰强度和宽度均最大,因此釉色明亮且饱和度最低。以上分析表明,在一定范围内,随着 Nb_2O_5 含量的不断增加,反射峰的峰位会向长波方向移动,并能显著增大釉面对可见光的反射强度,但降低色饱和度。

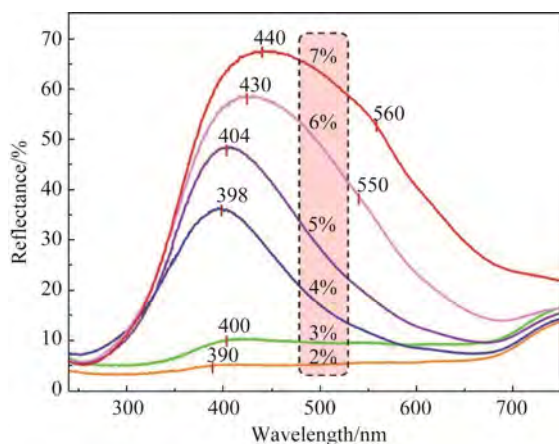


图 3 不同 Nb_2O_5 含量样品釉面的紫外-可见反射光谱

Fig. 3 UV-Vis reflectance spectra of samples with different Nb_2O_5 contents

图 4 为不同 Nb_2O_5 含量样品釉面的 XRD 谱。由图 4 可以看出,所有样品在 2θ 为 $20^\circ \sim 40^\circ$ 的范围内均存在弥散的衍射峰,无明显晶体衍射峰,说明釉层中含有大量非晶态玻璃相。因此,釉面所呈现的颜色并非由内部晶相所引起,致使釉面呈现结构色和乳浊化的主要原因为分相和气泡。此外,随着 Nb_2O_5 含量的增加,非晶态衍射峰的峰值向小角度方向偏移,这是釉中出现了比原来结构大的分子基

团所致^[11]。由此推测,随着 Nb_2O_5 含量的增大,釉中 $[\text{NbO}_6]$ 八面体的数量增多。

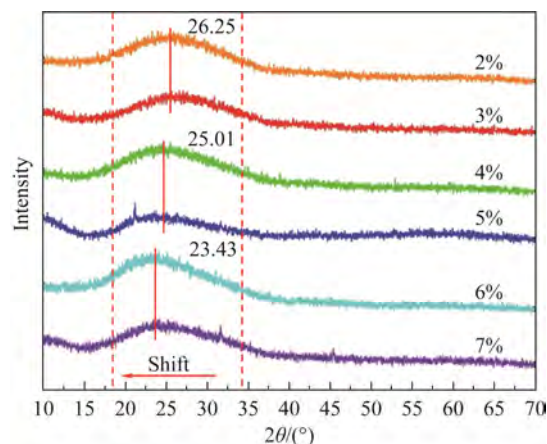


图 4 不同 Nb_2O_5 含量样品釉面的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns on glaze surface of samples with different Nb_2O_5 contents

图 5 为不同 Nb_2O_5 含量样品釉面的 FT-IR 光谱。由图 5 可见, 460 cm^{-1} 处的吸收峰为 $\text{Si}-\text{O}$ 键的弯曲振动;而 1040 cm^{-1} 处的吸收峰为 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键反对称伸缩振动,其吸收强度较大,说明釉层中该基团占据主导地位^[17-18]。位于 720 cm^{-1} 处的吸收峰为 $[\text{NbO}_6]$ 八面体的振动吸收; 780 cm^{-1} 处为 $\text{Nb}-\text{O}-\text{Nb}$ 的振动峰; 1330 cm^{-1} 处为 $[\text{NbO}_4]$ 四面体中 $\text{Nb}=\text{O}$ 键的特征吸收^[19-20]。由此可知,随着 Nb_2O_5 含量的增加,代表 $[\text{NbO}_6]$ 八面体的 720 cm^{-1} 处振动峰增强,而 1330 cm^{-1} 处的 $[\text{NbO}_4]$ 四面体的振动峰逐渐趋于平缓, $\text{Nb}-\text{O}-\text{Nb}$ 含量与 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的变化趋势相同,呈现先减小后上升的趋势。因此, $[\text{NbO}_4]$ 四面体中的双键逐渐被破坏,含量下降,而 $[\text{NbO}_6]$ 八面体的含量增加,表明 $[\text{NbO}_4]$ 四面体转变为 $[\text{NbO}_6]$ 八面体,釉的分子结构发生了改变。并且,由图 5b 可以看出, 720 cm^{-1} 处的峰位先向低频方向移动,后又移向高频方向,而峰位的改变与键能与键长有关,也证实 Nb_2O_5 的加入会对釉的结构产生影响^[21]。

图 6 为不同 Nb_2O_5 加入量时样品釉面的 SEM 照片。由图 6 可见,釉面深浅不一的孔洞为分相液滴被 HF 腐蚀后留下的凹坑,釉面形成了孤立球状的分相结构,并且随着 Nb_2O_5 含量的增加,分相液滴的尺寸逐渐增大,其是由于釉熔体中 $[\text{NbO}_4]$ 四面体与 $[\text{NbO}_6]$ 八面体的含量不同所致。当 Nb_2O_5 的加入量较少时, Nb^{5+} 以 $[\text{NbO}_4]$ 四面体的形式存在,其与 $[\text{SiO}_4]$ 四面体结构相似能够参与玻璃网络结构的形

成^[22]。随着[NbO₄]四面体含量的增多, 高温下釉熔体的黏度增大, 粒子的迁移速率减慢, 从而限制了分相液滴的长大。当 Nb₂O₅ 的加入量进一步增大

时, Nb⁵⁺以[NbO₆]八面体的形式存在, 作为网络修饰体存在于釉玻璃中, 降低釉熔体的高温黏度, 有利于分相液滴的长大^[23]。

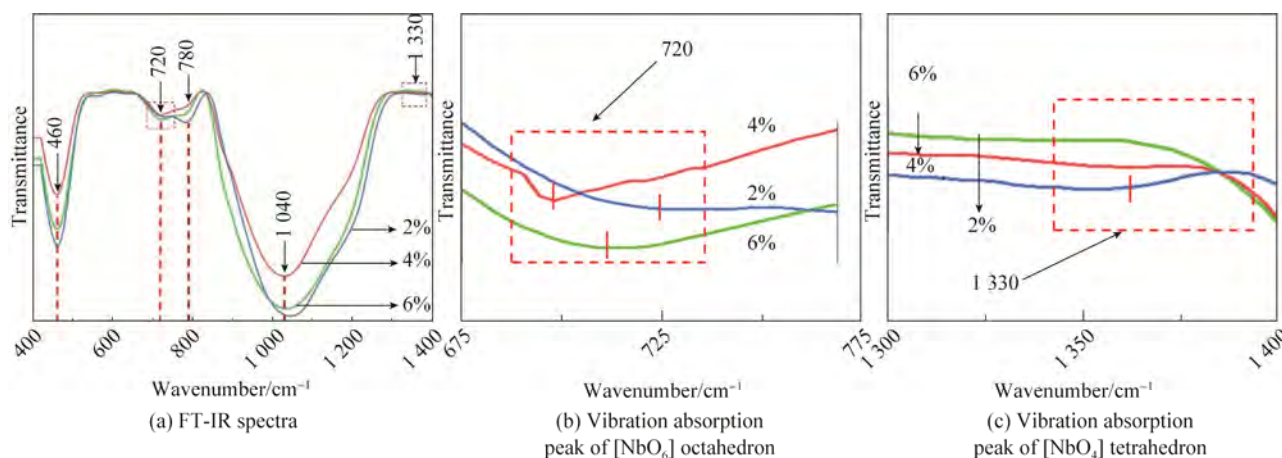


图 5 不同 Nb₂O₅ 含量样品釉面的 FT-IR 光谱和局部放大图
Fig. 5 FT-IR spectra of samples with different Nb₂O₅ contents and local enlarged drawing

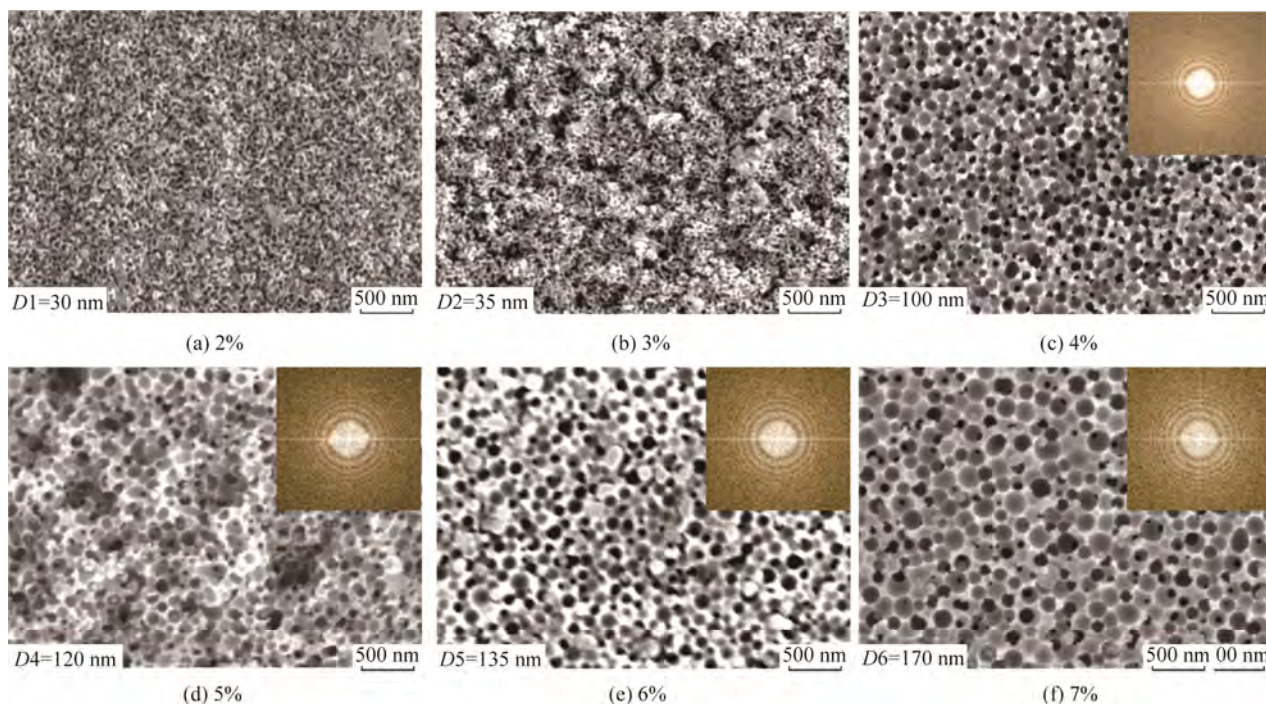


图 6 不同 Nb₂O₅ 含量样品釉面的 SEM 照片
Fig. 6 SEM images of glaze samples with different Nb₂O₅ contents

釉面的呈色与分相液滴的尺寸、分布规律及两相折射率差值有关, 并且, 不同的大小和排布方式下结构色产生的机理也不同^[24-26]。当 Nb₂O₅ 加入量为 2% 和 3% 时, 分相液滴的粒径小于 100 nm, 并呈现无序分布, 符合 Rayleigh 散射条件, 散射光的强度满足式(1):

$$I = \frac{9\pi^2 V^2 C}{2\lambda^2 l^2} \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right)^2 (1 + \cos^2 \alpha) I_0 \quad (1)$$

其中: λ 为入射光的波长; V 为每个分散相粒子的体积; n 为分散相的折射率; n_0 为介质的折射率。分相液滴的直径越小, 分相与基相的折射率差越小, 散射光愈小^[27]。因此, Nb₂O₅ 含量较少时, 不但分相液滴的直径小, 且与基相的折射率差较小, 虽然对蓝光仍有散射作用, 但是强度太低, 不能在釉面形成明显的结构色。

当 Nb_2O_5 加入量为 4%~7% 时, 分相液滴的粒径大于 100 nm, 且 2D-FFT 图角相为均匀分布, 径向具有短程有序性, 故符合非晶光子结构色的形成条件, 散射后的波长遵循 Bragg 定律, 即公式(2):

$$\lambda = 2d\sqrt{n_e^2 - \sin^2 \theta} \quad (2)$$

其中: d 为晶面间距(分相液滴的粒径); θ 为入射线; 反射线与反射晶面的夹角; n_e 为分相液滴与基相的相对折射率差。由此可知, 散射光的波长与分相液滴的粒径及其与基相的相对折射率差呈现正比关系。因此, 随着分相液滴粒径的增大, 散射光波长向长波方向偏移, 结构色从蓝色变为青色。

图 7 为 Nb_2O_5 加入量为 7% 时样品中分相液滴的 HAADF 图像及元素分布图。由图 7 可以看出, 大量的 Ca 和 Nb 元素富集在分相液滴中, 这是因为在硅酸盐熔体中, 桥氧离子已被 Si^{4+} 以 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的形式吸引到其周围, 故网络外体阳离子 Ca^{2+} 等总是力图将非桥氧离子吸引到自己的周围, 并按自身的结构要求进行排列。正是由于其与硅氧网络之间结构上的差别, 并且 Ca^{2+} 的离子

势($Z/r=1.89$)较大, 使得系统自由能较大而不能形成稳定均匀的玻璃, 就会自发地从硅氧网络中分离出来, 自成一个体系, 产生液相分离, 形成富碱相和富硅相^[3]。

由图 5a 可见, 随着 Nb_2O_5 加入量的增多, 网络中 $[\text{NbO}_6]$ 八面体明显增加。而且, $[\text{NbO}_6]$ 八面体中 Nb^{5+} 的场强 1.26, 为典型的网络外体, 能产生非桥氧进入分相, 从而加强和完善钙硅分相的链状网络结构^[21]。

图 8 为分相结构形成的示意图。可以看出, 釉中具有较大离子势的 Ca^{2+} 能够打破二氧化硅网络产生液相分离, 而 Nb^{5+} 与 O^{2-} 构成的 $[\text{NbO}_6]$ 八面体则会提供非桥氧离子, 使得分相中非桥氧数量增加, 有利于分相的形成与长大。并且, 随着 Nb_2O_5 加入量的增多, 富集于微相中的 Nb 元素含量也会增加, 从而提高了微相的折射率及其与基相的相对折射率差 n_e ^[28-29]。由 Bragg 方程可知, n_e 越大, 则 λ 越大。因此, 当 Nb_2O_5 加入量大于 3% 时, 釉面呈现蓝色, 而含量达到 6% 以上时转变为青色。

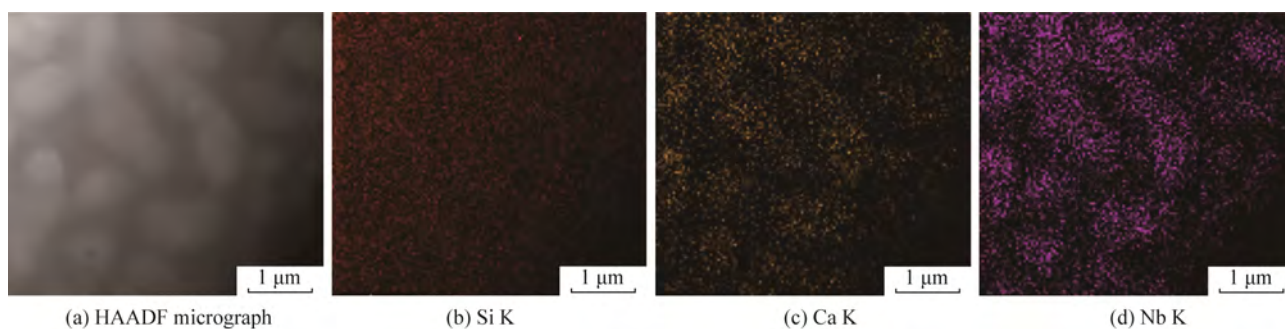


图 7 7% Nb_2O_5 含量样品釉面的 HAADF 图和元素分布图

Fig. 7 HAADF micrograph and elemental distribution of the glazed surfaces with 7% Nb_2O_5

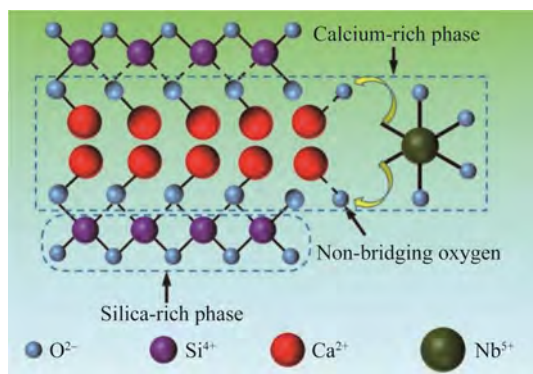


图 8 分相结构形成的示意图

Fig. 8 Schematic diagram of the formation of separated phase structures

3 结论

1) 在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系陶瓷釉中, 随着 Nb_2O_5 加入量的增多, 釉面的反射峰向长波方向移动, 釉色由蓝色变为青色, 但反射峰的强度和宽度均增大, 表明釉面明度提高且色饱和度降低。

2) Nb_2O_5 加入量的增多使得釉中 $[\text{NbO}_4]$ 四面体转变为 $[\text{NbO}_6]$ 八面体。 $[\text{NbO}_6]$ 八面体作为网络外体与氧原子以非桥氧的形式相连, 釉熔体的高温黏度降低, 有利于分相液滴的长大, 结构色的产生机理发生变化, 由瑞利散射变为非晶的相干散射。

3) 随着 Nb_2O_5 加入量的增多, 富集于分相液滴中的 Nb 元素增加, 则其与基相的相对折射率差越大, 有利于非晶光子结构色的波长向长波方向移动, 釉面色相发生变化。

参考文献:

- [1] 曾琦, 李青松, 袁伟, 等. 非晶无序光子晶体结构色机理及其应用[J]. 材料导报, 2017, 31(1): 43–55.
ZENG Qi, LI Qingsong, YUAN Wei, et al. Mater Rev (in Chinese), 2017, 31(1): 43–55.
- [2] 殷海玮. 结构色成色机理与制备方法研究[D]. 上海: 复旦大学, 2008.
YIN Haiwei. Study on color forming mechanism and preparation method of structural color (in Chinese, dissertation). Shanghai: Fudan University, 2008.
- [3] SHI P, WANG F, ZHU J F, et al. Amorphous photonic crystals and structural colors in the phase separation glaze[J]. J Eur Ceram Soc, 2018, 38(4): 2228–2233.
- [4] HOU J Y, PRADELL T, LI Y, et al. Jun ware glazes: chemistry, nanostructure and optical properties[J]. J Eur Ceram Soc, 2018, 38(12): 4290–4302.
- [5] 包镇红, 苗立峰, 江伟辉. 低温烧成硼分相生料乳浊釉的研制[J]. 中国陶瓷, 2011, 47(12): 67–69.
BAO Zhenhong, MIAO Lifeng, JIANG Weihui. China Ceram (in Chinese), 2011, 47(12): 67–69.
- [6] 刘韩, 周健儿, 包启富, 等. TiO_2 对 $(\text{K}, \text{Na})_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ 系分相乳浊釉性能及结构的影响[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(9): 1287–1296.
LIU Han, ZHOU Jianer, BAO Qifu, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(9): 1287–1296.
- [7] SUN S J, DING H, AO W H, et al. Preparation of a $\text{CaCO}_3-\text{TiO}_2$ composite based opaque glaze: Insight into the mechanism of opacification and glaze yellowing inhibition[J]. J Eur Ceram Soc, 2020, 40(15): 6171–6180.
- [8] ZHANG Q, WU S Y, ZHANG Z Y, et al. Theoretical investigations on the EPR parameters and local structures for V^{4+} in alkali niobium borate glasses[J]. J Non Cryst Solids, 2019, 522: 119559.
- [9] HOLUBOVÁ J, ČERNOŠEK Z, HEJDA P. The influence of niobium on the structure of $\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ glasses[J]. J Non Cryst Solids, 2018, 502: 35–43.
- [10] ALGARNI H, REBEN M, YOUSEF E. Optical features of novel fluorotellurite glasses based on $\text{TeO}_2-\text{LiNbO}_3-\text{BaF}_2-\text{La}_2\text{O}_3-(\text{Nb}_2\text{O}_5 \text{ or } \text{TiO}_2)$ [J]. Optik, 2018, 156: 720–727.
- [11] BENYOUNOUSSY S, BIH L, MUÑOZ F, et al. Effect of the $\text{Na}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ glass additive on the structure, dielectric and energy storage performances of sodium niobate ceramics[J]. Heliyon, 2021, 7(5): e07113.
- [12] 曹秀华, 黄子怀, 陆建鑫, 等. Nb_2O_5 对碲铅铋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.
- [13] OHTSUKA Y, SEKI T, TAKEOKA Y. Thermally tunable hydrogels displaying angle-independent structural colors[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2015, 54(51): 15368–15373.
- [14] 石小涛, 范学运, 余小荔, 等. 气泡釉的研制[J]. 中国陶瓷, 2006, 42(12): 47–49.
SHI Xiaotao, FAN Xueyun, YU Xiaoli, et al. China Ceram (in Chinese), 2006, 42(12): 47–49.
- [15] 赵彦利, 殷海荣. 玻璃工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [16] 吴玉敏, 李冠胜, 张浩然, 等. $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{ZnO}-\text{KNaO}-\text{F}_2$ 系统无铅低温透明釉的研制[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(12): 4256–4260.
WU Yumin, LI Guansheng, ZHANG Haoran, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2016, 35(12): 4256–4260.
- [17] 周永强. 多元铌硅酸盐玻璃和熔体的结构与性质[J]. 光学机械, 1990(1): 1–4.
ZHOU Yongqiang. Opt Precis Eng (in Chinese), 1990(1): 1–4.
- [18] 杨全祖, 王中才, 王世焯. 铌硼酸盐玻璃的高温红外光谱[J]. 硅酸盐学报, 1991, 19(1): 44–51.
YANG Quanzu, WANG Zhongcai, WANG Shizhuo. J Chin Ceram Soc, 1991, 19(1): 44–51.
- [19] ZHANG Y Z, ZHANG Q, HE X, et al. Effect of partial substitution of Ta_2O_5 by Nb_2O_5 on the glass formation, structure and electrical properties of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ glasses[J]. J Non Cryst Solids, 2021, 571: 121054.
- [20] BACHVAROVA-NEDELICHEVA A, IORDANOVA R, GANEV S, et al. Glass formation and structural studies of glasses in the $\text{TeO}_2-\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Nb}_2\text{O}_5$ system[J]. J Non Cryst Solids, 2019, 503–504: 224–231.
- [21] 林健, 黄文海, 王海波, 等. $\text{TeO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 系统玻璃的成玻性能研究[J]. 材料科学与工程学报, 2004, 22(6): 827–830.
LIN Jian, HUANG Wenhai, WANG Haibo, et al. J Mater Sci Eng (in Chinese), 2004, 22(6): 827–830.
- [22] 郑高峰, 芦建超, 杨蕊, 等. 氧化铌在玻璃中的应用进展[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(4): 1193–1200.
ZHENG Jinfeng, LU Jianchao, YANG Rui, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(4): 1193–1200.
- [23] ZHANG B, ZHU J F, SHI P, et al. Achieving tunable sky-blue copper glaze and coloring mechanism by the introduction of phosphorus[J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39(5): 1925–1931.
- [24] 王芬, 罗宏杰, 李强, 等. 分相呈色陶瓷釉的特性及呈色机理[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(2): 181–186.
WANG Fen, LUO Hongjie, LI Qiang, et al. J Chin Ceram Soc, 2009, 37(2): 181–186.
- [25] WANG F, YANG C G, ZHU J F, et al. Effect of iron oxide and phase separation on the color of blue Jun ware glaze[J]. J Nanosci Nanotechnol, 2015, 15(9): 7363–7366.
- [26] SHI X T, YU Y G, SUN Q, et al. Mechanisms of pattern and colour generation of Chinese Tianmu glaze[J]. RSC Adv, 2019, 9(71): 41927–41933.
- [27] 天津大学物理化学教研室编. 刘俊吉, 周亚平, 李松林修订. 物理化学-上册[M]. 5 版. 北京: 高等教育出版社, 2009.
- [28] 杨长安. 分相釉及其结构呈色的研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2016.
YANG Chang'an. Research on separative-phase glaze and its structural color (in Chinese, dissertation). Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology, 2016.
- [29] 陈显求, 黄瑞福, 孙荆, 等. 铁红釉中多次液相分离的形态和各相的组成[J]. 硅酸盐学报, 1984, 12(2): 236–242.
CHEN Xianqiu, HUANG Ruifu, SUN Jing, et al. J Chin Ceram Soc, 1984, 12(2): 236–242.