

# Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O三元系统玻璃 分相与电导的跃变

王 吉 王中才 王世焯

**摘要:** 本文报导了Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O三元系统玻璃分相导致的电导突跃现象。从“界面效应”出发, 阐明了这一现象的实质, 并进一步说明了同成份物质的非晶态比晶态有较高电导的可能原因。

## 一、引 言

玻璃态物质通常具有良好的介电性能而被广泛用作绝缘介电材料。但近年来, 由于新能源的开发, 人们发现用固体电解质材料(快离子导体)来取代蓄电池中的液体电解质, 能显著提高其储能密度, 并能延长其使用寿命。而其中玻璃态的固体电解质又具有电导各向同性、成分可变、离子传导容易、电子迁移率低及形状可按要求加工等许多优越性能, 受到了人们的普遍重视<sup>[1]</sup>。因此, 寻找提高玻璃电导的有效方法和途径, 是一项迫切的科研工作。

我们在以往的科研工作中, 曾发现Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O系统玻璃有较好的导电性质<sup>[2]</sup>。在该系统玻璃分相行为动力学特征的研究中, 曾指出过玻璃分相形成的相界面程度对某些性质有影响<sup>[3]</sup>。

本工作得出了玻璃分相所导致的电导突跃的实验数据。这一结果有实用意义。在全面总结的基础上, 讨论了这一现象产生的原因, 论述了其形成机理。

## 二、实验及结果

根据Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O三元系统玻璃生成范围<sup>[4]</sup>, 从图1中选取了二点作为研究玻璃的基础组成。其克分子比为:

- 1) 5Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · 70B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 25K<sub>2</sub>O
- 2) 12.5Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · 55B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 32.5K<sub>2</sub>O

玻璃制备采用的原料为试剂纯。在硅碳棒电炉中, 用铂坩埚熔化。熔制温度为1150℃~1250℃。炉料完全熔融, 澄清, 搅拌均匀化后, 出炉浇注在铁模内成型。经退火后加工成所需样品。

玻璃样品热处理是在恒温淬火炉中进行的。热处理温度500℃。温度控制用703型精密温度控制仪, 控制误差为±1℃。

样品分相形貌是采用国产DXA<sub>4</sub>-10型透射电子显微镜, 利用铂金~碳一次复型方法, 玻璃经热处理后发生的分相现象。玻璃分散第二相形貌呈滴状球形粒子, 并逐渐长大。图2为1号样品热处理30分钟时的复型电子显微形貌, 关于分相过程的动力学等特征, 文献<sup>[5]</sup>已作了详细的论述。

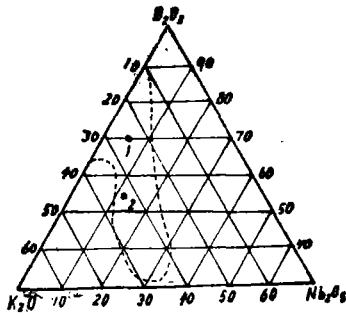


图1  $Nb_2O_5-B_2O_5-K_2O$ 三元系统  
成玻璃范围相同图

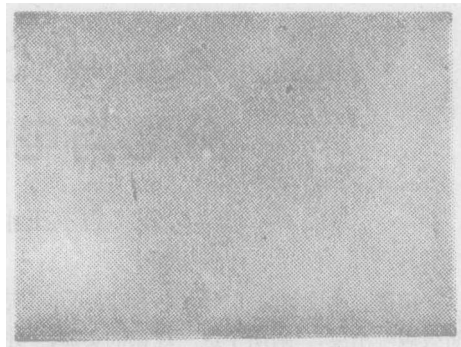


图2 样品1在热处理30分钟时的电子  
显微形貌(600°C)

玻璃电导的测定使用仪器为 CD7A 型精密电容电导电桥, 电极为银胶, 测定温度为  $110^\circ C$ , 测量频率为  $1000 Hz$ 。其测试结果见表 1 和图 3、4。

表 1 分相前后电导值 ( $\sigma \times 10^{10} \Omega^{-1} cm^{-1}$ )

热处理时间	0	30min	45min	60min	2h	3.5h
Sample 1	1.66	2.29	2.21	2.17		
Sample 2	5.93		9.12		8.83	8.45

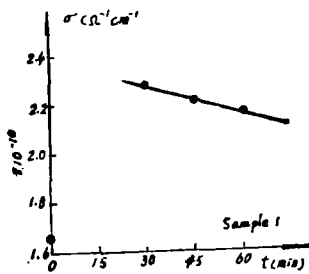


图3 样品1分相前后电导变化关系

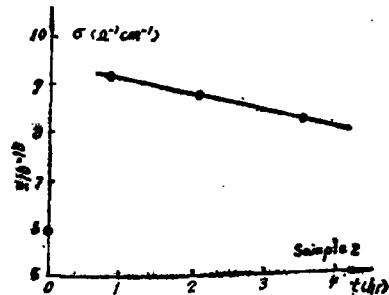


图4 样品2分相前后电导变化关系

### 三、讨 论

实验结果表明: 玻璃分相后的电导值显著增大, 且存在着突跃点。电导增大值随玻璃的热处理时间的增加(分相粒子长大)逐渐减小。我们认为, 这一现象的起因是界面效应的影响。众所周知, 固体相界面(表面)处的离子输运能力比体内的输运能力强。其电导与界面的表面积成正比, 与粒子的半径成反比。本实验样品的热处理是在同一条件(温度、组份)下进行的。因此, 当达到相平衡时, 分散第二相所占的体积分数是不变的, 故随着粒子的逐

渐长大, 表面积将随之减小, 玻璃电导能力亦变小。可以断定, 如果采用的热处理条件, 恰是分相体积分数最高的条件, 则其电导值应为最大。

在非晶态快离子导体的研究中, 有这样一个广为熟知的事实。即同成份物质的非晶态要比晶态有较高的电导能力。有甚者(如铌酸锂)玻璃的电导要比晶体高出20个数量级。尤其是当玻璃组成愈靠近其生成区域的边缘时, 玻璃的电导也愈佳。在晶态快离子导体的研究中, 也指出了晶体中存在的缺陷态或无序度对其电导能力的提高具有重要意义<sup>[1]</sup>。故有人认为, 玻璃中的结构缺陷, 导致了游离离子浓度的提高, 使玻璃有较高电导。但这种观点忽略了玻璃结构本身易使通道阻塞这一事实。只有在通道较好的情况下, 游离离子浓度的提高对电导才是起作用的。

靠近玻璃形成区域边缘的玻璃, 均匀性较差。由于相界面增加, 离子传导的途径增多。所以玻璃结构中存在的微不均匀性是同成份物质的玻璃态比晶态具有较高的离子电导的重要原因之一。还可以认为这种微不均匀性, 会导致玻璃体系存在着某种程度的“弥散界面”, 它们也是导致非晶态物质有较高电导的重要因素。

有关晶体快离子导体的研究工作已有不少人进行实验。最近, 一些物理学者指出<sup>[5]</sup>: 当晶体快离子导体中存在第二相粒子时, 会导致电导的突跃。这种现象已引起各国快离子导体研究者的广泛注意。这一现象<sup>[5-7]</sup>与我们所研究的结果是一致的。也就是说不论是晶态还是非晶态, 界面的存在是它们的共同特征。它们的存在使得材料的离子电导产生突跃。即“界面效应”是导致这一突跃的根本原因。在非晶态材料中, 由于其微不均匀性的存在, 会产生某种程度的“界面效应”的影响。因此, 与同成份的晶态材料相比, 具有较高的电导性质。

关于这种“界面效应”现象的物理本质, 还有待于作进一步的探讨。

#### 四、结 论

1. 本工作发现了 $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ 系统玻璃分相后, 有电导突跃现象。分相相平衡之初, 电导值显著增大。并随处理时间延长, 粒子长大和表面积下降而减少。

2. 根据玻璃态物质中存在微不均匀性这一事实, 从“界面效应”出发, 说明了同成份物质的非晶态比晶态具有较高的电导性质。

本文测定玻璃电导性质工作由上海硅酸盐研究所林智同志协助测定, 特此致谢。

#### 参 考 文 献

- [1] 林祖骧等编著,《快离子导体——基础材料应用》,上海科技出版社,1983年。
- [2] 王中才、王世焯等;硅酸盐学报,1985,13, No.2, 168。
- [3] Wang Ji, Wang Zhongcai, Wang Shizhuo; Paper in XIV Intl. Congr. on Glass(1986) New Delhi.
- [4] 王中才, 王世焯, 金阳; 光学机械, 1985年5期。
- [5] 陈立泉; 物理通讯, 1982年3期, 1—10。
- [6] T. Jow and J. Bruce Wagner, J. Electrochem. Soc., 1979, 126, 1963.
- [7] C. C. Liang, J. Electrochem. Soc., 1973, 120, 1289.

**Abrupt Change of Electric Conductivity Caused by phase  
Separation in the Glass System  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$**

Wang Ji Wang Zhongcai Wang Shizhuo

**Abstract**

This paper reports the research results of the abrupt change of electric conductivity in the system of  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ . The question of substance of this phenomenon is explained by the effect of interface. Further the possible reason for that the amorphous state has the higher electric conductivity than the crystalline state with the same composition is also given.