

CaO-Al₂O₃-SiO₂系統玻璃的結構与电导*

張英華 殷之文

(中国科学院硅酸盐化学与工学研究所)

摘 要

在CaO-Al₂O₃-SiO₂系統中,选取了三組玻璃組成。第I組: CaO·xAl₂O₃·(4-2x)SiO₂, 第II組: (3-2x)CaO·xAl₂O₃·2SiO₂, 第III組: CaO·Al₂O₃·xSiO₂。研究了密度、折射率、克分子折射度、直流电导和玻璃組份間的关系。实验結果表明: 当Al₂O₃/CaO≤1时, Al³⁺以AlO₄四面体存在, 当Al₂O₃/CaO>1时, 則超过Al₂O₃/CaO=1的Al³⁺以AlO₆六配位存在。本文并从理論計算論証了Ca²⁺为該系統玻璃的电导載流子。

一、引 言

根据 Евстропьев⁽¹⁾用同位素鋇証明 BaO-SiO₂ 二元系統玻璃中导电載流子为鋇离子的实验, 作者⁽²⁾系統地論証了硷土鋁硅酸盐玻璃中的导电載流子为硷土金屬离子, 并闡明了电导随不同硷土金屬离子的递变規律。而对于氧化铝在上述玻璃中的結構地位和它对电性的影响还是不清楚的。

氧化铝在玻璃中是作为一个中間氧化物⁽³⁾, 它在硷金屬硅酸盐玻璃中的行为已經有了广泛的研究。Sohaier 和 Bowen⁽⁴⁾測定了Na₂O-Al₂O₃-SiO₂系統玻璃的折射率, 发现等折射率綫在Na₂O/Al₂O₃=1时有一轉折。Galant⁽⁵⁾測定了Na₂O-Al₂O₃-SiO₂和K₂O-Al₂O₃-SiO₂系統玻璃的折射率, 观察到Al₂O₃分子含量超过Na₂O时, 玻璃折射率产生突然的增加。他认为这是由于Al₂O₃/R₂O≤1时, 鋁离子形成[AlO₄]⁵⁻四面体, 当Al₂O₃/R₂O>1时, 大于Al₂O₃/R₂O=1的多余的鋁离子采取了六配位的結果。最近, Day 和 Rinedone^(6,7)对Na₂O-Al₂O₃-SiO₂系統玻璃进行了克分子折射度、紅外吸收光譜和X-光螢光分析的研究。在密度和折射率曲綫上, 在Al₂O₃/Na₂O=1时同样出現了轉折。由克分子折射度的計算表明, Al₂O₃/Na₂O≤1时鋁离子取四配位。在紅外吸收光譜上, 当Al₂O₃/Na₂O≤1时, 9.54微米的Si-O鍵的主要吸收峰略移向长波10.05微米, 而在13~14微米处出現第二吸收帶, 当Al₂O₃/Na₂O>1时, Si-O鍵的吸收峰相反地向短波移动, 13~14微米的吸收帶强度降低。从X-光螢光分析发现, 在Al₂O₃/Na₂O<1时, 鋁离子的K_α散射峰相对于金屬鋁原子的散射峰的位移保持不变, 而当Al₂O₃/Na₂O>1时, K_α散射峰的位移随着Al₂O₃含量的增加而增大, 认为

* 本文于1964年10月12日收到。

这种反常是出现六配位铝离子的象征。以上所有的实验结果都进一步论证了Galant提出的结构模型。

Al_2O_3 对 $\text{R}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 玻璃电性的影响, Fulda⁽⁸⁾ 首先观察到在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 玻璃中添加 Al_2O_3 使电导急剧增加的事实。随后, Веребейчик⁽⁹⁾ 和 Isard⁽¹⁰⁾ 分别对钠铝硅酸盐玻璃的电导作了系统的研究。Isard 所研究的玻璃 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}=0\sim 1.5$, 发现电导激活能于 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}=1$ 时出现一个最小值。这是由于 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}<1$ 时 Al^{3+} 离子取四配位进入玻璃网络, 使结构松散而导至电导激活能下降, 电性恶化。相反当 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}>1$ 时, 部分 Al^{3+} 取六配位而填置于玻璃网络的空隙中, 阻碍了钠离子的跃迁, 导至电导激活能增加, 电性也得到了改善。

对于铝硅酸盐系统的玻璃, 氧化铝的行为研究得很少。只有 Safford 和 Silverman⁽¹¹⁾ 测定了钙长石玻璃组成的密度和折射率, 计算克分子折射度, 表明其中铝离子都取四配位。关于氧化铝对玻璃电性的影响还没有看见系统的研究。本工作选取了 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统, 测定玻璃的克分子折射度和电导, 来探讨氧化铝在铝硅酸盐玻璃中的结构作用和它对玻璃电性能的影响。

二、实验方法

1. 玻璃组成的选择

选取了三组玻璃组成, 它们的组成表示于图 1。I、II 两组玻璃是以钙长石玻璃组成为基础, 在第 I 组 CaO 的克分子含量保持常数, 按照 $\text{CaO} \cdot x \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (4-2x)\text{SiO}_2$, $x=0.5, 0.6, \dots, 1.1, 1.2$ 逐次以 Al_2O_3 代 SiO_2 。第 II 组则保持 SiO_2 克分子含量恒定, 按照 $(3-2x) \text{CaO} \cdot x \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$, $x=0.7, 0.8, \dots, 1.1$ 逐次以 Al_2O_3 代 CaO 。

第 III 组则是 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}=1$, 按照 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{SiO}_2$ 添加 SiO_2 , $x=1.4, 1.6, \dots, 3.2$ 。

2. 玻璃的熔制

采用 C.P. 三级试剂碳酸钙、酸洗氧化铝和石英砂为原料, 分析表明, 三种原料的 Na_2O 含量都小于 0.15%, 总杂质含量不大于 0.2%。按照玻璃的理论计算成分配料, 混合均匀后, 将粉料压制成圆柱形的料块, 以防止熔制时的飞料。料块在含有 1% 氧化钛的烧制刚玉坩埚中于煤气炉中进行熔制。在 $1600\sim 1620^\circ\text{C}$ 的高温下保持 6~8 小时, 除了个别含有高 CaO 的玻璃组成因略有坩埚侵蚀需进行成分校准外, 所有玻璃组成在上述熔制条件下, 都获得了与理论计

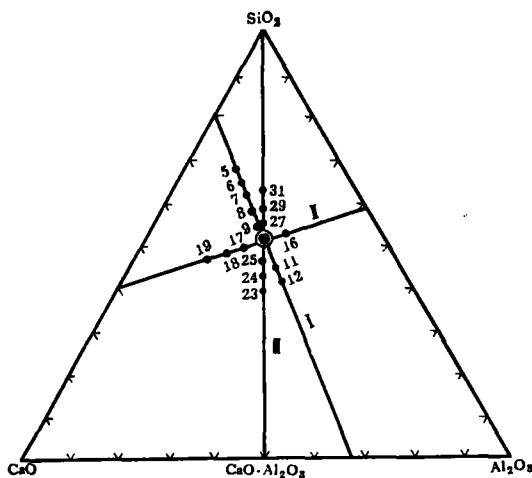


图 1 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统玻璃的研究组成

- I = $\text{CaO} \cdot x \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (4-2x)\text{SiO}_2$
- II = $(3-2x)\text{CaO} \cdot x \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
- III = $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{SiO}_2$
- ⊙ = $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$

算成分很好地相符合的洁白透明的玻璃。部分玻璃的计算和分析成分列于表 1。分析指出除玻璃的主要组成外, 尚含 Na₂O=0.2%, Fe₂O₃=0.1%。

表 1 玻璃的计算和分析组成

编号	玻璃分子组成	计算组成(重量%)			分析组成(重量%)		
		CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
CA-6	CaO·0.6Al ₂ O ₃ ·2.8SiO ₂	19.64	21.62	58.93	19.55	21.43	59.13
CA-10	CaO·1.0Al ₂ O ₃ ·2.0SiO ₂	20.16	36.64	43.20	20.00	37.09	42.52
CA-11	CaO·1.1Al ₂ O ₃ ·1.8SiO ₂	20.29	40.57	39.14	20.20	40.18	38.92
CA-9	CaO·0.9Al ₂ O ₃ ·2.2SiO ₂	20.03	32.76	47.21	20.17	32.66	46.61
CA-16	0.8CaO·1.1Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	16.18	40.45	43.36	15.97	40.41	43.47
CA-18	1.4CaO·0.8Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	28.02	29.11	42.89	28.11	28.92	42.09
CA-29	CaO·Al ₂ O ₃ ·2.8SiO ₂	17.19	31.24	51.57	17.23	31.14	51.51
CA-31	CaO·Al ₂ O ₃ ·3.2SiO ₂	16.00	29.09	54.88	15.83	28.83	54.99

所有玻璃都于 750~850°C 的温度间隔内经过退火处理, 在应力仪上观察到应力已完全消失。

3. 物理测试方法

玻璃的密度是在 20±0.1°C 的恒温槽中用比重瓶法测定, 用蒸馏水作为浸润液体, 所有密度测定都重复二次, 最大测定误差为 ±0.003。

折射率是在室温下用 Abbe 折光仪测定, 以钠光作为光源, 测定误差为 ±0.0002, 样品为 10×20×2 毫米二个垂直面抛光的小方块。

低温直流电导是用 MG-2 检流计的 direct 偏转法测定, 测定误差为 ±5%。样品为 φ50×2 毫米二面抛光的圆片, 涂以胶体石墨作电极。

三、实验结果和讨论

1. 折射率和密度

表 2 列出所有玻璃的组成、折射率和密度的数值。第 I、II 两组玻璃的折射率和 Al/Ca 比率的关系表示于图 2。可以看出, 当 Al/Ca 比等于 1 时, I 组曲线呈现一个可以辨别的转折, 在 Al/Ca > 1 时, Al₂O₃ 对玻璃的折射率有较大的贡献, 与 Day 和 Rinedone⁽⁶⁾ 的 Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ 系统的折射率变化有相似的倾向。根据 Galant⁽⁵⁾ 的观点, 一个较高的折射率相当于一个较高的配位数。因此可以设想, 在 Al/Ca ≤ 1 时, 铝离子形成 [AlO₄]⁵⁻ 四面体, 相反, 在 Al/Ca > 1 时就可能有六配位的铝离子产生。遗憾的是在 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系统中, 当 Al/Ca ≥ 1.2 时, 就无法获得良好的玻璃试样, 因此限制了对高 Al₂O₃ 含量玻璃性能的进一步探讨。

图 3 列出了第 I、II 两组玻璃的密度与 Al/Ca 比的关系。由图中可见, 密度的变化与折射率严格相似, 预示了在 Al/Ca = 1 时所发生的结构变化。

表 2 玻璃的組成、折射率、密度和电导激活能

組	編 号	玻 璃 組 成	折 射 率(n_D)	密 度 d (g/cm^3)	电 导 激 活 能 φ (eV)
I	CA-5	$CaO \cdot 0.5Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$	1.5497	2.593	1.58
	CA-6	$CaO \cdot 0.6Al_2O_3 \cdot 2.8SiO_2$	1.5534	2.623	1.58
	CA-7	$CaO \cdot 0.7Al_2O_3 \cdot 2.6SiO_2$	1.5578	2.641	1.59
	CA-8	$CaO \cdot 0.8Al_2O_3 \cdot 2.4SiO_2$	1.5640	2.661	1.57
	CA-9	$CaO \cdot 0.9Al_2O_3 \cdot 2.2SiO_2$	1.5697	2.686	1.60
	CA-10	$CaO \cdot 1.0Al_2O_3 \cdot 2.0SiO_2$	1.5739	2.704	1.56
	CA-33	$CaO \cdot 1.05Al_2O_3 \cdot 1.9SiO_2$	1.5777	2.714	1.74
	CA-11	$CaO \cdot 1.1Al_2O_3 \cdot 1.8SiO_2$	1.5813	2.731	1.86
	CA-12	$CaO \cdot 1.2Al_2O_3 \cdot 1.6SiO_2$	1.5875	2.748	1.90
II	CA-16	$0.8CaO \cdot 1.1Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	1.5700	2.688	1.74
	CA-17	$1.2CaO \cdot 0.9Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	1.5819	2.735	1.65
	CA-18	$1.4CaO \cdot 0.8Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	1.5900	2.772	1.62
	CA-19	$1.6CaO \cdot 0.7Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	1.5985	2.800	1.62
	CA-34	$0.9CaO \cdot 1.05Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	1.5713	2.700	1.64
	CA-35	$1.1CaO \cdot 0.95Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	1.5778	2.720	1.62
III	CA-23	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 1.4SiO_2$	1.5907	2.754	—
	CA-24	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 1.6SiO_2$	—	2.735	—
	CA-25	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 1.8SiO_2$	1.5792	2.722	1.63
	CA-27	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2.4SiO_2$	1.5664	2.671	1.63
	CA-29	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2.8SiO_2$	1.5573	2.640	1.63
	CA-30	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3.0SiO_2$	1.5549	2.624	1.61
CA-31	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3.2SiO_2$	—	2.605	1.59	

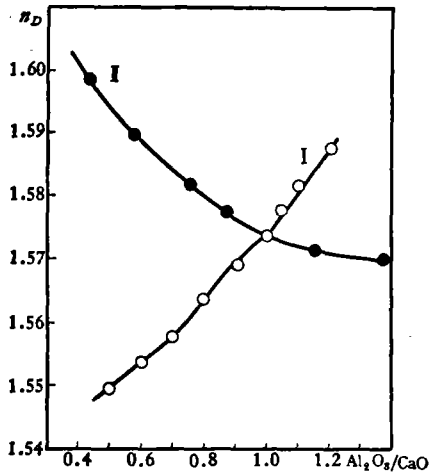


图 2 I、II 两组玻璃的折射率

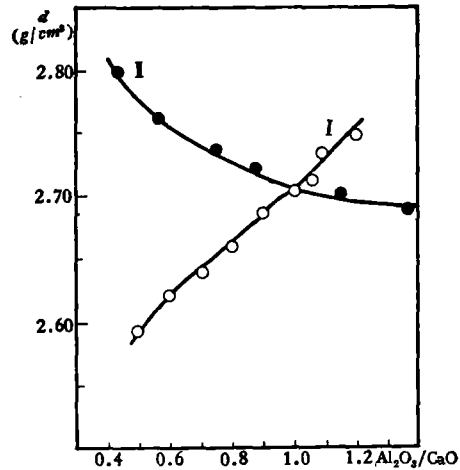


图 3 I、II 两组玻璃的密度

第 III 组玻璃的折射率和密度列于图 4。很明显的，二个性质随着 SiO_2 含量增加是連續变化的。表明了随着組份的改变沒有产生突然的结构改变。

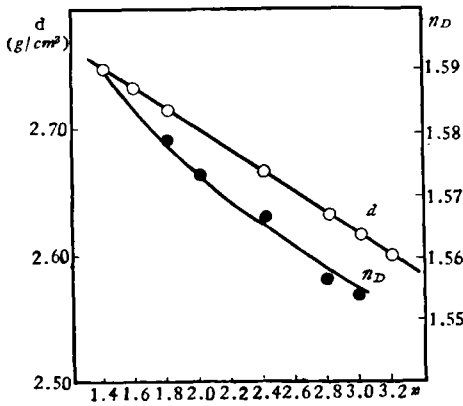


图 4 III组玻璃的折射率和密度

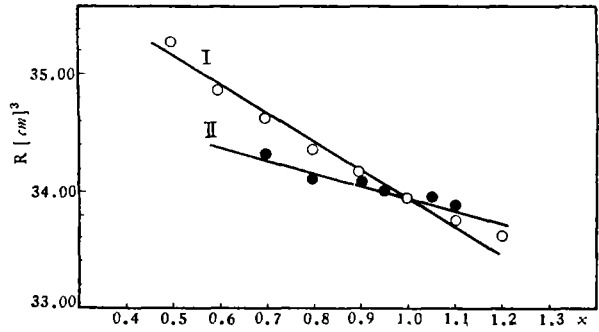


图 5 I、II两组玻璃克分子折射度R与组份的关系图

2. 克分子折射度

玻璃的克分子折射度是由已知的玻璃组成、密度和折射率利用 Lorentz-Lorenz 公式求得：

$$R_G = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \times \frac{M_G}{d} \quad (1)$$

R_G ——玻璃的克分子折射度 (厘米³)

n_D ——玻璃的折射率

M_G ——玻璃的分子量(克)

d ——玻璃的密度(克/厘米³)

根据克分子折射度的加和原则，第 I 组玻璃的克分子折射度 R_G 与 Al₂O₃ 的分子数 x 作图，所得直线的斜率，在铝离子处于四、六配位时各为 $(R_{Ca_{10}O_4} - 2R_{SiO_2})$ 和 $(R_{Ca_{10}O_6} - 2R_{SiO_2})$ 。由第 III 组玻璃的 R_G 与 SiO₂ 的分子数 x 作图，所得直线的斜率可以求得 R_{SiO_2} 。图 5、6 列出第 I、II、III 组玻璃的克分子折射度与取代氧化物分子数 x 的曲线，由图中可以看到， R_G 与 x 符合良好的直线关系，由直线的斜率求得 $R_{SiO_2} = 7.39$, $R_{Al_2O_3} = 12.12$ ，前者与 Young 测得的数值严格相等，后者则与 Silverman 测得的四配位铝的克分子折射度极为相近。

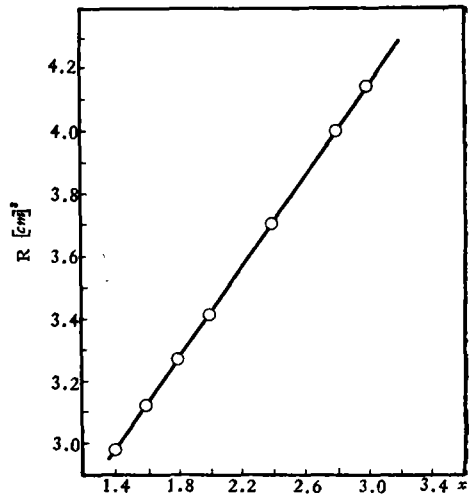


图 6 III组玻璃克分子折射度R与组份的关系图

表 3 列出了各玻璃组份的克分子折射度的实测值和计算值，计算值中的 A、B 两行上的克分子折射度是利用下列克分子折射度，根据加和法则求得的：(1) 对 CaO-SiO₂ 玻璃的克分子折射度取 14.19^[12] [13]；(2) 对于处于四、六配位状态的铝离子的 Al₂O₃ 取 12.31 和 10.53^[14]；(3) 对 SiO₂ 取 7.45^[11]。A、B 行内的克分子折射度是分别采用所有铝离子都是处于四或六配位状态来计算的。

表 3 玻璃克分子折射度的实验值及计算值

玻 璃 组 成	Al/Ca	实测克分子折射度	克分子折射度的计算值	
			A	B
I 组				
x=0.5	0.5	35.28	35.19	34.30
x=0.6	0.6	34.85	34.93	33.85
x=0.7	0.7	34.62	34.67	33.42
x=0.8	0.8	34.34	34.41	32.98
x=0.9	0.9	34.18	34.15	32.55
x=1.0	1.0	33.95	33.89	32.11
x=1.1	1.1	33.73	33.63	31.67
x=1.2	1.2	33.61	33.37	31.24
II 组				
x=0.7	0.437	34.30	34.21	32.95
x=0.8	0.572	34.10	34.10	32.67
x=0.9	0.750	34.07	34.00	32.39
x=1.1	1.375	33.84	33.78	31.82
III 组				
x=1.4	1.0	29.71	29.42	27.64
x=1.6	1.0	—	30.91	29.13
x=1.8	1.0	32.52	32.40	30.62
x=2.4	1.0	36.88	36.87	35.09
x=2.8	1.0	39.81	39.85	38.07
x=3.2	1.0	—	42.85	41.05

由表 3 看出：实测的克分子折射度对于所有 Al/Ca 比小于或等于 1 的玻璃组成都与 A 行内的克分子折射度严格附合，而与 B 行的计算值则有一个显著的差值，这证明了在 Al/Ca ≤ 1 时，玻璃中的铝离子是形成了 [AlO₄]⁵⁻ 的基团。

对于 Al/Ca > 1 的玻璃，预期它的实测值应略低于假定所有铝离子都处于四配位的玻璃的克分子折射度的计算值，因为其中有部分铝离子是处于六配位状态。但是实测值却与 A 行的计算值符合得相当好，因此不能肯定玻璃中有六配位铝离子产生。这可能是由于 Al/Ca 的比率不够高，生成六配位的铝离子很少，以致它对克分子折射度的降低效应被实验误差遮盖了。

3. 直流电导

第 I、II、III 组玻璃的电导曲线列于图 7、8、9，表 2 列出了各玻璃组份的电导激活能 ϕ 的数值，它与玻璃组份的关系列于图 10、11。由图中清楚地看出，第 I 组玻璃的电导率随着 Al₂O₃ 含量的增加而逐渐减小。Al/Ca ≤ 1 时，电导激活能只有极小的增加，几乎可看作恒定不变；但是当 Al/Ca > 1 时，电导激活能突然增加。第 II 组玻璃的电导激活能的变化与第 I 组玻璃完全一样。

为了解释上述的电导现象，我们先来概括地描述一下 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系统玻璃的结构，根据上面密度、折射率的实验结果，在 Al/Ca ≤ 1 时，铝离子取四配位进入网络，可以与硅氧四面体当量取代。第 I 组的组份分子式是保持电导的迁移离子数即钙离子总

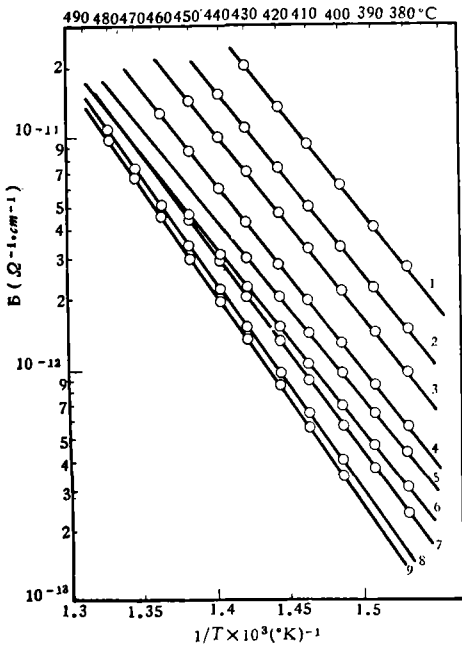


图 7 I 组玻璃电导率温度曲线

1-CA-5, 2-CA-6, 3-CA-7, 4-CA-8, 5-CA-9,
6-CA-10, 7-CA-38, 8-CA-11, 9-CA-12

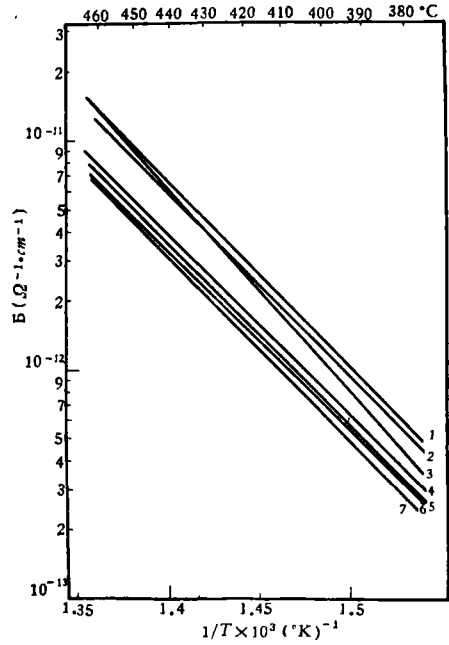


图 8 II 组玻璃电导率温度曲线

1-CA-19, 2-CA-34, 3-CA-16, 4-CA-18,
5-CA-10, 6-CA-35, 7-CA-17

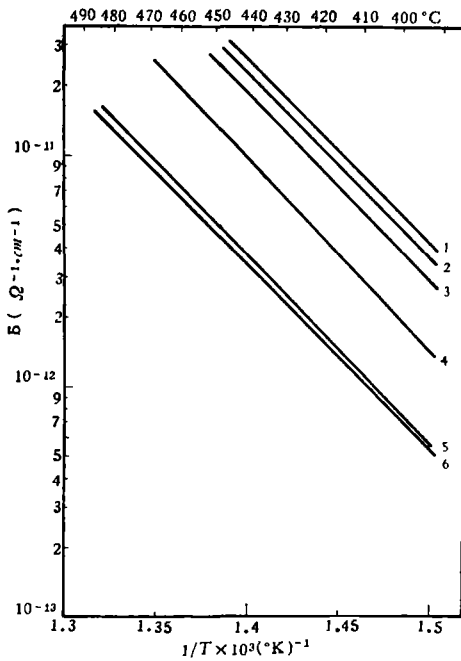


图 9 III 组玻璃电导率温度曲线

1-CA-31, 2-CA-30, 3-CA-29,
4-CA-27, 5-CA-10, 6-CA-25

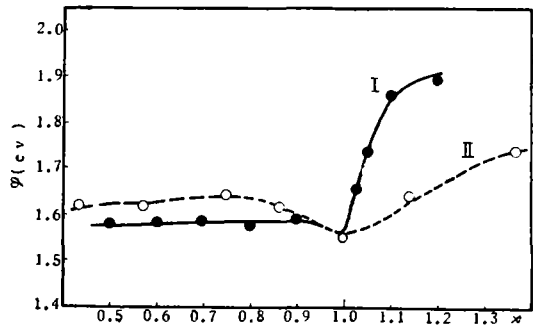


图 10 I、II 两组玻璃电导激活能 φ 与组份的关系图

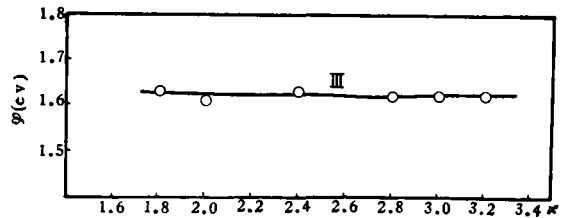


图 11 III 组玻璃电导激活能 φ 与组份的关系图

数和网络中四面体总数恒定的条件下, 依次以 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 取代 $[\text{SiO}_4]^{4-}$, 随着 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 逐渐取代 $[\text{SiO}_4]^{4-}$, 使玻璃网络中非桥氧数目逐渐下降, 网络紧密度 γ 值逐渐增大。而引入的 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 四面体与网络以四顶角相联后, 尚有一个剩余的负价要求与正离子钙相配位以满足电性中和。因此, 在 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃中, 就存在着三种近邻的钙离子: (1) 与硅氧四面体非桥氧直接相联结的钙离子; (2) 在 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 四面体之间的钙离子; (3) 与硅氧四面体的非桥氧和 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 四面体相联结的钙离子。设想钙离子与周围的负电中心都是以库仑静电力相结合的, 根据作者⁽²⁾对电导激活能的分析, 可以认为上述三种钙离子的电导激活能是由两部分能量所组成的: (1) 钙离子解离成活化离子所需的静电能; (2) 钙离子穿透玻璃网络的跃迁能。二者可以根据(2)(3)式分别计算。

$$W \simeq \frac{(2e)^2}{\varepsilon(r_0 + r_{R^{2+}})} \quad (2)$$

$$U \simeq 4\pi G r_D (r_{R^{2+}} - r_D)^2 \quad (3)$$

这里: W ——静电能(ev)

e ——电子电荷 4.8×10^{-10} CGSE

ε ——玻璃的介电常数

r_0 ——氧离子半径(\AA)

$r_{R^{2+}}$ ——硷土离子半径(\AA)

U ——跃迁能(ev)

G ——切力模数(kg/cm^2)

r_D ——常数($\simeq 0.6 \text{\AA}$)

在计算静电能 W 时, 对于第(1)种钙离子($r_0 + r_{R^{2+}}$)近似地采用氧离子和硷土金属离子半径之和。对于第(2)种钙离子, 则选取了钙长石($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)玻璃组成, 因为在该玻璃中, 钙离子都是与 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 四面体相毗邻的。在假设钙长石玻璃与晶体有相似结构的前提下, 可以运用钙长石晶体中 $\text{Ca}-\text{O}$ 间距替代公式(3)中的($r_0 + r_{R^{2+}}$)来求取静电能 W 。第(3)种钙离子的静电能应介于(1)(2)二种钙离子之间。根据上述的假设将第(1)(2)二种钙离子的静电能和跃迁能计算列于表4。

表 4 玻璃组份电导解离能和跃迁能的计算值和实验值

玻 璃 组 成	介电系数 ε	离子间距 $R-\text{O}(\text{\AA})$	静 电 能 $W(ev)$	跃 迁 能 $U(ev)$	电导激活能 $\varphi = \frac{W}{2} + U$ (ev)	φ 实验值 (ev)
$\text{CaO} \cdot 4\text{SiO}_2$	7.7*	2.46**	2.95	0.21	1.69	—
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	7.7	2.62***	3.14	0.21	1.78	1.60

附注: * $\text{CaO} \cdot 4\text{SiO}_2$ 玻璃的 ε 是估计的, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 玻璃的 ε 是实测的。

** Ca^{2+} 和 O^{2-} 的Pauling离子半径之和。

*** 钙长石晶体中 Ca^{2+} 和 O^{2-} 离子间距的平均值。

根据表 4 的计算, 与 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 四面体相邻的钙离子和与硅氧四面体非桥氧离子相连接的钙离子具有几乎相等的静电能。如果认为在无 Al_2O_3 的 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 二元玻璃中, 它的电导载流子是与非桥氧相连的钙离子, 那末, 在含有 Al_2O_3 的 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 玻璃中, (2)(3) 种联结的钙离子亦有可能参与电导。由于与硅氧四面体的非桥氧离子和与铝氧四面体相联的钙离子几乎具有相等的电导激活能; 因此 Al_2O_3 添加至 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 二元玻璃中并未引起电导激活能的改变, 也不呈现 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统玻璃中添加 Al_2O_3 后使电导显著增大的现象, 相反电导率却有微小的降低。

在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统玻璃中, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ 玻璃, $\text{Na}^+-\text{O}^{2-}$ 间距为 2.38 \AA , 而 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 玻璃的 $\text{Na}^+-\text{O}^{2-}$ 间距为 3.22 \AA 。将上述数据与表 4 中列出的 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统玻璃的 $\text{Ca}^{2+}-\text{O}^{2-}$ 间距相对照, 说明在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 玻璃中引入 Al_2O_3 使结构松散; 而 Al_2O_3 引入至 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 玻璃, 则没有产生明显的结构松散。这可能是由于 Ca^{2+} 离子带有二个正电荷, 因而能吸引二个带负电的 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 四面体, 使其相互靠近; 因此, 虽然 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 比 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 的体积大 ($\text{Al}-\text{O} 1.70 \text{ \AA}$, $\text{Si}-\text{O} 1.62 \text{ \AA}$), 但由于 Ca^{2+} 的引力反而使结构变得更为紧密。而 Na^+ 只带有一个正电荷, 只能与一个 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 相毗邻, 所以就不能有大的收缩作用, 以致造成 Al_2O_3 的引入使玻璃结构变松。这可能是二个系统中以 Al_2O_3 代 SiO_2 时电导率和电导激活能出现相反结果的主要原因。当 $\text{Al}/\text{Ca} > 1$ 时, 电导激活能出现骤增, 电导减小, 根据密度和折射率的预示, 可能是产生了六配位的铝离子, 它处于玻璃网络的间隙中, 阻碍了钙离子的跃迁, 增加了离子的跃迁能, 犹如在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 玻璃中加入了 CaO 能改善电性一样是非常容易理解的。

对于第 I 组玻璃, 它的组份是以铝钙离子等量取代的。以 $\text{Al}/\text{Ca} \leq 1$ 时的组份而言, 铝离子是呈四配位的网络形成剂离子, 而钙离子则是以网络改良剂离子存在, 当以 Al_2O_3 取代 CaO 时, 玻璃单位分子中的网络四面体总数增加, 而迁移离子 Ca^{2+} 的浓度下降, 因为玻璃的电导主要是取决于电导激活能, 而它在 I、II 两组玻璃中是近似相同的, 可以看作与 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 四面体相毗邻的钙离子的静电能和跃迁能之和。因此两组玻璃电导激活能与组份的关系出现了完全相同的规律。由于测试精确度的限制和决定电导率指数前项因素的复杂性, 进一步来探讨电导率的绝对大小是没有意义的。

第 II 组玻璃是在 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ 时, 逐渐添加 SiO_2 。实验证明: 随着 SiO_2 含量的逐渐添加, 电导逐渐增大, 而电导激活能在实验误差范围内近似保持为一个常数。可以看出, 在这一系列的玻璃中, 不存在非桥氧, SiO_2 的添加只相应地使玻璃中 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 和 $[\text{SiO}_2]^{4-}$ 的比例和四面体的总数有所增加, 而所有的钙离子总是与 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 四面体相邻接。由于玻璃结构网络没有引起很大的变化, 因此电导激活能在一个宽广的组成范围内保持为一个常数。从而证明了第 I、II 组玻璃的电导激活能在 $\text{Ca}/\text{Al} = 1$ 时是 (2) 类钙离子的跃迁, 而在 $\text{Al}/\text{Ca} > 1$ 时有填隙的铝离子产生。

四、结 论

1. $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统的玻璃中, 由克分子折射度的计算表明: 在 $\text{Al}/\text{Ca} \leq 1$ 时, 铝离子形成 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 四面体, 能与 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体相联结。而当 $\text{Al}/\text{Ca} > 1$ 时, 由密度、

折射率和电导激活能的突增都間接地証明了有六配位鋁离子产生。

2. 氧化铝引入到硷土硅酸盐玻璃中, 并不出現象引入硷金屬硅酸盐玻璃中的急剧增加电导的作用, 相反却使电导有微小的降低作用。这可能是由于鈣离子带有二个正电荷能吸引二个 $[AlO_4]^{5-}$ 四面体而使玻璃结构趋于紧密的緣故。

3. 由鈣长石組份玻璃的电导激活能的理論計算与实測值的吻合, 表明了假設鈣离子作为 $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 玻璃的电导載流子的合理性。而电导激活能中主要的能量貢獻是形成活化离子所需的靜电解离能, 离子穿透玻璃网络的跃迁能几乎可以略而不計。

参 考 文 献

- (1) К.К.Евтропьева, ДАН СССР, 136 (1) (1961).
- (2) 张英华、殷之文: "RO-Al₂O₃-SiO₂ 系統玻璃的电导" (未发表)。
- (3) J.E.Stanworth: «The Physical Properties of Glass», Oxford, 20 (1950).
- (4) N.L.Bowen, J.Sohaier, Am. J. Sci., 245, 129 (1956).
- (5) E.I.Galant: "Refractive Index and Coordination Transformations in Aluminoborosilicate Glasses", pp. 451-53 in Structure of Glasses, Vol 2, «Proceedings of Third All-union Conference on Glassy state», Leningrad, 1959. Edited by E.A.Porai-Koshits.
- (6) D.E.Day and G.E.Rinedone, J. Am. Cer. Soc., 45 (10) 489 (1962).
- (7) D.E.Day and G.E.Rinedone, J. Am. Cer. Soc., 45 (12) 579 (1962).
- (8) M.Fulda, Sprechsaal, 60, 769 (1927), Conference on the Glassy State, Liningrad. (1959).
- (9) Н.М.Веребейчик, ЖТФ, 26 (8) 1696 (1956); ЖТФ, 26 (8) 1704 (1956).
- (10) J.O.Isard, J. Soc. Glass Tech., 43 (211) 113T (1959).
- (11) H.W.Safford, A. Silverman, J. Am. Cer. Soc., (30) 203 (1947).
- (12) J.C.Young and A.N.Finn, J. Res. NBS, 25 (6) 759 (1940).
- (13) E.S.Lassen, Am. J. Sci., 178, 263 (1909).
- (14) G.W.Morey, F.D.Rossini and A. Silverman, Bull. Nat. Res. Council., (107) 94 (1923).
- (15) G.W.Morey: «Properties of Glass» 2nd. Edit. (1954).
- (16) C.J.E.Kempster, H.D.Megaw and E.W.Radoslovich, Acta Cryst., 15, part 10, 1005 (1962).
- (17) ibid., 13, 303 (1960).

STRUCTURE AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF GLASS IN THE SYSTEM CaO-Al₂O₃-SiO₂

Chang Ying-hua Ying Chih-wen

(Institute of Chemistry and Technology of Silicates, Academia Sinica)

Abstract

Three groups of glasses in the system CaO-Al₂O₃-SiO₂ were synthesised,

group I CaO·xAl₂O₃·(4-2x)SiO₂

group II (3-2x)CaO·xAl₂O₃·2SiO₂

group III CaO·Al₂O₃·xSiO₂.

Study was made on the dependence of density, refractive index, molar refractivity and electrical conductivity (D.C.) on the chemical composition of these glasses. Experimental results led to following conclusion. In glasses of the ratio Al₂O₃/CaO ≤ I, Al³⁺ ions are only tetrahedrally coordinated (AlO₄), and in glasses of Al₂O₃/CaO > I, Al³⁺ ions in excess of Al₂O₃/CaO = I are octahedrally coordinated (AlO₆).

It is suggested by theoretical calculation that Ca²⁺ ions may be considered to be the most possible carrier during the process of electrical conduction.