

$\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 系统玻璃的喇曼光谱研究*

金宜芬 江德华 陈祥生 黄熙怀
(中国科学院上海硅酸盐研究所)

提 要

本文利用喇曼光谱研究了作为组成函数的 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 系统玻璃的结构。发现在含直到 10 mol % Al_2O_3 的酸性玻璃中,几乎所有的铝都处六配位,玻璃的网络主要由 $(\text{PO}_3)_n^{2-}$ 链及环构成;当玻璃组成处 $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 \geq 1$ 和 $5 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 20$ mol % 时,形成 AlO_4 四面体和各种磷酸盐基团;然而,当 Al_2O_3 含量超过 25 mol % 及 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5 \geq 0.63$ 时,玻璃网络主要由 AlPO_4 基团构成,与 $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ 比无关。

一、引 言

探索新的能源材料以及节能,是当今世界普遍关注的重大问题之一,因此玻璃电解质的研究近来逐渐受到重视。作为研究整个玻璃电解质计划的一部分,我们开展了 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 系统玻璃离子导电性的研究。本工作是用喇曼光谱研究该三元系统玻璃组成与结构的关系,着重研究 Al_2O_3 在玻璃结构中的作用,为解释玻璃的电性及其它物性提供参考。

二、实 验

玻璃的计算组成的 $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ 比、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 比列于表 1。200g 重的配合料以化学纯碳酸钠,磷酸铝和磷酸二氢铵为原料,用石英坩埚在硅碳棒电炉中熔炼,熔炼温度为 1150~1400°C,保温一小时,浇注成片状。

用于测定喇曼谱的玻璃样品被抛光成 $10 \times 20 \times 1$ mm 的长方条。在 Spex Ramalog 型激光喇曼光谱仪上进行摄谱。激发线为氩激光器的 5145 Å 线。功率为 200 mW,采用 90° 散射。另外,用 KBr 压片法,在 Perkin-Elmer 599 B 型红外光谱仪上测定一部分玻璃的红外透射光谱。

三、结果和讨论

本工作所选的玻璃组成大致在 $\text{Na}/\text{P} = 0.6 \sim 1.5$ 之间。如果不考虑 Al_2O_3 的作用,玻璃的结构网络由偏磷酸链和环 $(\text{PO}_3)_n^{2-}$ 和/或四磷酸 $(\text{P}_4\text{O}_{13})^{6-}$ 等阴离子基团构成。钠离子

收稿日期: 1983年12月16日

* 本文曾在 1984 年国际玻璃讨论会上宣读。

表 1 Na₂O-Al₂O₃-P₂O₅ 玻璃的计算组成(mol %)

Table 1 The calculated compositions of the glasses and their ratio of Na/P and Al/P (mol %)

编 号	组 成			Na/P	Al/P	
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅			
I	1	45.0	5.0	50.0	0.9	0.1
	2	40.0	10.0	50.0	0.8	0.2
	3	34.3	25.7	40.0	0.86	0.63
	4	30.0	30.0	40.0	0.75	0.75
	5	25.7	34.3	40.0	0.64	0.83
II	6	47.5	5.0	47.5	1.0	0.11
	7	45.0	10.0	45.0	1.0	0.22
	8	42.5	15.0	42.5	1.0	0.36
	9	40.0	20.0	40.0	1.0	0.50
III	10	50.0	5.0	45.0	1.1	0.11
	11	50.0	7.5	42.5	1.2	0.18
	12	50.0	10.0	40.0	1.25	0.25
	13	50.0	12.5	37.5	1.33	0.33
	14	50.0	15.0	35.0	1.43	0.43
	15	40.0	25.0	35.0	1.13	0.71

作为终端原子导致每一 PO₄ 四面体除各带一个双键非桥氧外还各带一个或一个以上的非桥氧。文献[1]、[2]证明,偏磷酸钠玻璃的喇曼谱由 350, 530, 700, 1170 和 1260 cm⁻¹ 等峰所组成。偏磷酸铝的喇曼谱除略有位移外与之相仿。A. Simon 等工作证明^[3], 三偏磷酸盐基团在 634 cm⁻¹ 处存在表征环振动的喇曼峰。有人则报道四磷酸盐基团在 1120 cm⁻¹ 处有强的喇曼峰^[4]。当将二氧化物 Al₂O₃ 引入玻璃后, 视其所处的配位状态, 将造成不同的玻璃结构网络。由此伴随一系列物性变化。本工作着重研究 Al₂O₃ 在该三元系统玻璃结构中的作用。它对玻璃物性的影响, 将在其它文章中报道。

1) I 组玻璃的组成处 Na/P < 1 和 5 ≤ Al₂O₃ ≤ 34.3 mol %, 由图 1 曲线 a 和 b 得知, 引入直到 10 mol % 的 Al₂O₃, 喇曼谱仍然只由表征偏磷酸盐基团 (PO₃)_n⁻ 种种振动的峰构成^[1~3], 由此推论, 绝大部分 Al₂O₃ 因处六配位而未参与玻璃网络, 这由这些玻璃的红外光谱 (见图 4 曲线 a 和 b) 主要由偏磷酸钠玻璃的吸收峰组成同样得到证明^[5, 6]。然而, 当 Al₂O₃ 含量增加到 Al/P > 0.63 时, 得到完全不同于曲线 a 和 b 的喇曼谱和红外谱。图 1 中的曲线 c~e 外形相仿, 峰值位置基本相同, 这反映玻璃结构的类似, 我们认为由于这些玻璃的 Al/P 比接近 1, O/(Al+P) 比接近于 2, 其结构有可能由 AlO₄ 和 PO₄ 四面体间隔排列的网络所构成。玻璃中的 AlPO₄ 基团可能有两种形式。在 Na/Al > 1 的情况下, Na⁺ 离子的一部分或全部用来平衡 [Al—O—P]⁻ 基团中的负电。当 Na/Al < 1 时, PO₄ 四面体中的双

键断裂, 同样使 P 和 Al 的四配位及电中性得以满足。我们用 $[Al=O=P]$ 来表示这种 $AlPO_4$ 基团的形成。红外光谱中表征 $P=O$ 键伸缩振动的 1270 cm^{-1} 峰消失或许说明双键力因 Al/P 比增加而减弱, 键力的转移导致该种基团的出现^[7]。文献[8]、[9]曾把 $1000\sim 1150\text{ cm}^{-1}$ 区出现的喇曼峰归结于 $Ge-O-Si$, $Si-O-P$ 和 $B-O-P$ 等两种四面体的混合振动。我们对于 $Li_2O-B_2O_3-Al_2O_3$ 玻璃的喇曼谱研究也发现, 当 Al_2O_3 含量增高时, 在 1000 cm^{-1} 区出现新峰^[10], 基于以上分析, 我们把 1040 cm^{-1} 附近的峰归结于 $AlPO_4$ 基团的振动, 因此, 与硅酸盐玻璃不同, 处酸性区的 $Na_2O-Al_2O_3-P_2O_5$ 玻璃, 尽管其 $Na/Al > 1$, 只要 $Al/P \leq 0.2$, Al^{3+} 离子仍主要处六配位, 而不是四配位。只有当 $Al/P > 0.63$ 时, Al^{3+} 离子才以四配位形式参与结构网络。玻璃的结构也由以偏磷酸盐基团为主过渡到以 $AlPO_4$ 基团为主。

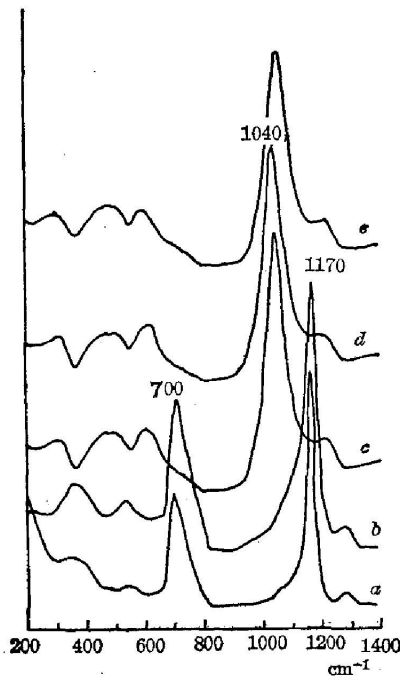


图 1 I 组玻璃的喇曼光谱

Fig. 1 Raman spectra of glass I series

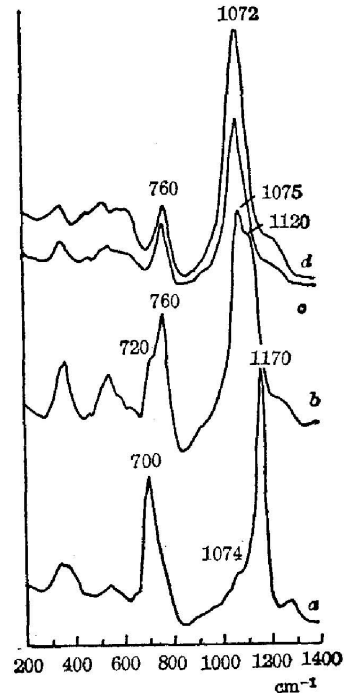


图 2 II 组玻璃的喇曼光谱

Fig. 2 Raman spectra of glass II series

2) II 组玻璃的组成处 $Na/P = 1$ 和 $5 \leq Al_2O_3 \leq 20\text{ mol } \%$, 与图 1 相比, 图 2 明显出现 1120 cm^{-1} 和 760 cm^{-1} 峰, 同时 1040 cm^{-1} 峰被 $1070\sim 1075\text{ cm}^{-1}$ 峰替代。N. Iwamoto^[11] 等把 $700\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 区的峰归结于 AlO_4 四面体的贡献。我们把 1120 cm^{-1} 和 $1070\sim 1075\text{ cm}^{-1}$ 峰归因于由四磷酸盐 $(P_4O_{13})^{6-}$ 和/或三磷酸盐 $(P_3O_{10})^{5-}$ ^[4] 以及焦磷酸盐 $(P_2O_7)^{4-}$ ^[12~13] 或其它磷酸盐基团的振动造成。所以, 处中性区的该系统玻璃的结构网络随 Al_2O_3 的加入, 逐渐由偏磷酸盐基团向 AlO_4 四面体和其它磷酸盐基团演变。

3) III 组玻璃组成处 $Na/P > 1$ 和 $5 \leq Al_2O_3 \leq 25\text{ mol } \%$ 。与图 2 相比, 在同样 Al_2O_3 含量下 ($= 5\text{ mol } \%$), 处碱性区的 $Na_2O-Al_2O_3-P_2O_5$ 玻璃比处中性区的同样玻璃早出现 AlO_4 四面体(见图 2 和图 3 的曲线 a), 这或许说明, 在低 Al/P 比下, 视 Na/P 比不同, 在酸性区, Na^+ 离子优先分布在磷酸盐基团中, 因而 Al_2O_3 以六配位的 AlO_6 八面体形式为主。在中性区, Na^+ 离子为 AlO_4 四面体和磷酸盐基团共享, Al_2O_3 除以 AlO_4 四面体存在外, 还

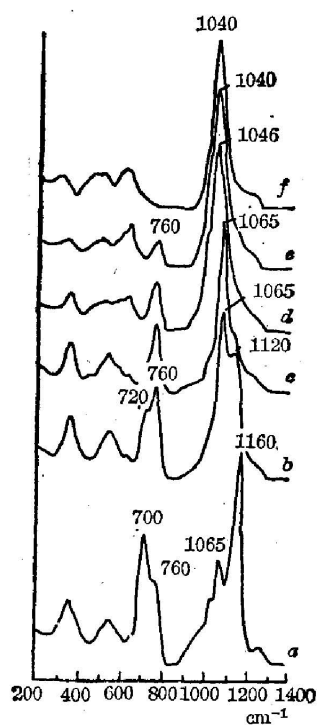


图 3 III 组玻璃的喇曼光谱

Fig. 3 Raman spectra of glass III series

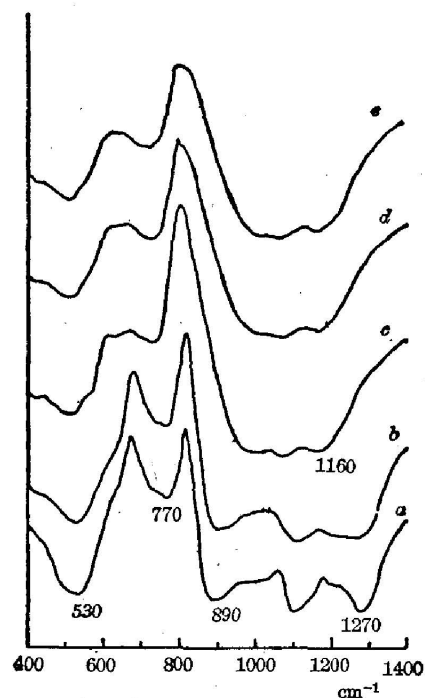


图 4 I 组玻璃的红外吸收光谱

Fig. 4 IR spectra of glass I series

有一部分以 AlO₆ 八面体形式存在。在碱性区, Na⁺ 离子可能优先分布于 AlO₄ 四面体中。然而, 当 Al/P > 0.33 时, 760 cm⁻¹ 峰开始减弱。1070~1075 cm⁻¹ 峰则被 1045 cm⁻¹ 峰替代。说明 AlO₄ 四面体振动逐渐被 AlPO₄ 基团的振动替代。

当 Al/P = 0.71 时 760 cm⁻¹ 峰消失, 只留下表征 AlPO₄ 基团振动的位于 1040 cm⁻¹ 附近的峰。这再次说明, Na₂O-Al₂O₃-P₂O₅ 玻璃的结构不仅与 Na/P 有关, 也与 Al/P 比有关, 碱性区玻璃的结构, 随 Al/P 比增加, 由偏磷酸盐基团, AlO₄ 四面体和磷酸盐基团向 AlPO₄ 基团演变。

四、结 论

1) 玻璃组成处 Na/P < 1 和 Al₂O₃ ≤ 10 mol % 时, 其结构网络主要由 (PO₃)_n⁻ 基团构成, 几乎全部 Al₂O₃ 因处六配位而不参与结构网络。

2) 玻璃组成处 Na/P ≥ 1 和 5 ≤ Al₂O₃ ≤ 20 mol % 时, 随网络中 (PO₃)_n⁻ 链和环介聚, 生成 AlO₄ 四面体和各种磷酸盐基团。AlPO₄ 基团在 Na/P > 1; Al/P > 0.33 时, 开始出现。

3) 当玻璃中的 Al/P > 0.63 时, 不管 Na/P 的比是多大, 玻璃结构网络主要由 AlPO₄ 基团构成。

参加本工作的主要成员还有卞蓓娅同志。

参 考 文 献

- [1] Я. С. Бобовиц; *Оптика и Спектроскопия*, 1962, **3**, № 4, 492.
 [2] G. B. Rouse, Jr., P. J. Miller *et al.*; *J. Non-Cryst. Solids*, 1978, **23**, No. 2 (May), 193.
 [3] A. Simon, E. Steger; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1954, **277**, No. 5 (Dec), 209.
 [4] W. Bues, H. W. Gehreke *et al.*; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1956, **288**, No. 5~6 (Dec), 291.
 [5] R. F. Bartholomew; *J. Non-Cryst. Solids*, 1972, **7**, No. 3 (Apr), 221.
 [6] D. E. C. Corbridge, E. J. Lowe; *J. Chem Soc.*, 1954, **1**, 493.
 [7] Makoto Watanabe, Shoji Sato *et al.*; *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1975, **48**, No. 3 (Mar), 893.
 [8] N. Shibata, M. Horiguchi *et al.*; *J. Non-Cryst. Solids.*, 1981, **45**, No. 1 (Jul), 115.
 [9] T. Tsuchiya, T. Moriya; *J. Non-Cryst. Solids.*, 1980, **38~39**, Part 1 (May-Jun), 323.
 [10] 黄彭年, 金宜芬, 黄熙怀; (待发表)。
 [11] N. Iwamoto, Y. Tsunawaki *et al.*; *Phys. Chem. Glasses*, 1978, **19**, No. 6 (Dec), 141.
 [12] T. J. Hanwick, P. O. Hoffmann; *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, No. 6 (Jun), 708.
 [13] E. Steger, D. Leukroth *et al.*; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1960, **303**, No. 3~4 (Mar), 169.

**Raman spectrum studies of the glasses in the
system $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ ***

JIN YIFEN JIANG DEHUA AND CHEN XIANGSHENG

(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

(Received 16 December 1983)

Abstract

The structure of sodium aluminophosphate glasses has been studied as a function of composition by Raman spectroscopy. It is found that in glasses with $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 < 1$ and content up to 10 mol % Al_2O_3 , nearly all the alumina is six coordinated, the glass network is mainly built up of $(\text{PO}_3)_n^{n-}$ chains and rings; while in glasses with $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 \geq 1$ and $5 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 20$ mol %, AlO_4 tetrahedra and different kinds of phosphate groups are formed; but when the Al_2O_3 content exceeds 25 mol % and the ratio of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5 \geq 0.63$, the glass network is mainly built up of AlPO_4 groups.

* This paper was presented at 1984 ISG (Beijing, China).