

# ThCl<sub>4</sub>-PbCl<sub>2</sub>-NaCl 系统红外玻璃

戴义生 胡和方 干福熹

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

## 提 要

本文报道了一种新的氯化物玻璃的系统——ThCl<sub>4</sub>-PbCl<sub>2</sub>-NaCl 系统——玻璃生成区和玻璃的若干性质,并对结构进行了简单讨论。

卤化物玻璃由于其组分的正负离子间化学键力常数小而具有引人注目的红外透过性质。卤化物玻璃中最稳定和最成熟的氟化物玻璃,其红外截止波长可延伸到7 μm左右并在可见区透明<sup>[1]</sup>。随着卤素由氟到碘过渡,玻璃中键强减弱,红外截止波长继续向长波方向延伸,对已报道的若干氯化物玻璃可达13 μm以上<sup>[2~4]</sup>,有可能用作红外窗口和光纤材料。

ZnCl<sub>2</sub> 玻璃早在60年前就已发现并进行了较多研究<sup>[5]</sup>,但ZnCl<sub>2</sub> 极易潮解从而限制了这种玻璃的发展。非ZnCl<sub>2</sub> 系统的氯化物玻璃迄今报道很少<sup>[2~4]</sup>。本文报道了ThCl<sub>4</sub>-PbCl<sub>2</sub>-NaCl 这一新氯化物系统的玻璃生成范围和玻璃的若干性质。

### 1. 实验和结果

熔制玻璃用的原料ThCl<sub>4</sub>由分析纯ThO<sub>2</sub>在800°C, CCl<sub>4</sub>气流中制备,并在此温度下直接升华冷凝得到针状晶体。由络合滴定分析测得ThCl<sub>4</sub>含量按Th计>98%。PbCl<sub>2</sub>和NaCl为市售分析纯试剂。配合料用石英玻璃坩埚在650°C下熔化,熔体在两块冷金属块之间淬冷。全部实验操作是在充干燥氮气的手套箱内完成。上述方法制备得到的ThCl<sub>4</sub>-

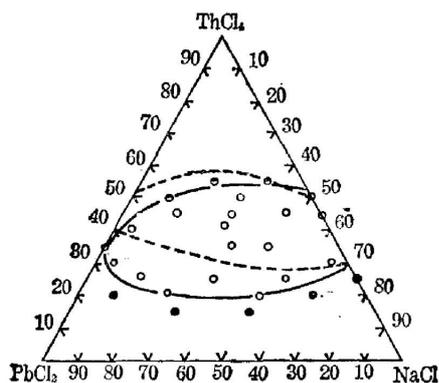


图1 ThCl<sub>4</sub>-PbCl<sub>2</sub>-NaCl(TPN)  
系统玻璃生成区

Fig. 1 Glass-forming region in the  
ThCl<sub>4</sub>-PbCl<sub>2</sub>-NaCl(TPN) system

○—Glass, ●—Crystal, ⊙—Glass+Crystal

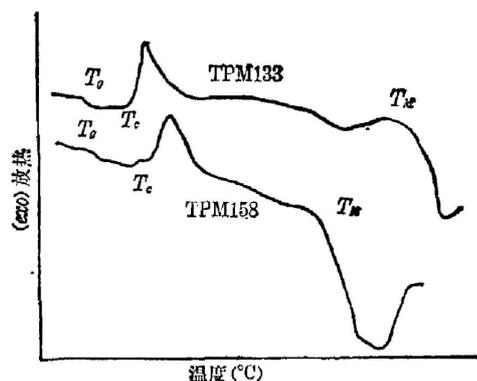


图2 TPN 玻璃的差热曲线(特  
征温度值见表1)

Fig. 2 DTA curve of TPN glass

PbCl<sub>2</sub>-NaCl(简称 TPN, 后同)系统玻璃生成区见图 1。在图示区域内可得最厚达 2 mm 的无色透明玻璃。虚线为 ThCl<sub>4</sub>-KCl-NaCl(简称 TKN, 后同)系统玻璃生成区。

用气氛保护的差热分析仪测定了系统中代表点 35ThCl<sub>4</sub>·30PbCl<sub>2</sub>·35NaCl(样品号 TPN 133)和 35ThCl<sub>4</sub>·20PbCl<sub>2</sub>·45NaCl(样品号 TPN 158)玻璃的差热曲线, 升温速率为 12°C/min, 见图 2。并得到表 1 所示的特征温度数据。

由失重法在硅油中测得 TPN 133 玻璃的密度为 4.05 g/cm<sup>3</sup>。用油浸法测得 TPN 133 玻璃折射率为  $n_D \approx 1.75$ 。

用 Perkin Elmer 580 B 光谱仪测试了 TPN 133 片状玻璃的红外透过谱, 见图 3(a)。用同一仪器测试了 TPN 158 玻璃粉末的 KBr 压片红外振动光谱, 见图 3(b)。测定红外振

表 1 TPN、TKN 及氟化物玻璃的特征温度(°C)

Table 1 Feature temperatures of TPN, TKN and fluoride glasses composition number of sample

玻璃成分	编号	$T_g$	$T_c$	$T_M$	$T_c - T_g$	$T_c / T_M$
35ThCl <sub>4</sub> ·30PbCl <sub>2</sub> ·35NaCl	TPN 133	135	176	374	41	0.36
35ThCl <sub>4</sub> ·25PbCl <sub>2</sub> ·45NaCl	TPN 158	140	191	334	51	0.42
40ThCl <sub>4</sub> ·30KCl·30NaCl	TKN118	143	201	321	59	0.44
57ZrF <sub>4</sub> ·34BaF <sub>2</sub> ·5LaF <sub>3</sub> ·3AlF <sub>3</sub> <sup>[9]</sup>	ZBLA	306	380	544	74	0.70

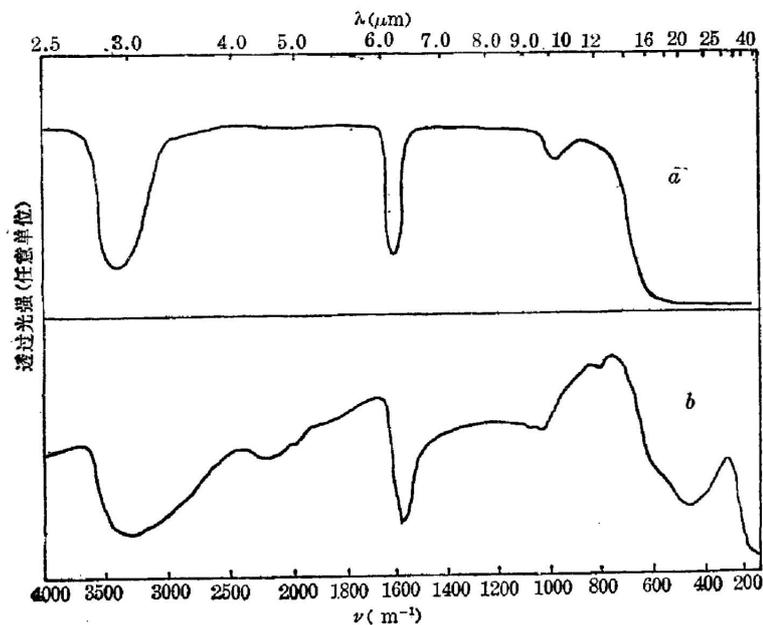


图 3

(a) TPN133 玻璃红外透过光谱(样品厚 0.7 mm); (b) TPN158 红外振动光谱(KBr 压片法)

Fig. 3

(a) The IR transmission spectrum of TPN-133 glass (Sample thickness 0.7 mm);  
(b) The IR vibration spectrum of TPN-158 glass (KBr press disc method)

动谱时先在充氮手套箱内将 KBr 与少量玻璃样品共同研细并防潮密封保存, 临测前压片。

尽管采取了保护措施, 红外透过和振动谱上仍均可发现水的影响。振动谱与  $\text{ThCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  的红外振动谱几乎完全一致<sup>[6]</sup>。

用 Jobin-Yvon T 800 喇曼光谱仪测得 TPN 158 样品的喇曼谱, 见图 4。样品密封在玻璃比色槽中, 以  $5145 \text{ \AA}$  氩离子激光为激发源,  $90^\circ$  散射方式测试。结果表明在  $280 \text{ cm}^{-1}$  附近有一强带,  $140 \sim 200 \text{ cm}^{-1}$  附近有两个弱的弥散带。

## 2. 讨论

### (1) TPN 与 TKN 玻璃性质的比较

用  $\text{PbCl}_2$  取代  $\text{KCl}$  以后, 系统成玻璃的范围稍有扩大, 但在 TPN 中  $\text{ThCl}_4\text{-PbCl}_2$  二元系统难于成玻璃。

由于  $\text{PbCl}_2$  熔点较  $\text{KCl}$  低 ( $\sim 500^\circ\text{C}$ ), 故比较二系统成玻璃范围中相近组分点的转变温度  $T_g$ , 析晶开始温度  $T_c$ , TPN 均低于 TKN, 但 TPN 的熔点  $T_M$  高于 TKN 玻璃(表 1), 这可能与二系统共熔点位置不同有关。

比较  $40\text{ThCl}_4 \cdot 30\text{KCl} \cdot 30\text{NaCl}$ (样品号 TKN 118, 后同) TPN 133, TPN 158 及氟化物玻璃的  $T_c\text{-}T_g$  和  $T_c/T_M$ (表 1) 值, 可见这三种氯化物玻璃中, TKN 118 较稳定, TPN 158 与之接近。这同玻璃制备时的实际情况是一致的。

由于引入较重的  $\text{PbCl}_2$ , TPN 玻璃的密度较 TKN(TKN 118 报道为  $3.729/\text{cm}^3$ ) 为大。

TPN 的红外截止波长与 TKN 无显著差别, 但在  $10 \mu\text{m}$  左右发现明显的  $\text{CO}_2$  吸收峰, 这是由于制备原料时  $\text{ThO}_3$  与  $\text{CCl}_4$  反应后产物中残留的微量  $\text{CO}_2$  引起的。

### (2) 喇曼和红外光谱结果分析

Ryozo Oyamada 曾报道了  $\text{ThCl}_4\text{-KCl}$  系统和  $\text{PbCl}_2\text{-KCl}$  系统急冷熔盐的喇曼研究结果<sup>[7,8]</sup>。指出对应于组分  $75\text{KCl}\text{-}25\text{ThCl}_4$  的  $283 \text{ cm}^{-1}$  喇曼带是  $\text{KCl}$  引入  $\text{ThCl}_4$  后形成复杂离子团  $(\text{ThCl}_5)^-$  和  $(\text{ThCl}_7)^{3-}$  所致; 对应  $\text{PbCl}_2$  单组分急冷熔盐的  $200, 120 \text{ cm}^{-1}$  喇曼带为链状  $(\text{PbCl}_3)^-$  基团的特征带。考虑  $\text{K}, \text{Na}$  离子外电子结构的相似性, 上述结果也应适用于 TPN 系统。从而可推知 TPN 158 喇曼谱中  $280 \text{ cm}^{-1}$  处的强带对应于  $(\text{ThCl}_5)^-$  或  $(\text{ThCl}_7)^{3-}$  基团,  $200, 140 \text{ cm}^{-1}$  附近的弥散带对应  $(\text{PbCl}_3)^-$  链状结构。由散射带强度的比较及与  $\text{ThCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  几乎完全一致的红外振动谱可以判断  $\text{Th}, \text{Cl}$  多面体基团在玻璃中起主要的结构作用, 而  $\text{PbCl}_2$  以  $(\text{PbCl}_3)^-$  的形式呈链状交错于  $(\text{ThCl}_5)^-, (\text{ThCl}_7)^{3-}$  组成的主体构架中, 仅起次要的结构作用。  $\text{ThCl}_4$  的主要结构作用决定了 TPN 和 TKN 玻璃系统具有相近的玻璃生成区和红外透过等性质。

## 参 考 文 献

- [1] M. Poulain, M. Poulain, J. Lucas; *Mat. Res. Bull.*, 1975, 10, No. 4 (Apr), 243.

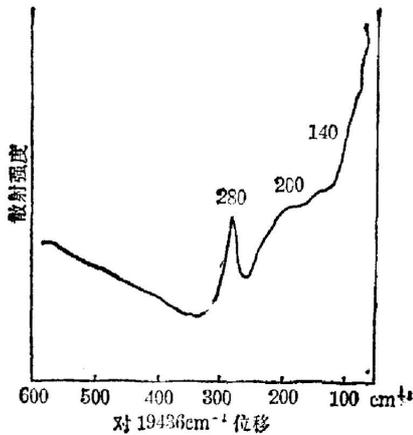


图 4 TPN 158 玻璃的喇曼光谱  
Fig. 4 Raman spectrum of TPN-158 glass displacement from  $19436 \text{ cm}^{-1}$

- [2] C. A. Angell, D. C. Ziegler; *Mat. Res. Bull.*, 1981, **16**, No. 3 (Mar), 279.  
[3] M. Poulain, M. Mateki; *Mat. Res. Bull.*, 1983, **18**, No. 5 (May), 631.  
[4] Hefang Hu, J. D. Mackenzie; *J. Non-Cryst. Solids*, 1982, **51**, No. 2 (Oct), 269.  
[5] C. G. Maior; *US Bureau of Mines, Tech. Paper*, 1925, No. 360.  
[6] B. A. Nyquist, R. O. Kagel; *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*, (Academic Press, New York and London, 1971), 754.  
[7] Ryozo Oyamada, Susumu Yoshida; *J. Phys. Soc. Japan*, 1975, **38**, No. 6 (Jun), 1786.  
[8] Ryozo Oyamada; *J. Phys. Soc. Japan*, 1974, **36**, No. 3 (Mar), 903.  
[9] A. Lacoq, M. Poulain; *Verres et Réfract.*, 1980, **34**, No. 3 (Mai-Juin), 333.

### ThCl<sub>4</sub>-PbCl<sub>2</sub>-NaCl system infrared glass

DAI YISHENG HU HEFANG AND GAN FUXI

(Shanghai Institute of Optics & Fine Mechanics, Academia Sinica)

(Received 3 September 1984)

#### Abstract

The glass-forming region in the ThCl<sub>4</sub>-PbCl<sub>2</sub>-NaCl system and some properties of the glass are reported, and the structure of the glass is briefly discussed.