

$\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃中铝 和硼配位的 Raman 光谱研究*

金宜芬 江德华 陈祥生 卞蓓亚 黄熙怀
(中国科学院上海硅酸盐研究所)

提 要

利用 Raman 光谱技术研究了 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃中铝和硼的配位态。研究表明:当硼、铝共存于磷酸盐玻璃时,硼先于铝形成 BO_4 四面体,硼有 3 和 4 两种配位而铝有 4 和 6 两种配位。

一、引 言

在文献[1]中,我们已示出钠铝磷酸盐玻璃的 Raman 光谱。对此系统玻璃感兴趣的理由不仅因文献少见报道,而且某些玻璃是好的钠离子导体。

为了进一步改善玻璃的离子导电性,将氧化硼引入到该三元玻璃中。众所周知,铝离子在玻璃结构中的作用是十分不同于硼离子的。以 4 和 6 两种配位存在的铝离子可分别起玻璃形成剂和改良剂阳离子的作用。而 3 和 4 配位的硼离子却都是玻璃网络的组成部分。这无疑使 $\text{Na}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃的结构比 $\text{Na}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃的结构复杂得多。对玻璃电导的影响也会由此而不同。本文的目的在于利用 Raman 光谱技术通过研究硼、铝配位的变化来探讨玻璃的结构。

二、实验和结果的讨论

1. 实验

玻璃的设计组成列于图 1~3 中。用 Spex Ramalog 型谱仪,以 90° 散射角测量了玻璃的平行偏振(XX) Raman 光谱。激发光是氩激光器的 5145 \AA 线。激光功率为 500 mW。

2. 结果的讨论

作为讨论 B_2O_3 加入后 Raman 谱变化的参考,用表 1 列出 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 三元玻璃中可能出现的各种基团的 Raman 峰位。

(1) 图 1 示出 $45\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (5-x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{P}_2\text{O}_5$ 和 $40\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (10-x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{P}_2\text{O}_5$ 酸性玻璃的 Raman 谱。与表 1 对照可知,图 1a 和 d 中呈现的峰可归结于由大量的 $(\text{PO}_3)_n^-$ 链和环及少量 $(\text{P}_4\text{O}_{13})^{6-}$ 和 $(\text{P}_3\text{O}_{10})^{5-}$ 基团构成的玻璃网络的振动造成。当以直到 10 mol% B_2O_3 替代 Al_2O_3 时,除了由三、四磷酸盐基团引起的 540 cm^{-1} 峰逐渐消失外,

收稿日期: 1985 年 6 月 3 日

* 本文曾在 1985 年 7 月第三届国际非晶材料结构会议上宣读。

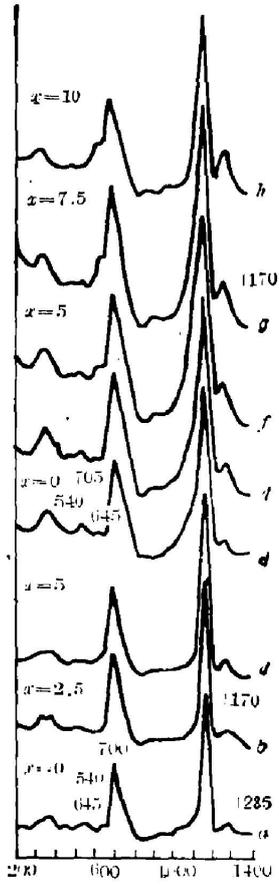


Fig. 1 Raman spectra of $45\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (5-x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{P}_2\text{O}_5$ ($a \sim c$) and $40\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (10-x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{P}_2\text{O}_5$ ($d \sim h$) glasses

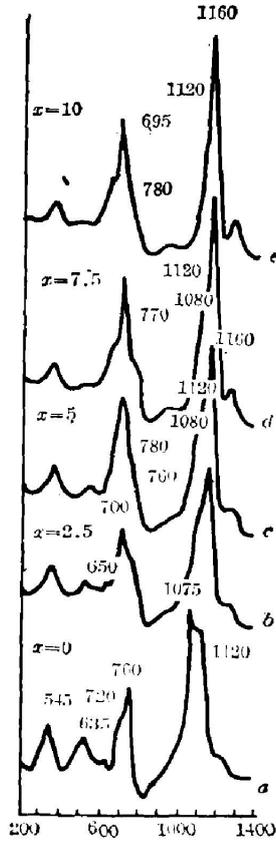


Fig. 2 Raman spectra of $45\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (10-x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 45\text{P}_2\text{O}_5$ glasses

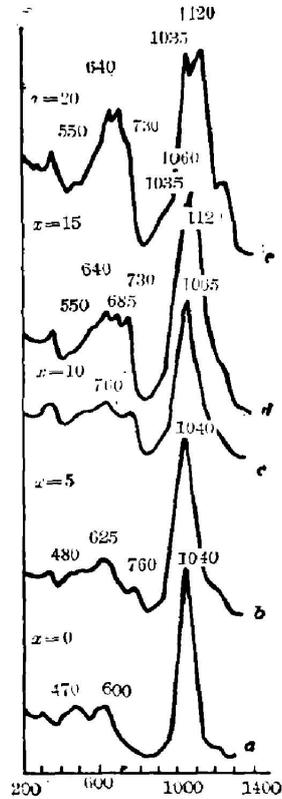


Fig. 3 Raman spectra of $45\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (20-x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 35\text{P}_2\text{O}_5$ glasses

Table 1 Raman peaks of different kinds of groups which may appear in $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ glasses

groups	peaks (cm^{-1})	$\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$
$(\text{PO}_3)_n^{n-}$	1280, 1170, 700, 645 ^[2-3]	1
$(\text{P}_4\text{O}_{13})^{6-}$	1120, 540 ^[9]	1.5
$(\text{P}_3\text{O}_{10})^{5-}$	1120, 540 ^[3]	1.67
$(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$	1060~1080, 720 ^[4]	2
AlO_4	760 ^[5]	-
AlPO_4	1040, 600, 470, 300 ^[1]	≤ 1

3d~e 中并没发现 485 cm^{-1} 峰, 所以我们也沒理由把 1035 cm^{-1} 峰归结于 BPO_4 基团的振动。在这种 BPO_4 基团中, BO_4 单元上过剩的负电荷是由 PO_4 单元上过剩的正电荷来补偿的。换言之, 在这种情况下, $\text{P}=\text{O}$ 双键是打开的。为了把它与由 Na^+ 离子补偿 BO_4 单元上过剩负电荷的 $(\text{BPO}_4)^-$ 基团区别开来, 我们把上述的 BPO_4 基团写作 $(\text{BPO}_4)^0$ 。我们推测性的结论是, 1035 cm^{-1} 峰由 $(\text{BPO}_4)^-$ 基团振动造成。

三、结 论

$\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃中的铝和硼皆有兩種配位形式。铝有 4 和 6 两种配位, 硼则有 3 和 4 两种配位。随组成 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比增加, 铝和硼分别由 4 配位变成 6 配位和从 3 配位变成 4 配位。说明当硼和铝同时存在于磷酸盐玻璃中时, 硼先于铝形成 BO_4 四面体。在高硼玻璃中, 某些硼离子以带非桥氧的硼酸盐基团形式存在。

参 考 文 献

- [1] 金宜芬, 江德华等; 《光学学报》, 1984, 4, No. 9 (Sep), 842.
- [2] Я. С. Бобович; *Оптика и Спектроскопия*, 1962, 13, No. 4, 492.
- [3] W. Bues, H. W. Gehreke; *Z. Anorg. Allg. Chemie*, 1956, 283, No. 5~6 (Dec), 307.
- [4] T. J. Hanwick, P. O. Hoffmann; *J. Chem. Phys.*, 1951, 19, No. 6 (Jun), 708.
- [5] N. Iwamoto, Y. Tsunawaki *et al.*; *Phys. Chem. Glasses*, 1978, 19, No. 6 (Dec), 141.
- [6] 黄彭年, 金宜芬等; 《物理学报》, 1984, 33, No. 4 (Apr), 523.
- [7] W. Koujnevich; *Philips Reserch Reports Supp.*: 1975, No. 1, 30.
- [8] T. Tsuchiya, T. Moriya; *J. Non-Cryst. Solids*, 1980, 38~39, No. 1 (May-Jun), 323.

Raman spectroscopic study of coordinations of aluminium and boron in $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ glasses

JIN YIFEN, JIANG DEHUA, CHEN XIANGSHENG, BIAN BEIYA AND HUANG XIHUI
(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

(Received 3 June 1985)

Abstract

The coordination states of aluminium and boron in $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ glasses have been studied by means of Raman spectroscopy. The study shows that when boron and aluminium ions coexist in phosphate glasses, it is possible that boron ions form BO_4 tetrahedra prior to aluminium ions, with the former having three or four coordinations and the latter having four or six.