

$\text{Li}_2\text{O}-(\text{LiCl})_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系玻璃的 红外光谱*

黄彭年 黄熙怀

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

提 要

本工作系统地测量和分析了 $\text{Li}_2\text{O}-(\text{LiCl})_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系玻璃的红外光谱, 据此研究了玻璃中硼的配位数和硼酸盐结构基团随组成的变化以及 Al^{3+} 和 Cl^- 离子在结构中所起的作用, 并对光谱中某些吸收峰机理作了定性探讨。

关键词: 玻璃的红外光谱。

一、引 言

长期以来, 硼酸盐玻璃的结构一直是人们研究的对象。Warren 等^[1]首先用 X-射线方法确定了 B_2O_3 玻璃中的主要结构单元是 BO_3 三角体。Goubeau 和 Keller^[2] 根据喇曼光谱分析, 进一步提出在硼酸和 B_2O_3 玻璃中, BO_3 三角体聚合成硼氧团作为结构基团。许多作者用红外光谱法对碱硼酸盐玻璃的结构进行了研究。在早期, 研究的目的限于澄清碱硼酸盐玻璃中硼的配位数随碱含量的变化^[3-9], Krogh-Moe 在研究了硼酸盐玻璃**红外光谱的影响后认为^[10], 硼酸盐玻璃中 BO_3 三角体和 BO_4 四面体聚合成各种硼酸盐基团的存在是一种普遍现象。这一认识后来被喇曼光谱^[11] 以及熔点降低^[12] 等实验所证实。同时, Krogh-Moe 把玻璃的红外光谱与各种硼酸盐基团的振动联系起来, 对硼酸盐玻璃的红外光谱的机理提出了新的观点。

根据我们先前的研究^[13-15], 在 $\text{Li}_2\text{O}-(\text{LiCl})_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系统中锂卤含量较高的玻璃显示了相当好的离子导电性。为了充分了解玻璃的组成、结构和离子导电性之间的关系, 我们除了用喇曼光谱^[16] 和声学方法^[17] 研究了玻璃的结构外, 本文系统地测量和分析了玻璃的红外光谱, 据此研究了玻璃中硼、铝配位数及其硼酸盐结构基团的变化, 以及 Cl^- 离子在玻璃中对结构的影响。

二、实验方法与结果

红外光谱的测量采用 KBr 方法。熔得的玻璃^[13] 置于干燥器中。使用时, 在非常干燥

收稿日期: 1986年3月14日; 收到修改稿日期: 1986年6月19日

* 中国科学院科学基金资助的课题。

** 主要以钠、钾硼酸盐玻璃为对象。

的条件下(湿度低于 40%)磨成粉,然后以 1:100 的比例与 KBr 均匀混合并压制成片,随即用 Perkin-Elmer 599B 型红外分光光度计进行红外光谱测量,测量的波数范围从 4000 cm^{-1} 到 400 cm^{-1} (对应于波长范围以 2.5 μm 到 25 μm)。所测得的红外光谱示于图 1~图 3 中。

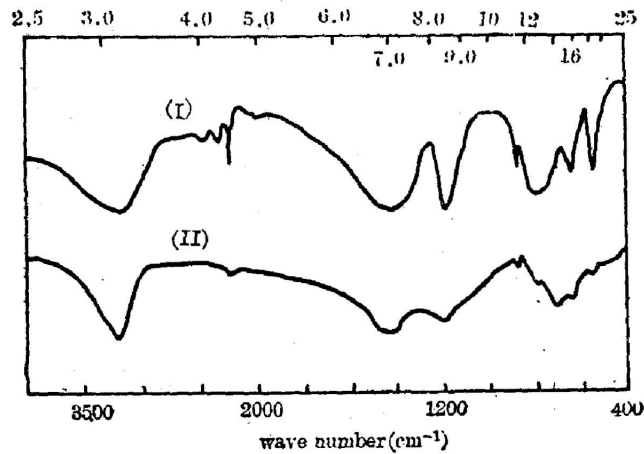


Fig. 1 IR spectra of boric acid (I) and boron oxide glass (II)

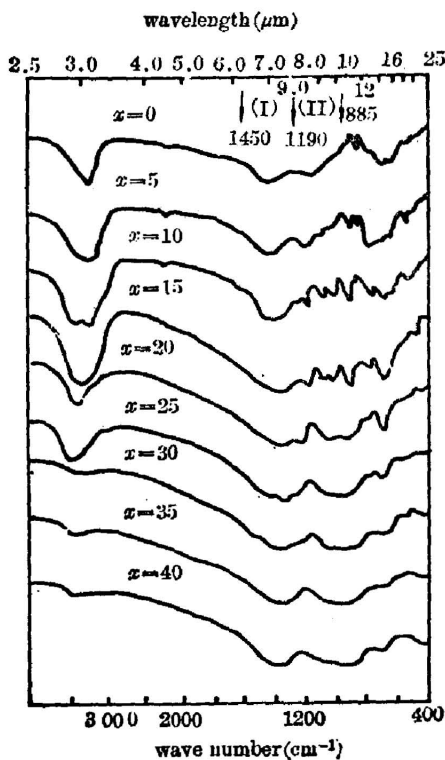


Fig. 2 IR spectra of $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ glass

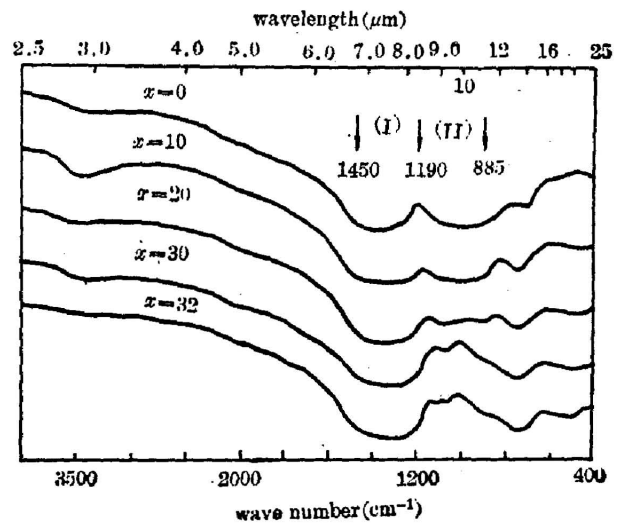


Fig. 3 IR spectra of $30\text{Li}_2\text{O} \cdot (70-x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$ glass

三、结果分析与讨论

1. 硼酸和 B_2O_3 玻璃

本工作测得的氧化硼玻璃和硼酸的红外光谱示于图 1 中。比较 B_2O_3 玻璃和硼酸的红外光谱可以发现, 它们的红外吸收的峰值位置相当的一致, 硼酸的红外光谱中的吸收峰 1450 cm^{-1} , 1375 cm^{-1} , 1260 cm^{-1} , 1190 cm^{-1} , 885 cm^{-1} , 810 cm^{-1} , 740 cm^{-1} , 650 cm^{-1} , 550 cm^{-1} 等在 B_2O_3 玻璃的红外光谱中再次出现, 说明它们有基本相同的微观结构形式; 但是硼酸的红外光谱中陡峻的吸收峰在 B_2O_3 玻璃的红外光谱中明显地展宽了, 这是由于玻璃结构上对称性降低所致。Hertzberg^[18] 根据气体 BF_3 和 B_2O_3 玻璃的红外光谱对照, 把 740 cm^{-1} , 885 cm^{-1} 和 1450 cm^{-1} 归之于 B_2O_3 三角体的基本振动。其中 740 cm^{-1} 和 1450 cm^{-1} 峰在气相沉积 B_2O_3 玻璃的红外光谱中也观察到^[19]。Jenny 等人把前者归于网络中 B—O—B 中心的带状弯曲振动, 后者为 $(B_3O_6)^{3-}$ 硼氧团中的环状拉伸振动。Parsons 等人认为 885 cm^{-1} 和 1450 cm^{-1} 都应归之于 B—O 键的不同形式的拉伸振动。 1375 cm^{-1} 峰在 Anderson 等^[23]和 Krogh-Moe 的工作中也观察到, Krogh-Moe 把它归之于硼氧基团外 B—O' 键的拉伸振动, 这里 O' 系指不属于硼氧基团的氧。Krogh-Moe 把 650 cm^{-1} 峰归之于 B—O' 键的摇摆振动, 把 500 cm^{-1} 左右的弱峰归之于硼氧基团的环状呼吸振动。图 1 中硼酸红外光谱中的 1230 cm^{-1} 峰在 B_2O_3 玻璃中以 1260 cm^{-1} 峰出现, 此峰在气相沉积 B_2O_3 玻璃中作为最强峰出现^[19], 该峰在硼酸盐玻璃的红外光谱中具有相当的意义, 因为以该峰为中心的吸收带在 B_2O_3 玻璃和高达 25 mol% 氧化碱的玻璃的红外光谱中都有出现, Krogh-Moe 尝试性地把它归之于连结在硼氧团之间的氧的对称性拉伸振动。图 1 中硼酸和 B_2O_3 玻璃的红外光谱中以弱峰出现的 810 cm^{-1} 峰, 在 B_2O_3 玻璃的喇曼光谱中在 806 cm^{-1} 处作为最强峰出现, 是硼氧基团 $(B_3O_6)^{3-}$ 的特征峰^[22], 并可归之于硼氧基团的三角变形振动^[10]。

2. Li_2O - B_2O_3 二元系玻璃

本工作所测得的 Li_2O - B_2O_3 玻璃的红外光谱示于图 2 中。随着 Li_2O 的加入, 玻璃的红外光谱中最突出的变化发生在 $1450\text{ cm}^{-1}\sim 1190\text{ cm}^{-1}$ (I) 和 $1190\text{ cm}^{-1}\sim 885\text{ cm}^{-1}$ (II) 两个吸收带及 810 cm^{-1} 峰的演变。在 (I) 带中, 由于 Li_2O 的加入, 1360 cm^{-1} 峰不断加强, 而 1450 cm^{-1} 和 1260 cm^{-1} 峰不断减弱, 并在 Li_2O 含量大于 15 mol% 时两者逐渐论为 1360 cm^{-1} 峰的峰肩。根据前面的讨论, 1450 cm^{-1} 和 1260 cm^{-1} 的减弱, 反映了玻璃中 B_2O_3 三角体的减少, 显然, 1360 cm^{-1} 峰的出现及其不断增强, 反映了 BO_4 四面体的逐渐增多, 说明 1360 cm^{-1} 峰可归之于 BO_4 四面体的振动。在 (II) 带中, Li_2O 的加入, 导致了 1100 cm^{-1} , 1025 cm^{-1} , 925 cm^{-1} 峰的出现并不断增强, 它们都应归之于 BO_4 四面体的振动, 与此同时 885 cm^{-1} 峰逐渐减弱并消失。当 Li_2O 含量在 20 mol% 以上时, (I) 带演变成以 1360 cm^{-1} 为中心的吸收带, (II) 带演变成一个又宽又平而没有明显峰值位置的吸收带。但 1450 cm^{-1} 和 1260 cm^{-1} 峰始终作为 1360 cm^{-1} 峰的较强的吸收肩存在, 说明玻璃中尽管 BO_4 四面体不断增加, 但 BO_3 三角体始终保持有相当的份数。在 (I)、(II) 两个主要吸收带以外, 650 cm^{-1} 峰值 Li_2O 含量增加而逐渐减弱以致湮没。

在硼酸和 B_2O_3 玻璃的红外光谱中作为弱峰出现的 810 cm^{-1} 峰, 随着 Li_2O 的加入; 所

发生的变化具有相当重要的意义。810 cm⁻¹ 峰对应于 B₂O₃ 玻璃的喇曼光谱中位于 806 cm⁻¹ 的最强峰。在 Li₂O 的加入量高达 20 mol% 的范围内, 810 cm⁻¹ 峰为 785 cm⁻¹ 峰所代替; 更高的锂含量下, 演变为 770 cm⁻¹ 峰。在含 15 mol% 到 25 mol% Li₂O 玻璃的红外光谱中可见到 785 cm⁻¹ 和 770 cm⁻¹ 峰的相对消长, 这一现象完全对应于同组份玻璃的喇曼光谱从 806 cm⁻¹ → 778 cm⁻¹ → 772 cm⁻¹ 范围的变化过程^[16]。由于 778 cm⁻¹ 和 772 cm⁻¹ 喇曼峰分别归于四硼酸盐团和二硼酸盐团的特征振动, 因此, 红外光谱中 810 cm⁻¹, 785 cm⁻¹ 和 770 cm⁻¹ 峰也可分别归之于硼氧团、四硼酸盐团和二硼酸盐团的总的振动。

根据以上的光谱分析, 在 Li₂O-B₂O₃ 二元系玻璃中, B₂O₃ 玻璃中的结构基团硼氧团随着 Li₂O 的加入沿着 BO₄ 四面体增加的方向逐渐为四硼酸盐团所代替, 而当 Li₂O 含量在 20 mol% 以上时, 二硼酸盐团成为主要结构基团。另外, B₂O₃ 玻璃中位于 740 cm⁻¹ 的弱峰, 在加入 Li₂O 后与 810 cm⁻¹ 峰同时消失, 因此该峰也属于硼氧基团的某一振动状态。在 B₂O₃ 玻璃中加入 Li₂O 后, 玻璃的红外光谱中出现了新峰 700 cm⁻¹, 该峰始终存在并且随 Li₂O 含量的增加不断增强, 可归之于 BO₄ 四面体的振动。

3. Li₂O-B₂O₃-Al₂O₃ 三元系玻璃

30Li₂O-(70-x)B₂O₃-xAl₂O₃ 玻璃的红外光谱示于图 3 中, 随着 Al₂O₃ 含量的增加, 归于 BO₄ 四面体振动的 (II) 带逐渐减弱, 以致在 Al₂O₃ 含量很高的情况下, 这一宽平的吸收带蜕变为在低碱二元硼酸盐玻璃的光谱中所出现的归于硼氧四面体振动的 1100 cm⁻¹, 1050 cm⁻¹ 和 925 cm⁻¹ 三个很弱的峰。与此同时, 吸收带 (I) 变宽增强, 这是由于在高锂 Li₂O-B₂O₃ 二元玻璃的光谱中已弱化为 1360 cm⁻¹ 峰的峰肩的 1260 cm⁻¹ 和 1450 cm⁻¹ 峰重新增强所致。在加入 Al₂O₃ 后, 700 cm⁻¹ 峰也显著减弱。同时, 在 700 cm⁻¹ ~ 800 cm⁻¹ 之间发育成一个宽平的没有明显峰值的吸收带, 由于多种硼酸盐基团的振动都在这一区域反映出来, 因此, 光谱中的上述变化和这一吸收带的形成, 反映了玻璃中由于 Al₂O₃ 加入引起 BO₄ 四面体减少和 BO₃ 三角体增加的同时, 结构中的硼酸盐基团也发生了复杂的变化, 这在喇曼光谱中反映得更为清楚。

4. Li₂O-(LiCl)₂-B₂O₃-Al₂O₃

四元系玻璃

图 4 为 30Li₂O-65B₂O₃-5Al₂O₃ 玻璃(I)和 30Li₂O-65B₂O₃-5Al₂O₃-15(LiCl)₂ 玻璃(II)的红外光谱。在玻璃(I)的红外光谱中, 中心位于 770 cm⁻¹ 的弱峰在加入 LiCl 后的玻璃(II)的红外光谱中消失。除此以外, 两种玻璃的红外光谱吸收带(峰)的位置和形状基本相似, 但是由于玻璃(II)加入了大量 LiCl, 其红外光谱中吸收带(峰)的强度比玻璃(I)明显地减弱。以上结果说明, 玻璃的红外光谱主要决定于氧化物的相互比例, 而与 LiCl 的加入关系不大, 因此氧化物的相互比例决定了玻璃中硼的配位状态。同时也说明加

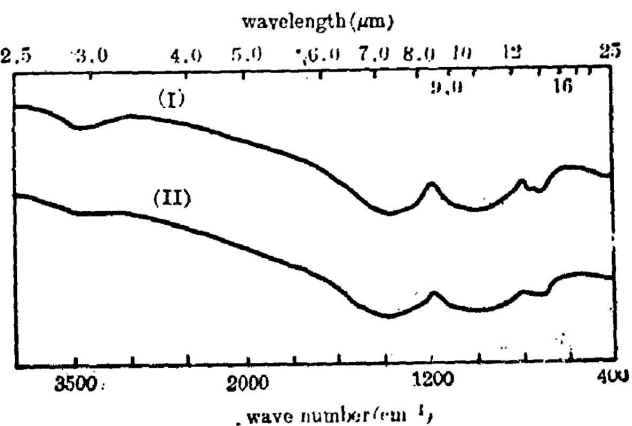


Fig. 4 IR spectra of 30Li₂O·65B₂O₃·5Al₂O₃ (I) and 30Li₂O·65B₂O₃·5Al₂O₃·15(LiCl)₂ (II) glasses

入到玻璃中的 Cl^- 离子没有结合到玻璃网络中,而是以“独立”离子存在网络之外。这与喇曼光谱的结果基本一致^[16]。但它的存在却引起了玻璃网络的局部解聚,因为 770 cm^{-1} 峰归于大分子二硼酸盐基团的特征振动。 Cl^- 离子对玻璃结构的这一影响也反应在玻璃动态压缩系数的增加^[17]。

5. 水的影响

碱硼酸盐玻璃对于水的化学稳定性较差,采用 KBr 方法所测得的玻璃红外光谱可能受到潮气的影响。Su Gouq-Jen 等比较了几种硼酸盐玻璃红外光谱的测量技术,认为碱含量在 $15\text{ mol}\%$ 以下时用 KBr 方法测得的红外光谱不同程度地受到潮气的影响,而碱含量在 $15\text{ mol}\%$ 以上时, KBr 方法测得的结果与薄膜法、反射法测得的结果一致。本工作是在很低的湿度下进行的,并且采用了新鲜玻璃在干燥条件下磨粉,当场与 KBr 混合、压片并进行红外光谱测量,尽可能地减少了潮气的影响。但从实际测得的光谱看,潮气的影响仍然存在,如位于 3200 cm^{-1} 的强吸收带,就是由于羟基的振动所引起的。另外,位于 1190 cm^{-1} 的吸收峰在硼酸中很强,在 B_2O_3 玻璃中较弱,在锂硼酸盐玻璃中进一步减弱,当 Li_2O 含量在 $15\text{ mol}\%$ 以上时完全消失。Moore 和 McMillan^[4] 把 3200 cm^{-1} 和 1190 cm^{-1} 峰归于羟基的不同振动。但从 1190 cm^{-1} 峰在 Li_2O 含量高于 $15\text{ mol}\%$ 时消失,而 3200 cm^{-1} 峰在加入 Li_2O 逐渐为 3400 cm^{-1} 为中心的峰所代替,并在 Li_2O 含量高于 $15\text{ mol}\%$ 时消失,作者认为, 3200 cm^{-1} 和 1190 cm^{-1} 峰归于样品吸潮后在表面所生成的少量硼酸中羟基键的振动,在含较高 Li_2O 的样品的红外光谱中存在但逐渐减弱的 3400 cm^{-1} 峰可能属于吸收于样品表面的游离水分子的振动。除了上述吸收峰的出现显然地是受到潮气的影响外,反映玻璃中 BO_3 三角体和 BO_4 四面体单元及硼酸盐结构基团振动状态的红外吸收峰基本上没有受到影响。Krogh-Moe 在对碱硼酸盐玻璃的红外光谱作了大量研究后也认为,有限的水的浸染对玻璃的红外光谱的影响是很小的。

四、结 论

本文系统地测量和分析了 $\text{Li}_2\text{O}-(\text{LiCl})_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 玻璃的红外光谱。该系统玻璃的红外光谱中 $1450\text{ cm}^{-1}\sim 1190\text{ cm}^{-1}$ (I) 和 $1190\text{ cm}^{-1}\sim 885\text{ cm}^{-1}$ (II) 两个吸收带(峰区)的变化突出地反映了玻璃中硼的配位数的变化及 BO_3 三角体与 BO_4 四面体所占份数的增减,而在 B_2O_3 玻璃的红外光谱中作为弱峰出现的 810 cm^{-1} 峰随玻璃中 Li_2O 和 Al_2O_3 加入量的变化与同组成玻璃的喇曼谱中主峰的变化相应,反映了玻璃中由 BO_3 三角体和 BO_4 四面体聚合而成的硼酸盐结构基团随组成的变化。

玻璃的红外光谱表明,对于 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 二元玻璃,随着氧化锂含量的增加, BO_3 三角体减少, BO_4 四面体增加,主要硼酸盐基团从硼氧基团依次向四硼酸盐基团和二硼酸盐基团转变。在加入 Al_2O_3 的三元系玻璃中 Al^{3+} 离子优先夺取 Li_2O 所提供的氧形成 AlO_4 四面体结合在玻璃网络中,从而导致 BO_4 四面体的减少和 BO_3 三角体的增加。再加入 Li_2O 的四元系玻璃,红外光谱的峰值位置没有明显地改变,但吸收峰的强度减弱了,这表明 Cl^- 离子没有结合到玻璃网络,它不改变玻璃中 BO_3 三角体和 BO_4 四面体的相对含量,但能降低它们聚合成大的硼酸盐基团的趋向。

采用 KBr 压片方法测量玻璃的红外光谱,只要在非常干燥的条件下迅速进行,潮气的影响仅限于 Li₂O 含量低于 15 mol% 的 Li₂O-B₂O₃ 二元系玻璃的红外光谱。在整个系统中,反映玻璃中 BO₃ 三角体和 BO₄ 四面体单元及硼酸盐结构基团振动状态的红外吸收峰基本上没有受到影响。

邵介荪、许勤堂同志帮助测试了部分光谱,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] B. E. Warren, J. Bischof; *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1938, **21**, No. 8 (Aug), 287~293.
- [2] J. Goubeau, H. Keller; *Z. Anor. Chem.*, 1953, **272**, 303.
- [3] S. Anderson, R. L. Boken *et al.*; *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1955, **38**, No. 10 (Oct), 370~377.
- [4] H. Moore, P. W. McMillan; *J. Soc. Glass Tech.*, 1956, **40**, No. 193 (Apr), 97T~138T.
- [5] N. F. Borrelli, B. D. Miswain *et al.*; *Phys. Chem. Glasses*, 1963, **4**, No. 1 (Feb), 11~21.
- [6] M. L. Huggins, T. Abe; *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1957, **40**, No. 8 (Aug), 287~290.
- [7] J. L. Parsons, M. E. Milberg; *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1960, **43**, No. 6 (Jun), 326~330.
- [8] N. N. Sobolev, T. A. Seederov; *Optika i Spektroskopia*, 1957, **3**, No. 6 (Dec), 560~567.
- [9] P. E. Jellyman, J. P. Proctor; *J. Soc. Glass Tech.*, 1955, **39**, No. 189 (Aug), 173T~192T.
- [10] J. Krogh-Moe; *Phys. Chem. Glasses*, 1965, **6**, No. 2 (Feb), 46~54.
- [11] W. L. Konijnendik; *Philip Res. Repts. (Suppl.)*, 1975, No. 1 (Apr), 47~74.
- [12] J. Krogh-Moe; *Phys. Chem. Glasses*, 1962, **3**, No. 4 (Aug), 101~110.
- [13] 黄彭年等;《科学通报》, 1982, **27**, No. 11 (Nov), 1378~1381.
- [14] 黄彭年等;《硅酸盐学报》, 1983, **11**, No. 1 (Mar), 40~48.
- [15] 黄彭年等;《新型无机材料》, 1983, **11**, No. 3/4 (Dec), 59~60.
- [16] 黄彭年等;《物理学报》, 1984, **33**, No. 4 (Apr), 523~529;
Chin. Phys., 1985, **5**, No. 2 (Apr-Jun), 331~336.
- [17] 黄彭年等;《物理学报》, 1984, **33**, No. 9 (Sep), 1213~1218;
Chin. Phys., 1985, **5**, No. 2 (Apr-Jun), 341~345.
- [18] Hertzberg; *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, (Van Nostrand Co., New York, 1946) 298~299.
- [19] A. S. Jenney, J. Wong; *J. Chem. Phys.*, 1972, **56**, No. 11 (Jun), 5516~5523.
- [20] Gouq-Jen Su, N. F. Borrelli *et al.*; *Phys. Chem. Glasses*, 1962, **3**, No. 4 (Aug), 139~140.

IR spectra of Li₂O-(LiCl)₂-B₂O₃-Al₂O₃ glasses

HUANG PENGNIAN AND HUANG XIHUI

(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

(Received 14 March 1986; revised 19 June 1986)

Abstract

The IR spectra of Li₂O-(LiCl)₂-B₂O₃-Al₂O₃ glasses have been measured and analyzed. From this result, we have studied the dependence of coordination numbers of boron atoms and borate groups on glass compositions. The roles of Al³⁺ and Cl⁻ ions in the glass structure has been analyzed in this paper too.

KeyWords: IR spectra of glasses.