

传统陶瓷中结构羟基的光谱学研究

闫灵通, 李 丽, 孙合杨, 徐 清, 冯松林*

中国科学院高能物理研究所, 北京 100049

摘 要 烧结粘土产品可以吸收水分子发生再羟基化, 生成结构羟基的量与产品保存时间存在一定关系, 基于该理论可以利用热重分析方法对陶器制品进行测年研究。红外与拉曼光谱技术也可以用来分析结构羟基信息, 因此人们希望探索利用光谱分析方法代替热重法进行传统陶瓷无损测年分析。为了验证可行性, 收集了多种典型矿物原料和可溯源的传统陶瓷样品, 利用红外光谱和拉曼光谱分析它们内部结构羟基的情况。两种方法都可以观测到正长石、瓷土和高岭石中铝羟基在 $3\ 600\sim 3\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 范围内的特征峰。分析传统陶瓷样品时, 红外光谱中未在这一范围内观测到结构羟基的峰位。利用拉曼光谱分析, 激发光波长为 $532\ \text{nm}$ 时可以在多种类型陶瓷产品的光谱 $3\ 600\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 范围内观测到两个明显的谱峰。改变光源波长, 不能在相应区域观测到谱峰。但当光源波长为 $514\ \text{nm}$ 时, 可在 $4\ 288$ 和 $4\ 512\ \text{cm}^{-1}$ 处观测到两个谱峰。将拉曼谱图转换为波长显示模式, 激发光波长为 532 和 $514\ \text{nm}$ 时观测到的谱峰都可对应约 659 和 $669\ \text{nm}$ 处。基于分析结果, 推知当激发光波长为 $532\ \text{nm}$ 时, 在拉曼光谱中 $3\ 600\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 范围内观测到的两个谱峰不是结构羟基的特征峰, 而是较为尖锐的荧光峰。在目前技术条件下, 拉曼和红外两种光谱学手段难以应用于我国高温陶瓷产品的再羟基化测年研究。

关键词 传统陶瓷; 结构羟基; 拉曼光谱; 红外光谱; 荧光

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)05-1361-05

引 言

粘土类矿物内多含有羟基(—OH)基团, 其主要以水分子和结构羟基(化学结合在矿物晶体中固定位置的羟基)的形式存在。在利用粘土矿物烧制建筑材料或日用产品过程中, 较低的烧造温度下内部吸附的水分子即会逸出, 当温度较高时处于相近位置的结构羟基间则会发生结合反应, 生成水分子并逸出, 因此刚刚经过高温烧造的粘土产品内部几乎不存在羟基基团。但产品处在常温保存环境中又可以在较短的时间内吸附空气中的自由水分子, 同时缓慢地与水分子发生化学反应, 羟基基团又可以重新结合到内部结构中形成结构羟基, 这一过程称为再羟基化^[1]。烧结粘土产品中水分子的吸附和再羟基化会导致体积膨胀和质量增加, 人们称之为吸湿膨胀现象^[2]。结构羟基的形成是一个十分缓慢的过程, 由此引起的质量增加与产品保存时间开四次方存在一定比例关系^[3], 以公式形式表示为

$$m(t) - m_0 = \alpha_m t^{1/4}$$

其中系数 α_m 会受到烧结温度、内部孔隙率、所用矿物原料种类和保存环境等因素的影响, 表明了烧结粘土再羟基化过程的复杂性^[4-5]。基于这一理论, 英国学者经过长时间的探索建立了烧结粘土再羟基化测年方法^[6-7]。该方法设计了复杂但巧妙的结构羟基分析流程: 排除烧结粘土产品内部吸附水分子的干扰后, 利用热重分析方法测量待测样品中结构羟基含量, 依据质量时间关系推断其烧造年代。目前, 再羟基化测年方法已应用于部分陶器的断年研究中^[8-9]。

羟基基团的振动既有偶极矩的变化又有极化率的变化, 它在拉曼光谱和红外光谱都有谱带出现, 因此两类光谱学手段都可以完成不同类型结构羟基的分析工作。我国传统陶瓷属于典型烧结粘土类产品, 它们的烧制年代判断一直受到人们广泛的关注。理论上可以用光谱学方法代替需损伤样品的热重方法, 通过分析陶瓷器中结构羟基的光谱信息进行断代研究。特别是拉曼光谱分析技术, 因对样品要求低、无损和显微分析等特点, 非常适合于珍贵陶瓷器文物的分析工作。因此, 近些年人们开始尝试基于再羟基化理论, 将激光拉曼无损分析技术应用于我国传统陶瓷的测年研究。我们收集了

收稿日期: 2021-03-17, 修订日期: 2021-06-04

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(11875056), 国家自然科学基金大装置联合基金培育项目(U1732106)资助

作者简介: 闫灵通, 1982年生, 中国科学院高能物理研究所副研究员 e-mail: yanlt@ihep.ac.cn

* 通讯作者 e-mail: fengsl@ihep.ac.cn

一系列陶瓷原料、现代陶瓷制品和可溯源的古代陶瓷残片,利用拉曼光谱和红外光谱方法对样品进行对比分析,进而研究光谱学方法应用于我国传统陶瓷断年分析的可行性。

1 实验部分

1.1 样品

实验分析的样品信息列于表 1。其中高岭石是高岭土和瓷土等制瓷矿物原料中的重要组成,同时挑选了正长石(钾长石)作为长石类矿物的典型样品进行分析,它们都是传统制瓷工业中常用的矿物原料,具有很强的代表性。古陶瓷样品都是能够溯源的窑址考古发掘出土的残片标本。

表 1 样品详细信息

Table 1 Detailed information of samples

样品名称	类型	来源	年代	备注
高岭石	矿物原料	市场采购	现代	标准物质
正长石	矿物原料	市场采购	现代	标准物质
瓷土	矿物原料	市场采购	现代	浙江龙泉
烧结瓷土	陶瓷制品	实验烧制	现代	700 °C 烧结
标样 DH ^[10]	陶瓷制品	实验烧制	现代	1 200 °C 烧结
唐三彩	三彩	西安礼泉坊	唐	考古发掘
越窑青瓷	青瓷	浙江越窑	唐	考古发掘
汝瓷	青瓷	河南汝窑	北宋	考古发掘
定窑白瓷	白瓷	河北定窑	宋	考古发掘
元青花	青花	景德镇佳阳	元	窑址收集
现代三彩	现代陶瓷	市场采购	现代	
现代青花	现代陶瓷	市场采购	现代	

1.2 方法

红外光谱分析采用 VERTEX70(Bruker, 德国)和 Nicolet iN10(Thermo Fisher Scientific, 美国)红外光谱仪,光谱分辨率都优于 1 cm^{-1} 。瓷胎样品磨成粉末后,与 KBr 混合均匀并压成薄片,对 KBr 锭片采用透射法测量。瓷釉和胎体表面的红外光谱采用漫反射法原位测量。实验在室温下完成,每个测量点多次扫描。

拉曼光谱分析采用了 Renishaw inVia 型(Renishaw, 英国)和 JY HR-800, LabRAM HR Evolution(Horiba, 日本)三

种共聚焦显微拉曼光谱仪,仪器的光谱分辨率都可以达到 1 cm^{-1} 。荧光分析在拉曼谱仪的荧光模式下完成。实验中选用了波长为 532, 514 和 473 nm 等多种激发光源。测量时光斑尺寸约为 1 mm,利用多次扫描提高光谱信噪比。

1.3 古陶瓷中的结构羟基

可以烧造传统陶瓷产品的矿物原料种类繁多,都属于硅酸盐矿物,根据它们的工艺特征可以分为:具有可塑性的粘土类原料,熔剂类的长石和非可塑性的石英三类。大部分粘土矿物为层状结构硅铝酸盐矿物,层结构为硅氧四面体和铝氧八面体。粘土矿物中的羟基(—OH)以吸附水、层间水和结构羟基(Si—OH 或 Al—OH)的形式存在^[11]。而长石族晶体和石英族晶体都属于架状结构的硅酸盐,结构特征是硅氧四面体的四个角顶都与相邻的硅氧四面体共顶,形成三维连续的硅氧四面体结构,其内部也会存在 Si—OH 基团^[12]。高岭土和瓷土等我国古代典型制瓷原料属于天然矿物,多为三类矿物原料的混合物,内部也会存在不同类型的结构羟基基团。烧造过程中,矿物中 Al—OH 和 Si—OH 等结构羟基基团在高温下会结合生成水逸出,同时矿物原料发生化学反应和相变,烧成后的胎体内部主要包含玻璃相、莫来石(链状结构硅酸盐)和未反应完全的原料矿物等。许多研究表明常温状态下,胎体内部物质结构都可吸附水分子形成结构羟基(Al—OH 和 Si—OH),使得晶体结构发生变化^[11, 13]。因此,烧结后陶瓷产品内部也可能发生再羟基化过程,这是尝试利用光谱分析方法开展断年研究的基本前提。

2 结果与讨论

2.1 激光拉曼分析

当前探索基于拉曼光谱进行陶瓷产品再羟基测年研究的重点是观测其在 $3\ 200\sim 4\ 000\text{ cm}^{-1}$ 区域内的特征峰。本文利用拉曼光谱分析了部分制瓷原料和陶瓷样品,对压片高岭石的分析结果表明,选用 473, 532 和 638 nm 波长激发光源时,都可以观测到结构羟基特征峰[图 1(a)],主要峰位位于 $3\ 622$ 与 $3\ 692\text{ cm}^{-1}$ 。相关研究结果表明铝羟基有四个特征峰,分布在 $3\ 600\sim 3\ 700\text{ cm}^{-1}$ 范围内,两个主要的特征峰峰位约为 $3\ 622$ 和 $3\ 692\text{ cm}^{-1}$ ^[13],与本文中观测到的谱峰峰位相同。

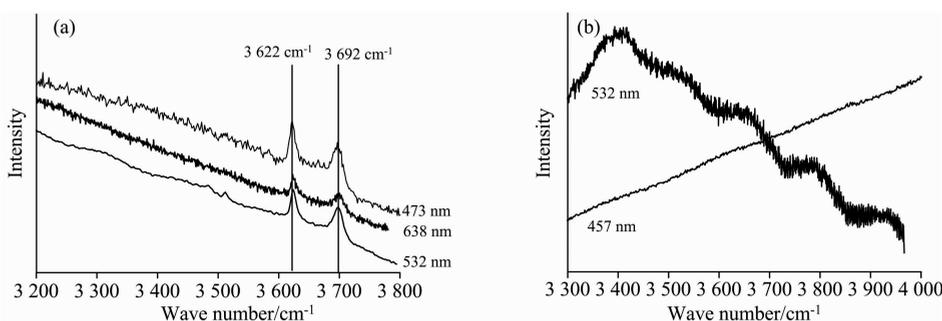


图 1 矿物原料拉曼光谱比较

(a): 高岭石压片在不同波长激发光下; (b): 烧结瓷土在不同波长激发光下

Fig. 1 Comparison of Raman spectra of mineral materials

(a): Kaolinite pressed tablets under excitation light of different wavelengths;

(b): Sintered porcelain clay under excitation light of different wavelengths

分析较低烧造温度(700 °C)下制备的烧结瓷土,当激光光源波长为 457 nm 时,拉曼谱中无明显特征峰。光源波长换作 532 nm 时,由于荧光效应的存在,谱图背景较强,在 3 600~3 700 cm^{-1} 间似乎存在较宽的鼓包,但不明显[图 1 (b)]。利用 532 nm 波长激发光源分析陶瓷样品时,发现大部分样品光谱(图 2)中 3 600~4 000 cm^{-1} 范围内存在两个较宽的谱峰,但分布情况与高岭石存在差异[图 1(a)]。低波数

的谱峰位于 3 620 cm^{-1} 附近,其峰位与高岭石中 Al—OH 特征峰相近。不同样品高波数的谱峰峰位存在差别,如元青花的高波数谱峰和现代烧结标样 DH 低波数谱峰[图 2(c, d)]。大体可认为位于 3 860 cm^{-1} 附近,该峰峰位与 Si—OH 高波数特征峰相近。尝试变换 473, 514 和 638 nm 波长激发光源照射样品,都无法在 3 600~4 000 cm^{-1} 范围内观测到相应的谱峰。

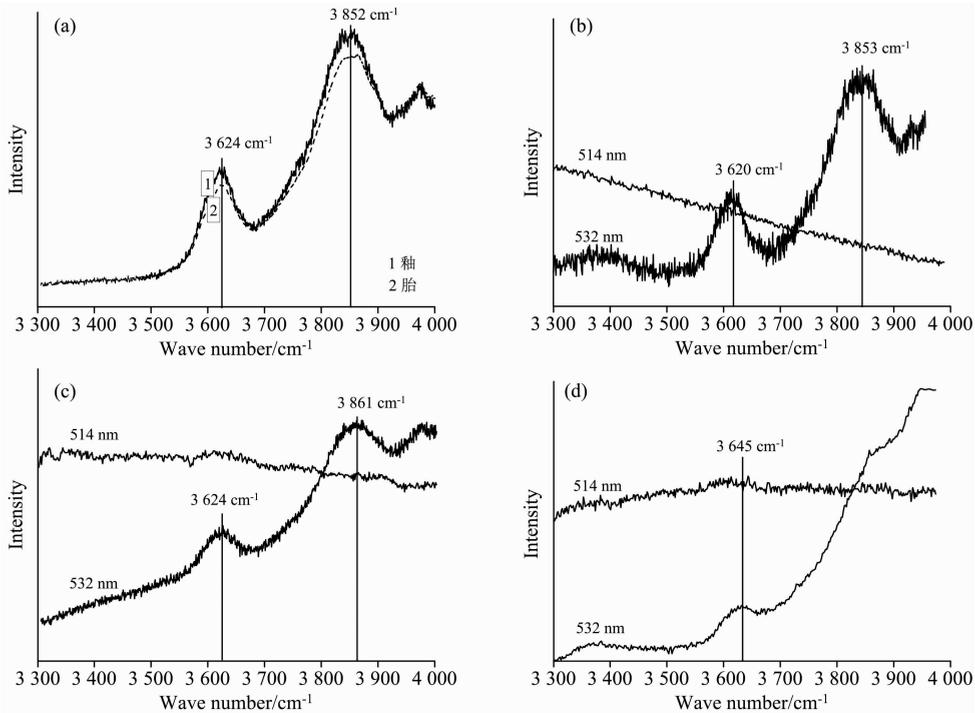


图 2 典型陶瓷样品拉曼光谱

(a): 激发光波长为 532 nm 时,现代三彩样品釉和胎面;(b): 汝瓷釉在不同波长激发光下;
(c): 元青花白釉在不同波长激发光下;(d): 烧结标样 DH 表面在不同波长激发光下

Fig. 2 Raman spectra of typical ceramic samples

(a): Glaze and body of modern Sancai samples under excitation light (532 nm);
(b): Ru glaze under excitation light of different wavelengths;
(c): White glaze of blue and white porcelain from Yuan dynasty under excitation light of different wavelengths;
(d): Sintered ceramic reference DH under excitation light of different wavelengths

2.2 结构羟基的红外光谱分析

拉曼光谱中结构羟基特征峰位对应于红外光谱的特征峰位。为了验证拉曼实验结果,在透射模式下测量了高岭石、正长石和瓷土的红外吸收光谱。由图 3(a)可见,高岭石和正长石两种标准物质的光谱中在 3 622 和 3 692 cm^{-1} 处有明显谱峰,与 Al—OH 在拉曼光谱和红外光谱中的特征峰相对应。此外对于高岭石标样,红外光谱[图 3(a)]透射模式下结构羟基特征信号较拉曼光谱[图 1(a)]要清晰和细致很多,可见红外光谱分析更利于研究矿物中的羟基信息。在传统制瓷原料瓷土的透射光谱也有明显 Al—OH 的特征峰,与高岭石和正长石相同。

针对胎和釉的特点分别在不同模式下进行了分析研究。透射模式下的谱图结果表明,烧结标样 DH 作为现代陶瓷制品,未在 3 600~4 000 cm^{-1} 区间内发现明显谱峰,而三种典

型古陶瓷胎(越窑青瓷、唐三彩和定窑白瓷)的谱图在该范围内也未发现明显谱峰[图 3(b)]。漫反射模式下,所有瓷釉表面的光谱图中也都未观测到铝羟基的特征峰。红外光谱较拉曼光谱对结构羟基更敏感,却在本文涉及的陶瓷产品中都没有发现其特征峰的存在,这与 532 nm 光源拉曼光谱中存在谱峰分布的情况相矛盾。

2.3 波长模式下的拉曼光谱

拉曼光谱分析中经常会遇到荧光干扰,在谱图中通常表现为倾斜的宽背景,当拉曼散射光的强度明显弱于荧光背景强度时,拉曼特征峰信号可能会全部被淹没。荧光干扰中也有尖锐的荧光峰,其与拉曼位移峰容易混淆。不同的是,选择不同的激发波长,拉曼散射信号在波数模式(横坐标为波数)下位置不变,但在波长模式(横坐标为波长)下峰位发生变化。而荧光峰能量不变,它在波长模式下峰位不变,在波

数模式下位置发生变化。

激发光源为 514 nm 时, 在古陶瓷样品胎釉和现代烧结标样中 $3\ 600\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 范围内未发现有相应谱峰的存在, 扩大观测范围, 则可以在更高波数区域内约 $4\ 288$ 和 $4\ 512\ \text{cm}^{-1}$ 处观测到两个谱峰[图 4(a)]。将谱图转化为波长模式, 两谱峰位置分别位于 659 和 669 nm 处[图 4(b)]。当光源波长为 532 nm 时古陶瓷拉曼谱图也转化为波长表示, 可在约 659 和 669 nm 处观测到明显谱峰[图 4(b)], 它们对应的正

是波数模式下 $3\ 600\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 范围内 $3\ 622$ 和 $3\ 680\ \text{cm}^{-1}$ 附近的谱峰。因此综合分析可知, 532 nm 波长激发光分析陶瓷产品时, 拉曼光谱中 $3\ 600\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 范围内观测到的谱峰应是尖锐的荧光峰, 而非结构羟基的拉曼位移峰。同时, 谱峰波长的微小差别就可使得它们在波数模式谱中的位置相差十几个波数, 这就解释了光源为 532 nm 时不同样品谱峰波数相差较大的现象(图 2)。

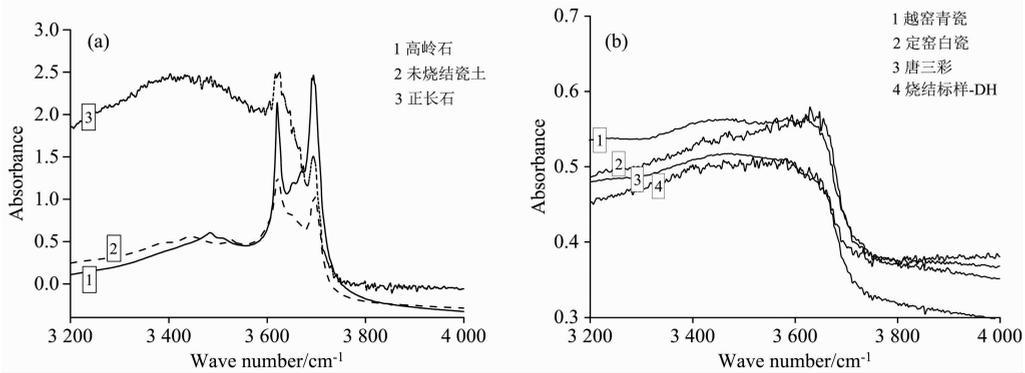


图 3 典型样品红外光谱比较

(a): 透射模式下的矿物原料; (b): 透射模式下的瓷胎及陶瓷标样 DH

Fig. 3 Comparison of infrared spectra of typical samples

(a): Mineral materials in transmission mode; (b): Bodies and sintered ceramic reference DH in transmission mode

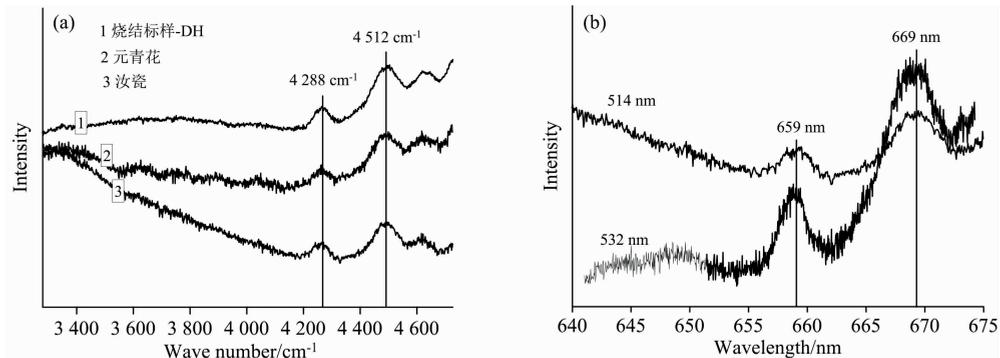


图 4 波长模式的拉曼光谱比较

(a): 激发光波长 514 nm 时, 古陶瓷釉和烧结标样 DH 表面; (b): 汝瓷釉在不同波长激发光下

Fig. 4 Comparison of Raman spectra in wavelength mode

(a): Glazes and sintered ceramic reference DH under excitation light (514 nm); (b): Ru glaze under excitation light of different wavelengths

2.4 传统陶瓷中结构羟基的讨论

我国生产传统陶瓷产品所用原料多为天然的矿物混合料, 经过 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 左右的高温烧造后, 各组分发生了不可逆的结构转变, 长时间的烧造过程使得反应较为完全, 产品内部残余原料较少, 同时陶瓷产品内部生成了大量的非晶相和莫来石等高温相, 这些物相结构与水分子反应结合生成 Si—OH 和 Al—OH 的难度较大。此外, 高温烧造过程使得胎体获得了较高的致密度, 从而大大限制了样品内部羟基吸附反应的渠道与空间。推测可能是以上原因使得古陶瓷胎体和釉面几乎没有结构羟基存在, 或者含量极低, 而激光拉曼或红外光谱光斑较小, 所测样品量较少, 受限于仪器设备的检测

限, 难以分析获得结构羟基在 $3\ 600\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 范围内的特征峰。特别是利用 532 nm 波长激发光对陶瓷样品进行拉曼光谱分析时, 相应位置产生的尖锐荧光峰会对结构羟基特征峰的观测产生强烈干扰, 使得分析工作更加困难。

3 结 论

为了研究基于光谱分析的陶瓷产品再羟基测年的实用性, 本文利用拉曼光谱和红外光谱对部分制瓷矿物原料和典型陶瓷制品进行了综合分析研究。利用红外光谱和拉曼光谱都可以观测到正长石、瓷土和高岭石中铝羟基在 $3\ 600\sim$

3 700 cm^{-1} 范围内的特征峰。分析古陶瓷样品时,红外光谱中未观测到相应的峰位。拉曼分析时,激发光波长为 532 nm 时可以在多种类型陶瓷产品的光谱 3 600~4 000 cm^{-1} 范围内观测到位置略有变化的谱峰。改变光源波长为 514 nm 时可在 4 288 和 4 512 cm^{-1} 处观测到两个谱峰。将拉曼谱图转换为波长显示模式,激发光波长为 532 和 514 nm 时观测到

的谱峰都可对应约在 659 和 669 nm 处。因此推知当激发光波长为 532 nm 时,在拉曼光谱中 3 600~4 000 cm^{-1} 范围内观测到的两个谱峰应是荧光峰,而不是羟基拉曼位移峰。综上,在目前技术条件下,拉曼和红外两种光谱学手段难以应用于我国高温陶瓷产品的再羟基化测年研究。

References

- [1] Heller L, Farmer V C, MaCkenzie R C, et al. *Clay Minerals*, 1962, 5(28): 56.
- [2] Hamilton A, Hall C. *Journal of American Ceramic Society*, 2012, 95(9): 2673.
- [3] Wilson M A, Hoff W D, Hall C, et al. *Physical Review Letters*, 2003, 90(12): 125503.
- [4] Hall C, Hamilton A, Wilson M A. *Journal of Archaeological Science*, 2013, 40: 305.
- [5] Wilson M A, Clelland S, Carter M A, et al. *Archaeometry*, 2014, 56(4): 689.
- [6] Hall C, Wilson M A, Hoff D. *Journal of American Ceramic Society*, 2011, 94(11): 3651.
- [7] Wilson M A, Hamilton A, Ince C, et al. *Proceedings of the Royal Society*, 2012, 468: 3476.
- [8] Bowen P K, Ranck H J, Scarlett T J, et al. *Journal of American Ceramic Society*, 2011, 94(8): 2585.
- [9] Clegg F, Breen C, Carter M A, et al. *Journal of American Ceramic Society*, 2012, 95(1): 416.
- [10] ZHU Ji-hao, FENG Song-lin, CHU Feng-you, et al(朱继浩, 冯松林, 初凤友, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2010, 30(11): 3143.
- [11] Kiefert L, Karamplis S. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2011, 81(1): 119.
- [12] Rice P M. *Pottery Analysis*. Chicago: The University of Chicago Press, 2015.
- [13] Frost R L, Klopogge J T. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2000, 31: 415.

Spectrometric Investigation of Structure Hydroxyl in Traditional Ceramics

YAN Ling-tong, LI Li, SUN He-yang, XU Qing, FENG Song-lin*

Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract Fired clay products can absorb water molecules and be re-hydroxylated, and the amount of structural hydroxyl groups generated has a certain relationship with the storage time. Based on the theory of rehydroxylation in fired-clay, thermogravimetric analysis can be used to study the dating of pottery products. Infrared and Raman spectroscopy techniques can also be used to analyze the structural hydroxyl information in mineral materials, so people hope to explore the use of spectral non-destructive analysis for dating traditional ceramics instead of the thermogravimetric method. In order to verify the feasibility, we collected a variety of typical raw materials and traceable ancient ceramic potshards in this paper and analyzed their internal structural hydroxyl groups by infrared and Raman spectroscopy. The obvious peaks of aluminum hydroxyl in orthoclase, porcelain clay and kaolinite can be observed in the range of 3 600~3 700 cm^{-1} both in infrared and Raman spectra. When analyzing traditional ceramic samples, there is no peak of the structural hydroxyl group in this range in the infrared spectrum. When the wavelength of the excitation light of the Raman spectroscopy is 532 nm, two obvious peaks can be observed in the range of 3 600~4 000 cm^{-1} in the spectra of many samples. When the wavelength was changed, there was no peak in the corresponding range. Especially when the excitation light wavelength is 514 nm, two peaks can be observed at 4 288 and 4 512 cm^{-1} . The peaks observed when the excitation light wavelengths are 532 and 514 nm can correspond to about 659 and 669 nm in the wavelength mode of Raman spectra. The results showed that when the excitation light wavelength is 532 nm, the two peaks observed in the range of 3 600~4 000 cm^{-1} in the Raman spectrum should not be characteristic signal of structural hydroxyl groups in minerals, but rather sharp fluorescence peak. Under current technical conditions, infrared and Raman spectroscopy is difficult to be applied for rehydroxylation dating of Chinese traditional high-temperature ceramic products.

Keywords Traditional ceramics; Structural hydroxyl; Raman spectroscopy; Infrared spectroscopy; Fluorescence

* Corresponding author

(Received Mar. 17, 2021; accepted Jun. 4, 2021)