

# $\text{Li}_2\text{O}-(\text{LiCl})_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系统玻璃的 Raman 光谱研究\*

黄彭年 金宜芬 黄熙怀<sup>1)</sup>

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

1983年5月8日收到

## 提 要

我们用 Raman 光谱研究了  $\text{Li}_2\text{O}-(\text{LiCl})_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  系玻璃的结构,着重研究了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的影响. 对于  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  系玻璃,  $\text{Li}_2\text{O}$  含量增加使玻璃中存在的  $\text{BO}_3$  三角体转变为  $\text{BO}_4$  四面体,并形成含  $\text{BO}_4$  四面体较多的硼酸盐基团;当  $\text{Li}_2\text{O}$  含量达到 35mol% 左右,开始出现含非桥氧的偏硼酸盐基团. 以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  置换  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 在有足够  $\text{Li}_2\text{O}$  的情况下,引入的  $\text{Al}^{3+}$  以四配位形式存在,形成的  $\text{AlO}_4$  四面体取代玻璃中的  $\text{BO}_4$  四面体;但当  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{O}$  接近或大于 1 时,部分  $\text{Al}^{3+}$  不再以四配位形式存在. 实验还表明, Raman 光谱主要决定于形成玻璃网络的 O/B/Al 之比, LiCl 引入玻璃中处于被网络离解的状态. 这些结果可以解释玻璃的离子电导率随组成的变化.

## 一、引 言

在  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  系统中,玻璃的离子电导率随  $\text{Li}_2\text{O}$  含量增加开始急剧上升而后逐步趋于恒定. 加入  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 可制得锂含量比  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  二元系统高得多的玻璃,但  $\text{Li}_2\text{O}$  含量不变时,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的加入使玻璃离子电导率降低. 而以  $(\text{LiCl})_2$  置换  $\text{Li}_2\text{O}$  时,玻璃的电导率可成数量级的增加<sup>[1]</sup>.

为了从结构角度分析玻璃的离子导电性,我们测量了  $\text{Li}_2\text{O}-(\text{LiCl})_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  系统玻璃的 Raman 光谱,着重研究了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的影响.

## 二、原理与实验方法

当用一束频率为  $\nu_0$  的光照射在物质上时,则有一部分光被散射出来,除了瑞利弹性散射外,还有部分较弱的、和入射光频率相差  $\nu_s$  的散射光:

$$\nu = \nu_0 \pm \nu_s.$$

这是由于入射光量子和物质分子间作非弹性碰撞而有能量交换所引起的. 这称为 Raman

\* 本文曾在第二届全国快离子导体学术讨论会上宣读.

1) 参加本工作的还有陈祥生、周雪琴.

散射.  $\nu_r$  为 Raman 位移, 对于简单分子和晶体, Raman 位移对应于分子或分子基团的特定振动态, 并遵照一定的选择原则. Raman 散射可按照参与散射过程的声子数分成一级散射、二级散射……. 晶体的一级 Raman 散射受动量守恒制约限于布里渊区中心光声子; 二级 Raman 散射只在布里渊区边界上的高对称点上存在. 在玻璃态物质中, 结构上不存在长程有序, 因而振动模不受动量量子数限制, 原则上所有的振动模都能参与一级 Raman 散射<sup>[2]</sup>. 目前不能用严格的数学方法分析玻璃的 Raman 光谱, 但玻璃和晶体近程结构基本相同, 通过玻璃和晶体一级 Raman 光谱的比较, 可以对玻璃的结构特别是阳离子的配位数和配位基团进行定性或半定量的分析.

本工作中玻璃的形成范围和熔制条件见文献 [1], 样品加工成  $20 \times 20 \times 5\text{mm}$  大小, 两大面及一侧面抛光. Raman 光谱在 Spex Ramalog 型激光 Raman 光谱仪上测量, 用  $\text{Ar}^+$  激光器的  $514.5\text{nm}$  线激发, 功率  $200\text{mW}$ , 散射光在与入射光成  $90^\circ$  方向上收集, 峰值按 SC-31 微处理机打印数据标定.

### 三、实验结果与讨论

#### 1. $\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃

$\text{B}_2\text{O}_3$  玻璃的 Raman 光谱中在  $806\text{cm}^{-1}$  处有一个很强的偏振峰(见图 1). Goubeau 和 Keller<sup>[3]</sup> 首次把它归之于硼氧基团的振动(见图 2), Parsons<sup>[4]</sup> 和 Brill<sup>[5]</sup> 进一步把它归之于硼氧基团的三角变形振动和对称呼吸振动(见图 3).

#### 2. $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 二元系统

$x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{B}_2\text{O}_3$  玻璃的 Raman 光谱示于图 1. 随  $\text{Li}_2\text{O}$  含量增加,  $806\text{cm}^{-1}$  峰

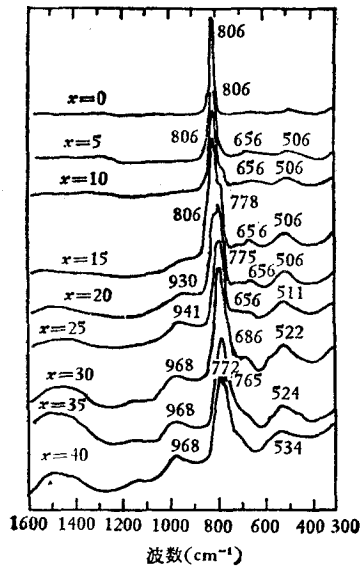


图 1

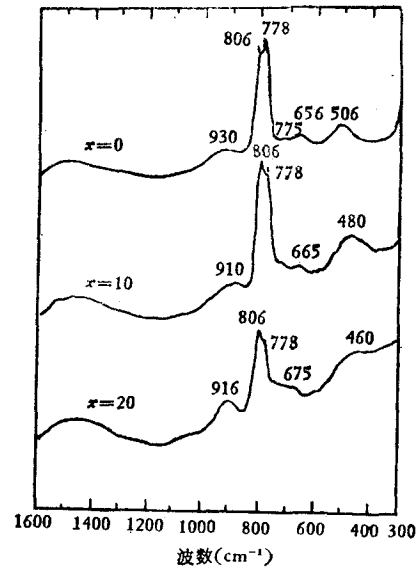


图 2  $20\text{Li}_2\text{O} \cdot (80-x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$  玻璃的 Raman 光谱

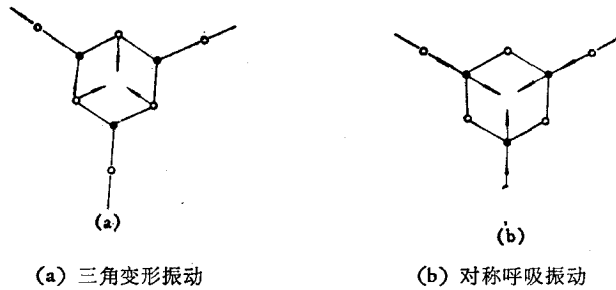


图3 硼氧基团的两种对称振动

逐步为  $778\text{cm}^{-1}$  峰取代。  $x = 25$  时,  $806\text{cm}^{-1}$  峰完全消失。  $\text{Li}_2\text{O}$  含量继续增加, Raman 光谱主峰经  $775\text{cm}^{-1}$  ( $778\text{cm}^{-1}$  和  $772\text{cm}^{-1}$  峰的重迭) 移向  $772\text{cm}^{-1}$ , 上述光谱数据与 Irion 等人<sup>[6]</sup>的结果一致。在  $40\text{Li}_2\text{O} \cdot 60\text{B}_2\text{O}_3$  玻璃的光谱中,我们记录到  $765\text{cm}^{-1}$  已作为  $772\text{cm}^{-1}$  峰的肩出现。 Brill<sup>[5]</sup> 和 Irion 等人<sup>[6]</sup>把  $778\text{cm}^{-1}$  峰归于三硼酸盐基团的振动,因为这一点与硼氧基团在  $25\text{mol}\% \text{Li}_2\text{O}$  时消失一致。参照 Konijnendijk<sup>[7]</sup> 和 Krogh-Moe<sup>[8]</sup> 对  $(\text{K}, \text{Na})_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  玻璃的分析,  $778\text{cm}^{-1}$  峰应归于四硼酸盐基团的振动,因为  $20(\text{K}, \text{Na})_2\text{O} \cdot 80\text{B}_2\text{O}_3$  玻璃分别和  $\text{K}_2\text{O} \cdot 3.8\text{B}_2\text{O}_3$  与  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$  的 Raman 和红外光谱显示了一致性。他们的结论得到了 X 射线、NMR 和熔点降低实验的支持<sup>[9]</sup>。二元系统玻璃的 Raman 光谱中一些弱峰的存在,说明除支配性的大分子团外,玻璃中还有少量“游离”态的  $\text{BO}_3$  三角体和  $\text{BO}_4$  四面体存在,因此不能严格按组成和配位分数计算玻璃中主要硼酸盐基团的结构。另一方面,  $\text{Li}_2\text{O}$  含量从  $0-25\text{mol}\%$ , 玻璃中有可能出现的有硼氧基团、五硼酸盐基团、四硼酸盐基团和三硼酸盐基团,但 Raman 光谱中除  $806\text{cm}^{-1}$  峰,仅出现了  $778\text{cm}^{-1}$  峰,比较合理的解释是,  $778\text{cm}^{-1}$  归于四硼酸盐基团的振动,一个五硼酸盐基团和一个三硼酸盐基团结合成一个四硼酸盐基团,从而未显示各自的特征振动。  $772\text{cm}^{-1}$  峰出现的中心组成在  $35\text{mol}\% \text{Li}_2\text{O}$  左右, Konijnendijk<sup>[7]</sup> 把它归之于二硼酸盐基团的振动。 Krogh-Moe<sup>[9]</sup> 从熔点降低测量同样得出: 在约  $33\text{mol}\% \text{R}_2\text{O}$  时二硼酸盐基团是最主要的结构基团。因此可以认为,当  $\text{Li}_2\text{O}$  含量在  $25\text{mol}\%$  以上时,二硼酸盐基团开始形成,  $30\text{mol}\% \text{Li}_2\text{O}$  以上时取得支配性的地位。 Konijnendijk<sup>[7]</sup> 对  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  玻

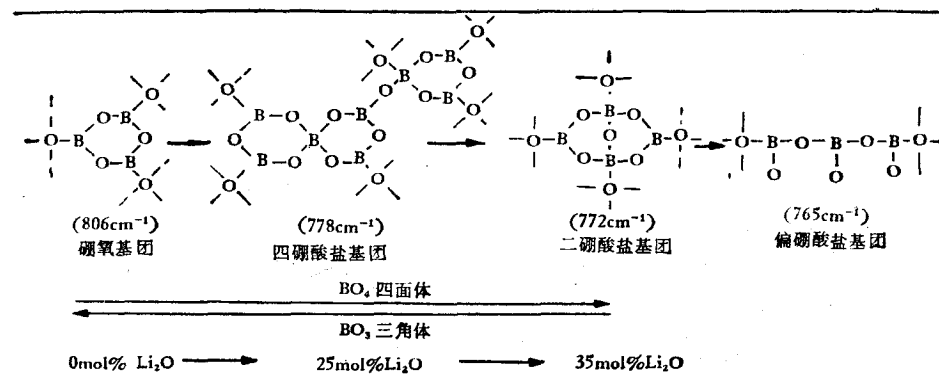
图4  $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{B}_2\text{O}_3$  玻璃的结构变化(带虚线的表示桥氧)

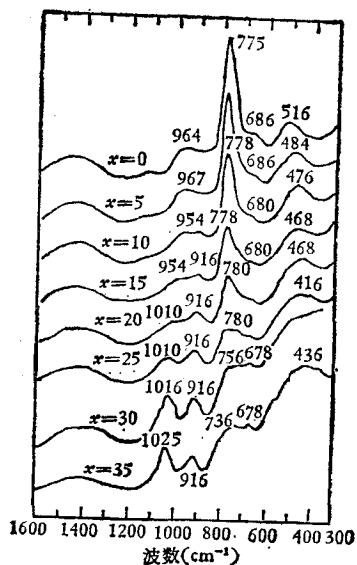
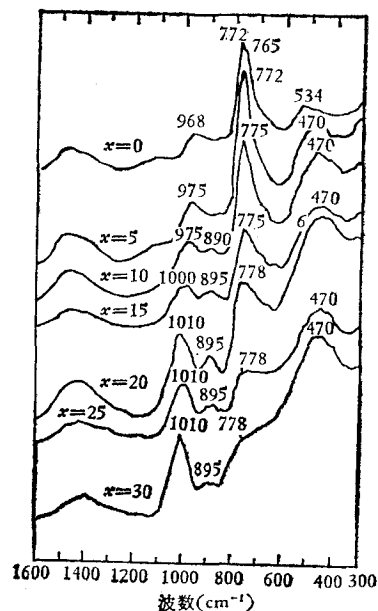
表 1  $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{B}_2\text{O}_3$  玻璃中存在的结构基团

0—20mol%Li <sub>2</sub> O	20—30mol%Li <sub>2</sub> O	30—40mol%Li <sub>2</sub> O
硼氧基团 四硼酸盐基团 “游离”态 BO <sub>3</sub> 和 BO <sub>4</sub> 单元	四硼酸盐基团 二硼酸盐基团 “游离”态 BO <sub>3</sub> 和 BO <sub>4</sub> 单元	二硼酸盐基团 四硼酸盐基团 偏硼酸盐基团 “游离”态 BO <sub>3</sub> 和 BO <sub>4</sub> 单元

璃 Raman 光谱研究表明,继二硼酸盐基团之后,随 Na<sub>2</sub>O 含量增加,将出现偏硼酸盐基团. 根据  $765\text{cm}^{-1}$  峰出现的组成位置和相似的变化规律,  $765\text{cm}^{-1}$  似乎可归于偏硼酸盐基团的振动. 这与 Yun 和 Bray<sup>[10]</sup> 对 Li<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 玻璃 NMR 研究所得出的 Li<sub>2</sub>O 含量约 35mol% 时开始出现非桥氧的结论是一致的. 因此 35mol%Li<sub>2</sub>O 以上玻璃中主要结构基团开始由二硼酸盐基团向偏硼酸盐基团过渡. 根据以上分析, Raman 光谱所反映的玻璃结构的变化示于图 4 中,而不同 Li<sub>2</sub>O 含量的玻璃中可能存在的结构单元和基团列于表 1. 结构的变化可用来解释玻璃的离子导电性,由于玻璃中形成较多的 BO<sub>4</sub> 四面体, Li<sup>+</sup> 离子与 BO<sub>4</sub><sup>-</sup> 结合较弱,导致离子电导率近指数式上升;而当 Li<sub>2</sub>O 含量很高时,由于玻璃中形成含大量非桥氧的偏硼酸盐基团, Li<sup>+</sup> 与 =B-O<sup>-</sup> 的结合比与 BO<sub>4</sub><sup>-</sup> 强,不利于离子的离解,因而尽管 Li<sub>2</sub>O 含量继续增加,离子电导率却趋于恒定<sup>[1]</sup>.

### 3. Li<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 三元系统

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 Raman 光谱的影响示于图 2, 5, 6 中. 对于  $20\text{Li}_2\text{O} \cdot (80-x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$  玻璃, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量增加,  $806\text{cm}^{-1}$  峰增强,  $778\text{cm}^{-1}$  峰减弱;  $x = 20$  时,  $778\text{cm}^{-1}$  峰接近消失,与 (Na, K)<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系中碱含量较低的玻璃的 Raman 光谱变化趋势一致<sup>[7]</sup>, 这是由于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 加入到玻璃中 AlO<sub>4</sub> 四面体取代了部分的 BO<sub>4</sub> 四面体.

图 5  $30\text{Li}_2\text{O} \cdot (70-x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$  玻璃的 Raman 光谱图 6  $40\text{Li}_2\text{O} \cdot (60-x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$  玻璃的 Raman 光谱

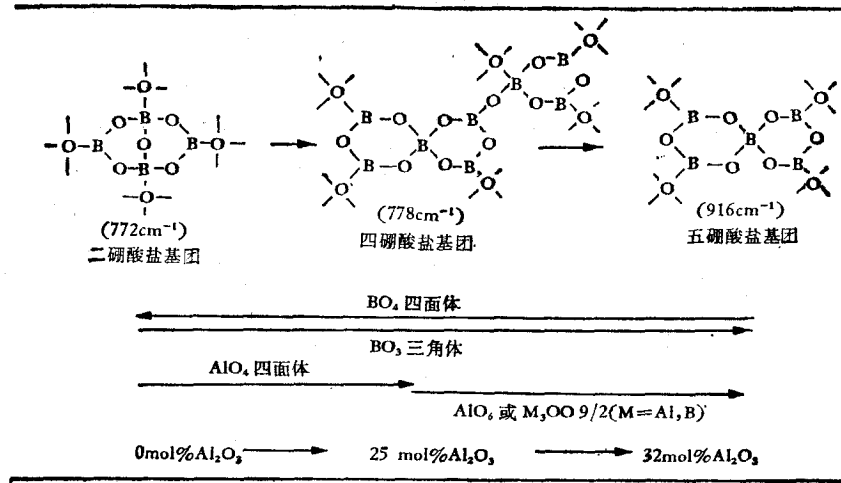
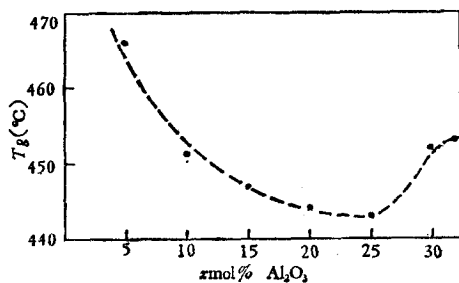
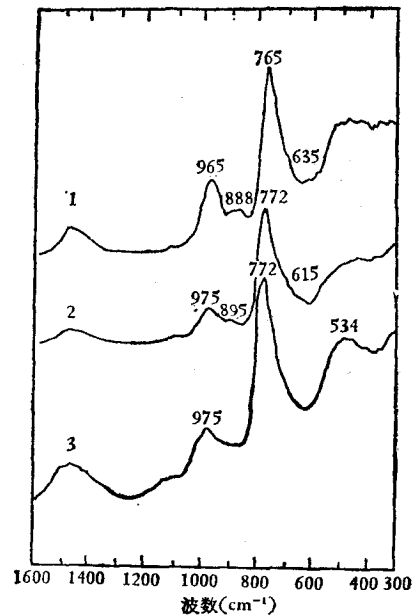


图 7

$30\text{Li}_2\text{O} \cdot (70-x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$  玻璃的 Raman 光谱中,  $x=10$  时,  $778 \text{ cm}^{-1}$  峰重新出现;  $x > 25$  时,  $778 \text{ cm}^{-1}$  峰蜕变为  $650-760 \text{ cm}^{-1}$  之间的平台, 而  $960 \text{ cm}^{-1}$  左右的宽峰分裂为  $1010 \text{ cm}^{-1}$  和  $916 \text{ cm}^{-1}$  两峰.  $916 \text{ cm}^{-1}$  峰是  $\beta\text{-K}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$  晶体的 Raman 光谱特征峰<sup>[7]</sup>, 并在组成为  $15\text{Li}_2\text{O} \cdot 85\text{B}_2\text{O}_3$  玻璃的 Raman 光谱中作为弱峰出现, 可归之为含  $\text{BO}_4$  四面体更少的五硼酸盐基团的振动.  $1000 \text{ cm}^{-1}$  左右的新峰有两个特点: 一是随  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的加入而出现, 并随  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量增加而增强; 二是随  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$  增大而增强, 因此似乎与  $\text{AlO}_4$  四面体的某振动态有关.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  影响这一频率范围的振动在  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  玻璃的 Raman 光谱中也已观察到<sup>[11]</sup>.  $30\text{Li}_2\text{O} \cdot (70-x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$  玻璃的结构变化示于图 7 中.  $40\text{Li}_2\text{O} \cdot (60-x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$  玻璃的 Raman 光谱呈类似的变化, 随  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量增加, 玻璃中结构基团由偏硼酸盐基团向二硼酸盐基团、四硼酸盐基团、五硼酸盐基团转变.

图 8  $30\text{Li}_2\text{O} \cdot (70-x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$  玻璃的转变温度与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的关系图 9  $(\text{LiCl})_2$  对玻璃 Raman 光谱的影响

- 1 为  $47\text{Li}_2\text{O} \cdot 48\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  
 2 为  $37\text{Li}_2\text{O} \cdot 10(\text{LiCl})_2 \cdot 48\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  
 3 为  $40\text{Li}_2\text{O} \cdot 55\text{B}_2\text{O}_3$

30mol% 和 40mol%  $\text{Li}_2\text{O}$  两组玻璃的 Raman 光谱中  $650-760\text{cm}^{-1}$  之间的平台与电导率、压缩系数<sup>[1]</sup>和转变温度(见图 8)随  $\text{Al}_2\text{O}_3$  变化的转折出现于相同的玻璃组成,显然与玻璃中出现了新的结构有关. 因为这时  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{O}$  接近于 1, 由于  $\text{Li}_2\text{O}$  提供的氧不足以使全部的  $\text{Al}^{3+}$  变为四配位, 部分  $\text{Al}^{3+}$  只能以六配位或带一个“三簇”氧的四配位存在, 多基团的振动耦合使强峰蜕变为宽峰. 同时, Raman 光谱还显示, 即使  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{O} \geq 1$ , 玻璃中仍有少量  $\text{BO}_4$  四面体存在, 说明  $\text{Al}^{3+}$  虽比  $\text{B}^{3+}$  离子优先取得  $\text{Li}_2\text{O}$  提供的氧, 但  $\text{B}^{3+}$  亦有一定争夺氧的能力.

因此,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  加入锂硼酸盐玻璃中, 在有足够  $\text{Li}_2\text{O}$  的条件下,  $\text{AlO}_4$  四面体取代玻璃中的  $\text{BO}_4$  四面体,  $\text{Li}^+[\text{AlO}_4]^-$  与  $\text{Li}^+[\text{BO}_4]^-$  相比不利于  $\text{Li}^+$  离子的离解, 因而加入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  使玻璃的离子电导率降低.

#### 4. $\text{Li}_2\text{O}-(\text{LiCl})_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系统

图 9 中玻璃 (2) 是玻璃 (1) 以  $(\text{LiCl})_2$  部分置换  $\text{Li}_2\text{O}$ , 其 Raman 光谱与玻璃 (1) 根本不同, 玻璃 (1) Raman 光谱主峰为  $765\text{cm}^{-1}$ , 归于偏硼酸盐基团的振动; 玻璃 (2) Raman 光谱主峰为  $772\text{cm}^{-1}$ , 归于二硼酸盐基团的振动. 玻璃 (2) 与 (3) 组成不同, 但  $\text{O}/\text{B}/\text{Al}$  比值相近, 两种玻璃 Raman 光谱基本一致, 说明玻璃网络由氧、硼、铝共价构成,  $\text{Cl}^-$  未结合到骨架, 而是以“独立”离子形式存在, 与 Irion 等<sup>[6]</sup>在  $\text{B}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}-\text{LiCl}$  系玻璃所得结果一致. 以  $(\text{LiCl})_2$  置换玻璃中的  $\text{Li}_2\text{O}$  对玻璃结构的影响在于改变了玻璃中的  $\text{O}/\text{B}/\text{Al}$  之比, 从而改变了骨架结构, 而自身处于被骨架离解的状态, 因此导致了玻璃离子电导率的成数量级上升.

## 四、结 论

由  $\text{Li}_2\text{O}-(\text{LiCl})_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  系玻璃的 Raman 光谱分析可知, 对于  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  二元玻璃, 增加  $\text{Li}_2\text{O}$  含量使玻璃中存在的  $\text{BO}_3$  三角体转变为  $\text{BO}_4$  四面体, 并形成含  $\text{BO}_4$  四面体较多的硼酸盐基团; 当  $\text{Li}_2\text{O}$  含量达到 35mol% 左右, 开始形成含非桥氧的偏硼酸盐基团. 以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  置换  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 在有足够  $\text{Li}_2\text{O}$  的情况下,  $\text{Al}^{3+}$  以四配位形式存在, 形成的  $\text{AlO}_4$  四面体取代玻璃中的  $\text{BO}_4$  四面体; 但当  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{O}$  接近或大于 1 时, 部分  $\text{Al}^{3+}$  不再以四配位形式存在. 实验还表明, Raman 光谱主要取决于形成玻璃网络的  $\text{O}/\text{B}/\text{Al}$  之比,  $\text{Cl}^-$  离子是以“独立”离子存在于网络之外. 这些结果可以解释玻璃的离子电导率随组成的变化.

## 参 考 文 献

- [1] 黄彭年、黄熙怀, 硅酸盐学报, **1**(1983), 40.
- [2] R. Shuker and R. W. Gammon, *Phys. Rev. Lett.*, **25**(1970), 222.
- [3] J. Goubeau and H. Keller, *Z. Anorg. Chem.*, **272**(1953), 303.
- [4] J. L. Parsons, *J. Chem. Phys.*, **33**(1960), 1860.
- [5] T. W. Brill, *Philip. Res. Repts.*, Suppl. 2 (1976).
- [6] M. Irion and M. Couzi, *J. Sol. Stat. Chem.*, **31**(1980), 285.
- [7] W. L. Konijnendijk, *Philip. Res. Repts.* Suppl. 1 (1975).

- [8] J. Krogh-Moe, *Phys. Chem. Glasses*, **6**(1965), 46.  
[9] J. Krogh-Moe, *Phys. Chem. Glasses*, **3**(1962), 101.  
[10] Y. H. Yun and P. J. Bray, *J. Non-Cryst. Sol.*, **44**(1981), 227.  
[11] N. Iwamoto, Y. Tsunawaki, T. Hattori and A. Mitsuishi, *Phys. Chem. Glasses*, **19**(1978), 141.

## RAMAN SPECTRA OF GLASSES IN THE $\text{Li}_2\text{O}-(\text{LiCl})_2-$ $\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ SYSTEM

HUANG PENG-NIAN JIN YI-FEN HUANG XI-HUAI

(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

### ABSTRACT

In this paper, the structure of glasses in  $\text{Li}_2\text{O}-(\text{LiCl})_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  system, particularly the influence of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , is investigated by Raman spectra. For  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  glasses, with increasing  $\text{Li}_2\text{O}$  content, triangular  $\text{BO}_3$  units change into  $\text{BO}_4$  tetrahedra and borate groups containing more  $\text{BO}_4$  are formed. When  $\text{Li}_2\text{O}$  content is greater than 35 mol% the metaborate groups begin to form. By replacing  $\text{B}_2\text{O}_3$  with  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , the  $\text{Al}^{3+}$  ions introduced in glasses take the four-coordination, and  $\text{AlO}_4$  tetrahedra replace  $\text{BO}_4$  tetrahedra under the condition of existing sufficient  $\text{Li}_2\text{O}$ . However, when  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{O}$  ratio is close to or even greater than unity, part of  $\text{Al}^{3+}$  ions are no more in the four-coordination. The experiment also indicates that Raman spectra only depends upon the O/B/Al ratio, showing that the LiCl molecules introduced into the glass are dissociated by glass network. These results can be used to interpret the variations of ionic conductivity with composition.