

$\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统玻璃的 Raman 光谱研究

金宜芬 季允松 陈祥生 霍根泉 黄熙怀

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

1984年7月4日收到

提 要

在 $\text{Li}_2\text{O} \geq 30\text{mol}\%$ 的 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统玻璃中, 以 Li_2O 代 B_2O_3 或 SiO_2 都导致玻璃网络中带非桥氧的硼酸盐和硅酸盐基团的量的增加; 以 B_2O_3 代 SiO_2 则使玻璃网络中带和不带非桥氧的硼酸盐基团以及带非桥氧的硅酸盐基团的量都增加。

一、引 言

为了全面比较各种离子导电玻璃的性能, 从而找出实用的玻璃系统和成分, 我们开展了若干系统玻璃形成、离子导电性和其它物理化学性能的研究。利用光散射技术已报道了 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ ^[1] 和 $\text{Li}_2\text{O}-(\text{LiCl})_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ ^[2] 等系统玻璃的结构。本文旨在研究 $\text{Li}_2\text{O} \geq 30\text{mol}\%$ 的 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三元系统玻璃的 Raman 谱, 为解释玻璃的性能提供结构上的依据。

二、实 验

玻璃的设计组成附于 Raman 谱上。块玻璃是以 AR 级碳酸锂、CP 级硼酸和含 99.9% SiO_2 的石英砂为原料, 用铂坩埚在硅碳棒电炉中熔炼制得。粉料量为 40g。熔炼温度保持 1200°C。保温时间为 2h。经 500°C 退火的玻璃块被抛光成 $10 \times 20 \times 2\text{mm}^3$ 的长方条作 Raman 谱测试的样品。

用 Spex Ramalog 型激光 Raman 谱仪记录样品的室温 Raman 光谱。谱仪的狭缝宽度为 1000 μm 。二次扫描的重复性为 $\pm 5\text{cm}^{-1}$ 。激发线是氩离子激光器的 5145 Å 线。激光功率为 200mW。采用 90° 散射。

三、结果和讨论

图 1 至图 6 分别示出保持组分 SiO_2 , B_2O_3 和 Li_2O 的含量不变, 改变组成中 $\text{Li}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 和 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比时玻璃的 Raman 谱。就所研究的组成范围内的玻璃而

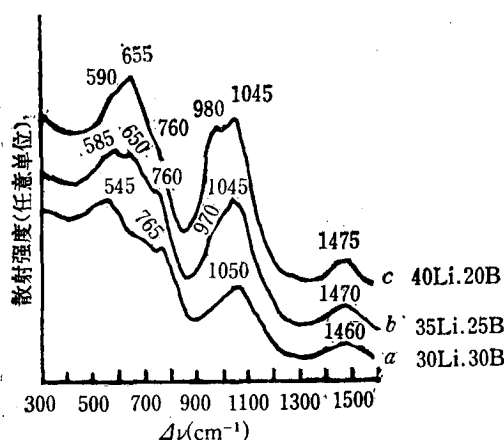


图1 $\text{SiO}_2 = 40\text{mol}\%$, 以 Li_2O 代 B_2O_3 时玻璃的 Raman 谱

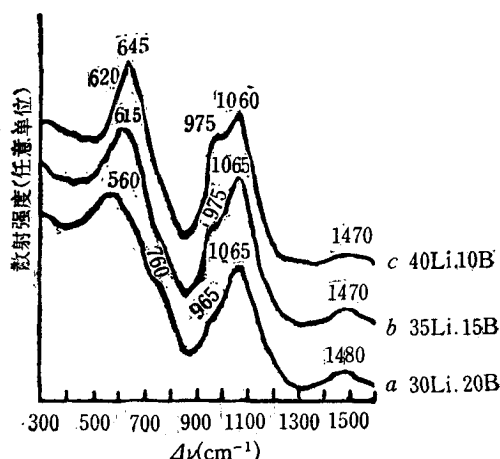


图2 $\text{SiO}_2 = 50\text{mol}\%$, 以 Li_2O 代 B_2O_3 时玻璃的 Raman 谱

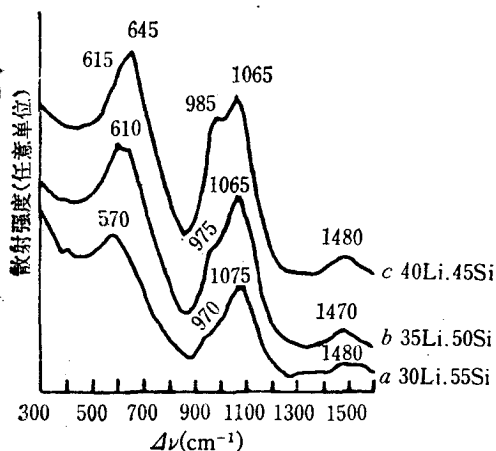


图3 $\text{B}_2\text{O}_3 = 15\text{mol}\%$, 以 Li_2O 代 SiO_2 时玻璃的 Raman 谱

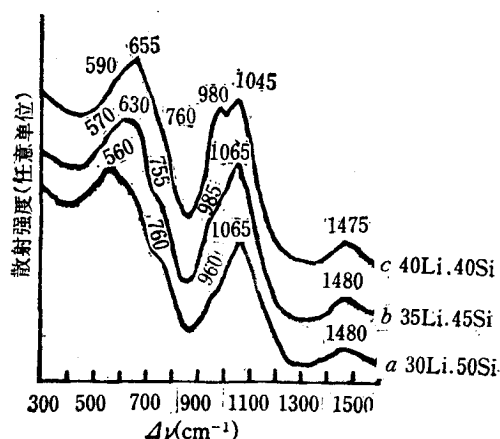


图4 $\text{B}_2\text{O}_3 = 20\text{mol}\%$, 以 Li_2O 代 SiO_2 时玻璃的 Raman 谱

言, 它们的 Raman 谱由位于 480, 545—620, 630—655, 755—765, 800, 955—985, 1045—1090 和 1460—1485 cm^{-1} 等区域的峰构成。表 1 综合了文献对有关阴离子基团或键的特征 Raman 峰的指定。我们参考上述的谱线指定, 对本工作所得的结果作如下的分析和讨论:

1. 保持 $\text{SiO}_2 = 40$ 和 $50\text{mol}\%$, 以 Li_2O 代 B_2O_3 时, 得图 1 和图 2 所示的 Raman 谱。由图不难看出所研究的玻璃结构网络都是由二硅酸盐 $\text{Si}-\text{O}^-$ 、偏硅酸盐 $^-\text{O}-\text{Si}-\text{O}^-$ 、二硼酸盐 $(\text{B}_2\text{O}_7)^{2-}$ 和环型偏硼酸盐 $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ 以及链型偏硼酸盐 $(\text{BO}_3)^-_{\infty}$ 等基团构成的。就图 1 来说, 如我们曾指出的那样, 当 $\text{R}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3 \geq 0.5$ 时, 碱金属氧化物 R_2O 公用于硼酸盐和硅酸盐网络之间^[9], 因此, 即使玻璃组成处 $\text{Li}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3 = 1$ 时 (图 1 中 a), 每一个硼原子上各带一个非桥氧 (NBO) 的环型或链型偏硼酸盐基团的相对量也可能较少。它们

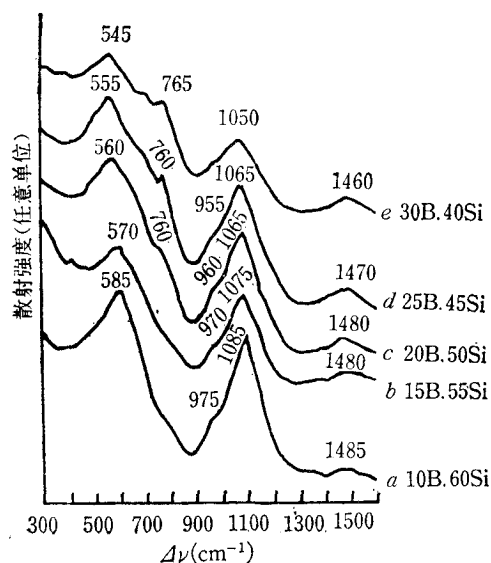


图5 $\text{Li}_2\text{O} = 30\text{mol}\%$, 以 B_2O_3 代 SiO_2 时玻璃的 Raman 谱

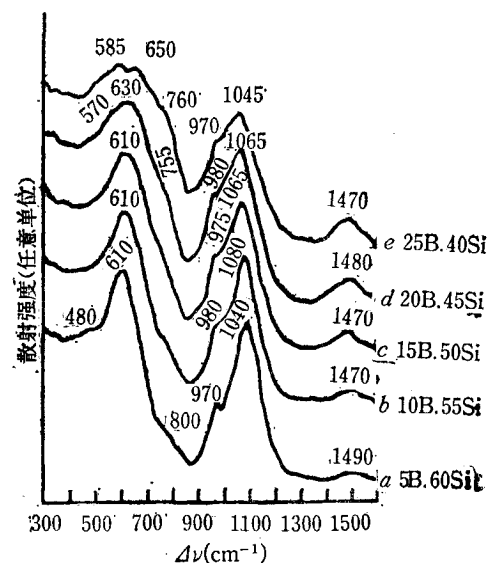


图6 $\text{Li}_2\text{O} = 35\text{mol}\%$, 以 B_2O_3 代 SiO_2 时玻璃的 Raman 谱

表1 各种阴离子基团或键的 Raman 峰的指定

频率 (cm^{-1})	指 定
1050—1100	$(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ 片或 $\text{Si}-\text{O}^-$ 对称伸缩振动 ^[3-5]
950—980	$(\text{SiO}_3)^{2-}$ 链或 $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}^-$ 对称伸缩振动 ^[3-5]
800	$\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 对称伸缩振动 ^[6]
520—620	硅酸盐网络中桥氧键的伸缩和弯曲模的混合振动 ^[4-5] 或桥氧和非桥氧的非局域模的振动 ^[7]
480	$\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 弯曲振动 ^[6]
635, 660, 1465, 1495	$(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ 和 $(\text{BO}_3)^{\ominus}$ 振动 ^[8]
755—765	$(\text{B}_4\text{O}_7)^{2-}$ 振动 ^[8]

的存在或许只表现在 1460cm^{-1} 处出现峰。硼酸盐网络可能主要以 Li/B 比较低的、每一环内各带一个 BO_4 单元的二硼酸盐基团的形式存在(特征峰处 760cm^{-1})。然而,随 $\text{Li}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 比增加,表征偏硼酸盐基团振动的 650cm^{-1} 附近的峰的相对强度急剧上升,而表征二硼酸盐基团振动的 760cm^{-1} 附近的峰的相对强度却明显下降。另一方面,由于 $\text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比随 $\text{Li}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 比增加而增加,所以被指定为 $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}^-$ 基团振动的 980cm^{-1} 峰的强度也明显上升。Raman 谱的这种变化无疑地反映了当玻璃中的 Li_2O 含量增加时,硅酸盐和硼酸盐网络都要发生解聚。前者不仅表现在每一个 SiO_4 四面体上各带两个 NBO 的 $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}^-$ 基团的相对量的增加,而且表现在与硅酸盐网络聚合程度有关的位于 545cm^{-1} 的峰移向 590cm^{-1} 。该区域的 Raman 峰向高波数方向移动是网络解聚的一个标志^[4,5,7]。硼酸盐网络解聚则表现在 Li^+ 离子逐渐由 BO_4 单元移向带 NBO 的 BO_3 单元——

$(B_3O_6)^{3-}$ 和 $(BO_3)^-$ 。也就是说,随着以 Li_2O 代替 B_2O_3 , 构成玻璃网络的硼酸盐基团逐渐由不带 NBO 的 $(B_4O_7)^{2-}$ 基团转变为带 NBO 的 $(B_3O_6)^{3-}$ 和 $(BO_3)^-$ 基团, 硅酸盐基团则由 $Si-O^-$ 转变为 $^-O-Si-O^-$ 。于是玻璃结构中带 NBO 的基团的总数增加; 带桥氧的基团的总数下降。

图 2 的变化规律与图 1 类似。但可清楚地看到, 当 $Li_2O/B_2O_3 > 2$ 时(图 2 中 b 和 c), $760cm^{-1}$ 峰消失。这或许意味着在相应的玻璃中不再存在或很少存在带 BO_4 单元的硼酸盐基团。此外, 表征每一个硼原子上各带两个和三个 NBO、分别位于 820 和 $905cm^{-1}$ 的 Raman 峰不出现则表明, 尽管玻璃组成的 $Li_2O/B_2O_3 > 2$, 也不存在焦硼酸盐和准硼酸盐基团^[8]。这再次证明, Li_2O 在所研究的组成范围内的玻璃中的确由硼酸盐和硅酸盐网络共用。简言之, 当 SiO_2 含量保持不变, 随玻璃组成中 Li_2O/B_2O_3 比的增加, 其结构网络逐渐由 $Si-O^- + ^-O-Si-O^- + (B_4O_7)^{2-} + (B_3O_6)^{3-} + (BO_3)^-$ 向 $^-O-Si-O^- + Si-O^- + (B_3O_6)^{3-} + (BO_3)^-$ 演变。玻璃中的 NBO 总数增加。带 BO_4 单元的硼酸盐基团的消失主要取决于 Li_2O/B_2O_3 比, 与 Li_2O/SiO_2 比的关系不大。

2. 保持 $B_2O_3 = 15$ 和 $20mol\%$, 改变玻璃组成中的 Li_2O/SiO_2 比时, 得到图 3 和图 4 所示的 Raman 谱。谱图明显表明, 随 Li_2O/SiO_2 比增加, 反映硅酸盐网络解聚的 $560cm^{-1}$ 峰移向 $615cm^{-1}$, $960-980cm^{-1}$ 峰的相对强度急剧上升。这说明玻璃网络中 $^-O-Si-O^-$ 基团的量增加着。同时, 因为 Li_2O/B_2O_3 比随之增加, 表征 $(B_3O_6)^{3-}$ 和 $(BO_3)^-$ 基团振动的 $630-655cm^{-1}$ 以及 $1470-1480cm^{-1}$ 峰的相对强度也有所增高。与之相反, $760cm^{-1}$ 峰减弱乃至消失。和以 Li_2O 代替 B_2O_3 的结论类似, 在保持 B_2O_3 不变的情况下, 随 Li_2O/SiO_2 比增加, 玻璃网络中带 NBO 的基团的总数增加。断键变多。结构变松。

3. 图 5 和图 6 是 $Li_2O = 30$ 和 $35mol\%$, 改变玻璃组成中的 B_2O_3/SiO_2 比时, 玻璃的 Raman 谱。众所周知, 与作为网络修饰剂的 Li_2O 不同, B_2O_3 和 SiO_2 都是玻璃网络形成剂。二元 $B_2O_3-SiO_2$ 玻璃在宽的组成范围内都形成相互连结的三维网络^[10]。研究 Li_2O 含量保持不变的情况下, 以 B_2O_3 代替 SiO_2 如何影响该三元玻璃的结构将是有趣的。可以预料, 随 B_2O_3/SiO_2 比增加, 由于在降低 Li_2O/B_2O_3 比的同时增加了 Li_2O/SiO_2 的比例, $(B_4O_7)^{2-}$, $^-O-Si-O^-$ 和 $Si-O^-$ 基团的量将增加。这由图中的 $755-765cm^{-1}$ 和 $950-1100cm^{-1}$ 区的峰的相对强度逐渐增高所证实。但是, 与预料矛盾, 表征 $(B_3O_6)^{3-}$ 和 $(BO_3)^-$ 振动的 $630-650cm^{-1}$ 和 $1460-1490cm^{-1}$ 附近的峰的相对强度也略有升高。一种可能的解释是, 随 B_2O_3/SiO_2 比增加, Li_2O/B_2O_3 比虽相应下降, 但玻璃中的总 B_2O_3 含量却增加。硼原子可能更容易占有 Li^+ 离子, 因此 $(B_3O_6)^{3-}$ 和 $(BO_3)^-$ 基团仍有可能随 $(B_4O_7)^{2-}$ 基团的量增加而增加。与二元 $B_2O_3-SiO_2$ 玻璃不同的是, 在本工作所得的 Raman 谱图中没有出现位于 670 和 $930cm^{-1}$ 、表征 $Si-O-B$ 基团特征振动的峰^[11]。这与我们在 $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ 系统玻璃的 Raman 谱中得到过的结果一致^[9]。硼硅耦合基团不出现说明, 有 Li_2O 或 Na_2O 存在的三元 $R_2O-B_2O_3-SiO_2$ 玻璃 ($R = Li, Na$) 倾向于分离成富碱硼相和富碱硅相及富硅氧相(图 6 中 a 的 480 和 $800cm^{-1}$ 峰是 SiO_4 四面体的特征 Raman 峰^[6])。即易于分相。由此得出结论, 在 $Li_2O \geq 30mol\%$ 的三元 $Li_2O-B_2O_3-SiO_2$ 玻璃中, 若保持 Li_2O 含量不变, 随 B_2O_3/SiO_2 比增加, 带或不带 NBO 的硼酸盐基团和带 NBO 的硅酸盐基团的量都增加。没有 BO_3 或 BO_4 单元与 SiO_4 四面体相连的信息。

四、结 论

含 $\text{Li}_2\text{O} \geq 30 \text{ mol } \%$ 的 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃的结构由 $\text{Si}-\text{O}^-$, $^-\text{O}-\text{Si}-\text{O}^-$, $(\text{B}_4\text{O}_7)^{2-}$, $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ 和 $(\text{BO}_3)^-$ 等基团构成. 在高硅玻璃中还保留部分似硅石结构. 当 $\text{Li}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3 > 2$ 时, $(\text{B}_4\text{O}_7)^{2-}$ 基团消失. 其规律是, 以 Li_2O 代 B_2O_3 或 SiO_2 都导致玻璃网络中带 NBO 的硼酸盐和硅酸盐基团的量增加; 以 B_2O_3 代 SiO_2 时, 同时增加带和不带 NBO 的硼酸盐基团和带 NBO 的硅酸盐基团的量. 没有 BO_3 或 BO_4 单元参与硅酸盐网络的征候.

参 考 文 献

- [1] 金宜芬、江德华、陈祥生、黄熙怀, 光学学报, **4**(1984), 842.
- [2] 黄彭年、金宜芬、黄熙怀, 物理学报, **33**(1984), 523.
- [3] D. Virgo, B. O. Mysen and I. Kushiro, *Science*, **208** (1980), 1371.
- [4] T. Furukawa, K. E. Fox and W. B. White, *J. Chem. Phys.*, **75**(1981), 3226.
- [5] S. A. Braver and W. B. White, *J. Chem. Phys.*, **63**(1975), 2421.
- [6] W. Wadia and L. S. Balloomal, *Phys. Chem. Glasses*, **9**(1968), 115.
- [7] D. W. Mastson, S. K. Sharma and J. A. Philpotts, *J. Non-Cryst. Solids*, **58**(1983), 323.
- [8] W. Konijnendijk, *Philips Research Reports, Supp.*, (1975), 1.
- [9] 金宜芬、陈祥生, 硅酸盐学报, **12**(1984), 186.
- [10] A. S. Tenny and J. Wong, *J. Chem. Phys.*, **56**(1972), 5516.
- [11] N. Shibata, M. Horiguchi and T. Edahiro, *J. Non-Cryst. Solids*, **45**(1981), 115.

A STUDY OF RAMAN SPECTRA OF GLASSES IN THE $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ SYSTEM

JIN YI-FEN JI YUN-SONG CHEN XIANG-SHENG

HUO GENG-QUAN HUANG XI-HUAI

(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

ABSTRACT

In the $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses with $\text{Li}_2\text{O} \geq 30 \text{ mol } \%$, substitution of Li_2O for B_2O_3 or SiO_2 leads to increase the amount of borate and silicate groups with non-bridging oxygen in glass network; while substitution of B_2O_3 for SiO_2 leads to increase the amount of borate groups with or without non-bridging oxygen and silicate groups with non-bridging oxygen.