第 36 卷 第 7 期　　物 理 学 报　　Vol. 36, No. 7
1987 年 7 月　　ACTA PHYSICA SINICA　　July, 1987

$Na_2O-Al_2O_3-P_2O_5$ 系统玻璃中的 $[Al-O-P]^-$ 基团

金宜芬　陈祥生　黄熙怀
(中国科学院上海硅酸盐研究所)

1986 年 8 月 8 日收到

提　　要

本文报道 $Na_2O-Al_2O_3-P_2O_5$ 系统玻璃中 $[Al-O-P]^-$ 基团的 Raman 谱. 我们把高频峰有规律地移向低波数归结为由 $[Al-O-P]^-$ 基团构成的玻璃网络聚合度下降造成.

一、引　　言

文献 [1] 报道了 $AlPO_4$ 晶体具有类似石英的结构，其中 Al^{3+} 和 P^{5+} 离子的名义有效电荷都是 +4，而不是 +3 和 +5. 意即该晶体由 AlO_4 四面体和 PO_4 四面体间隔排列而成的三维骨架构成. 由于 Al 原子和 P 原子对 Si 原子的不等价替代，造成 $AlPO_4$ 单胞的 c 轴比石英的相应轴长一倍，所以它的 Raman 特征频率除与石英有对应关系外，还有一些特有的值. Watanabe 等人[2]则报道了 $NaPO_3$ 玻璃与 Al_2O_3 的混合物经加热，在 P_2O_5/Al_2O_3 比较低的玻璃态产物中会发生 P═O 双键键力的转移，结果产生 Al⋯O⋯P 连结. 换言之，以上晶体和玻璃态中的 Al^{3+} 和 P^{5+} 离子由于电荷的特殊分布，不仅使两者的四配位都得到满足，而且 P═O 中的双键是打开的. 我们在 $Na_2O-Al_2O_3-P_2O_5$ 三元玻璃 Raman 谱研究中曾发现，当玻璃组成的 $Al_2O_3/P_2O_5 \geqslant 0.63$ 时，不论 Na_2O/P_2O_5 比的大小，玻璃结构都主要由 $AlPO_4$ 网络构成. 同时强调了当 $Na_2O/Al_2O_3 > 1$ 时，这种 $AlPO_4$ 基团可能以 $[Al-O-P]^-$ 方式存在[3]. 它同样满足 Al^{3+} 和 P^{5+} 离子同时处四配位. 但是 AlO_4 单元的电中性由 Na^+ 离子来补偿. 这使 P═O 双键有保持的可能. 本文以 Raman 谱辅以 X 射线荧光数据，进一步证实 $[Al—O—P]^-$ 基团在该三元玻璃中普遍存在，并将谱图规律性的变化与玻璃网络聚合度联系起来，从而为这一基团指出主 Raman 峰的大致位置.

二、实　　验

玻璃的设计组成、Al_2O_3/P_2O_5 比，Na_2O/Al_2O_3 比和 AlO_6% 列于表 1. 玻璃样品的制备和 Raman 谱测试条件见文献 [3].

Al 的化学位移值 AlK_β 用日本岛津 VF 320 X 射线荧光光谱仪测定. 参照物质是经 X 射线衍射检验无其它化合物的 $AlPO_4$ 粉末 (Al 全部呈四配位)，经 Raman 谱测定，Al^{3+} 离子几乎全部处六配位的 $Al(PO_3)_3$ 玻璃，以及以一定配比得到的二者的混合物. 利用

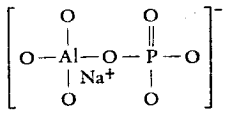
表 1

编号	组成 (mol%)			Al_2O_3/P_2O_5	Na_2O/Al_2O_3	AlO_6%
	Na_2O	Al_2O_3	P_2O_5			
1a	25.7	34.3	40.0	0.86	0.75	
1b	30.0	30.0	40.0	0.75	1.00	
1c	34.3	25.7	40.0	0.63	1.33	
2a	32.5	32.5	35.0	0.93	1.00	
2b	37.1	27.9	35.0	0.80	1.33	
2c	43.3	21.7	35.0	0.62	2.00	
2d	45.0	20.0	35.0	0.57	2.25	0
3a	35.0	35.0	30.0	1.17	1.00	0
3b	40.0	30.0	30.0	1.00	1.33	
3c	42.0	28.0	30.0	0.93	1.50	
3d	45.0	25.0	30.0	0.83	1.80	0
3e	46.7	23.3	30.0	0.78	2.00	

AlK_β 峰轮廓的非对称性，由化学位移值计算 AlO_6 在玻璃中的丰度 (AlO_6%). 基于所研究玻璃 Raman 谱的谱形相似，反映了结构的类同，故只是代表性地作了 Al 的化学位移的测定.

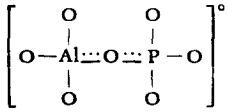
三、结果和讨论

图 1 至图 3 列出 P_2O_5 分别保持 40, 35 和 30 mol%，提高 Na_2O/Al_2O_3 比时，Na_2O-Al_2O_3-P_2O_5 三元玻璃的 Raman 谱. 乍一看来，它们都由位于 290, 480, 590, 700, 1040 和 1200 cm^{-1} 附近的 Raman 峰构成. 然而，除 700 cm^{-1} 峰或许可与玻璃中残存的 P—O—P 振动相联系外(因为绝大部分组成中的 $Al_2O_3/P_2O_5 < 1$, P_2O_5 过剩)，其余都不能从该系统玻璃中可能出现的基团的振动中找到归属[3]. 比较这些 Raman 谱，最明显的是 1040 cm^{-1} 附近的高频峰随组成中 Na_2O/Al_2O_3 比增加，规律性地向低波数方向移动. 从测得的 X 射线荧光数据推断，玻璃中的 Al^{3+} 离子基本上都处四配位. 已知 AlO_4 四面体的主 Raman 峰位于 760 cm^{-1} 左右[4]. 由 P=O 双键打开满足 Al^{3+} 离子四配位的 $AlPO_4$ 晶体的对称振动，则分别位于 1112, 456 和 216 cm^{-1} 等处[1]. 这些都与我们的实验结果不符，故不能把所得的谱图归结为由以上两种基团的振动造成. 在 Na_2O-Al_2O_3-P_2O_5 三元玻璃 Raman谱的研究中，我们曾建议，当玻璃组成的 $Al_2O_3/P_2O_5 \geqslant 0.63$ 和 $Na_2O/Al_2O_3 > 1$ 时，玻璃的结构网络主要由 $[Al\text{-}O\text{-}P]^-$ 基团组成(其重复的结构单元可用



来示意). 它与 Al^{3+} 离子的有效电荷接近 +4，以 [Al⋯O⋯P] 方式连结的 [Al—O—

P] 基团(建议用 [Al—O—P]° 来表示. 其重复的结构单元可用



来示意)不同，在同样以 PO_4 和 AlO_4 单元间隔排列构成的 [Al—O—P]⁻ 基团中，AlO_4 单元的电中性由 Na^+ 离子来补偿. 于是 PO_4 单元中的 P=O 双键有可能得到保持，其 Raman 谱与 $AlPO_4$ 晶体的 Raman 谱因此而有不同. 主峰位于 1040 cm^{-1} 附近是这种基团出现的征兆. 本工作列出的 Raman 谱进一步表明，这种结构基团不仅普遍存在于高 Al_2O_3/P_2O_5 和 Na_2O/Al_2O_3 比的玻璃中，而且高频峰还会随 Na_2O/Al_2O_3 比增大移向低波数. Raman 峰的位移无疑是玻璃结构变化的反映. 众所周知，当在石英玻璃中引入碱金属或碱土金属氧化物时，则随引入量增加，玻璃结构将由三维骨架状，通过层状、链状变为孤岛状，非桥氧数逐渐增加. 它们的高频 Raman 峰位按下列次序递减: 1200⟶1100⟶950⟶920⟶870 cm^{-1}[5]. 在磷酸盐玻璃中有类似情况，即随结构由层状、链状向孤岛状变化时，高频 Raman 峰逐渐由 1390 cm^{-1} 移到 960 cm^{-1}[6]. 我们认为这一过程也发生在钠铝磷酸盐玻璃中. 如将过量的 Na_2O 引入由 [Al—O—P]⁻ 基团构成的玻

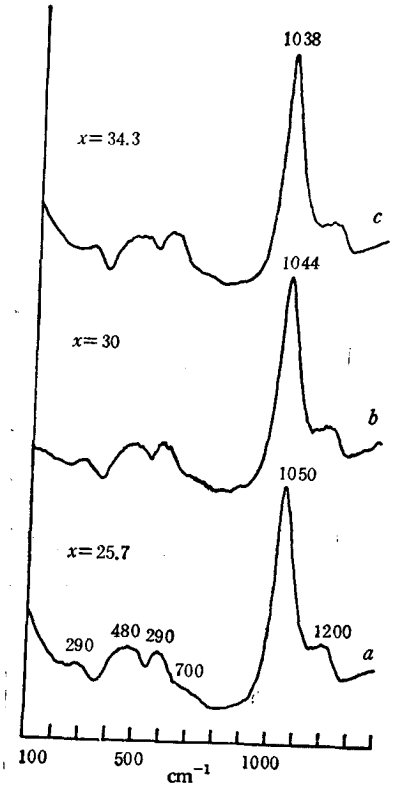


图 1

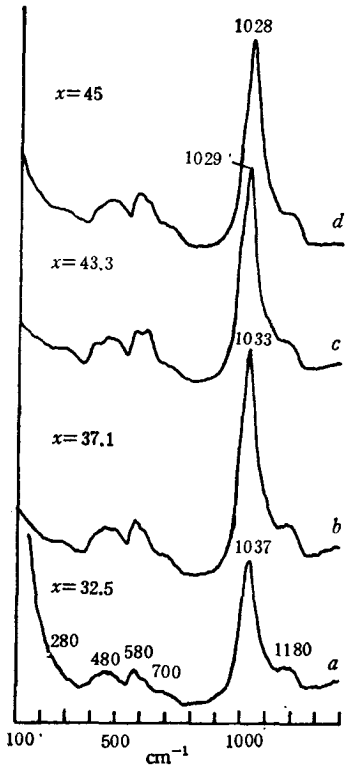


图 2

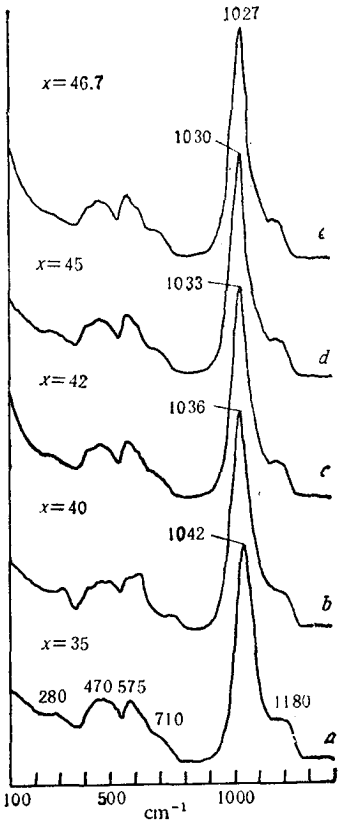
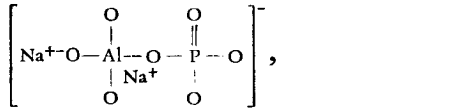


图 3

璃网络，也会引起网络的解聚．也就是说，$[Al—O—P]^-$ 只是笼统地表示 AlO_4 单元中的负电由 Na^+ 离子来平衡．随着 $Na_2O/Al_2O_3 > 1$，单位键强度比 P—O 小的Al—O 键可能断裂，从而出现非桥氧，这时结构的重复单元变成



甚至出现更多的非桥氧．因为本文所研究的玻璃组成中的 Na^+ 离子主要用于平衡 AlO_4 单元的负电，用于引起网络解聚的 Na^+ 离子只是很少一部分，高钠高铝的成分又不形成玻璃，故而造成随 Na_2O/Al_2O_3 比增加，高频 Raman 峰有位移，但位移量又不大的结果．

四、结　　论

在 Na_2O-Al_2O_3-P_2O_5 三元玻璃中，当 $Al_2O_3/P_2O_5 \geqslant 0.63$ 时，都出现 $[Al—O—P]^-$ 基团，而与 Na_2O/P_2O_5 比无关．如果 $Na_2O/Al_2O_3 \geqslant 2$，形成 $[Al—O—P]^-$ 基团的 Al_2O_3/P_2O_5 比还将降低．它的主 Raman 峰位于 1040 cm^{-1} 左右．该峰的位置随玻璃网络聚合度降低而移向低波数方向．

参加本工作的还有江德华、卞蓓亚和吉昂．

参　考　文　献

[1] J. F. Scott, *Phys. Rev.*, **B4**(1971), 1360.
[2] M. Watanabe, S. Sato and H. Saito, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **48**(1975), 893.
[3] Jin Yifen, Jiang Dehua, Chen Xiangsheng *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, **80**(1986), 147; 金宜芬等，光学学报，**4**(1984), 842.
[4] N. Iwamoto, Y. Tsunawaki, T. Hattori *et al.*, *Phys. Chem. Glasses*, **19**(1978), 141.
[5] D. Virgo, B. O. Mysen and I. Kushiro, *Science*, **208**(1980), 1371.
[6] M. Villa, G. Chiodelli and M. Scagliotti, *Solid State Ionics*, **18—19** (Part. 1) (1986), 382.

$[Al\text{-}O\text{-}P]^-$ GROUPS IN Na_2O-Al_2O_3-P_2O_5 GLASSES

JIN YI-FEN　CHEN XIANG-SHENG　HUANG XI-HUAI
(*Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

In this paper, we present the Raman spectra of $[Al\text{-}O\text{-}P]^-$ groups in Na_2O-Al_2O_3-P_2O_5 glasses. We attribut the regular shift of high frequency peak in the Raman spectra to the decrease in the glass network polymerization.