

# 铌硼酸盐玻璃熔体的高温红外光谱

杨全祖 王中才 王世焯

**摘要:** 本文首次采用高温红外光谱及DSC—7 差热分析技术研究了 $Nb_2O_5-B_2O_3-K_2O$ 系统玻璃熔体结构, 并建立了该系统玻璃和高温熔体结构模型。

**关键词:** 高温红外光谱; 玻璃熔体结构; 铌硼酸盐玻璃。

## 一、引 言

应用红外技术研究固体的晶格振动、分子振动及结构振动, 是一个行之有效的办法。近些年来, 应用红外光谱技术研究非晶态结构极为广泛。但由于高温熔体状态下的红外光谱研究测试困难, 迄今为止, 这方面的研究报导很少。以前多用淬火的方法进行外推来研究熔体结构, 由于红外吸收同振动模式有关, 所以不能反应其真实的结构状态。本工作主要应用高温红外光谱直接研究  $Nb_2O_5-B_2O_3-K_2O$  系统玻璃的熔体结构。

## 二、实 验

我们选定 $Nb_2O_5-B_2O_3-K_2O$ 系统玻璃形成区中的七个点进行了实验, 成分如表 1。

表 1

成分	点	GMS-1	GMS-2	GMS-3	GMS-4	GMS-5	GMS-6	GMS-7
$K_2O$	含量% mol	20	25	31	32.5	35	40	36
$B_2O_3$		80	70	61	55	45	40	41
$Nb_2O_5$		0	5	8	12.5	20	20	23

按上述组成的每次配料量为 150g 玻璃。原料选用化学纯原料, 熔化玻璃采用铂坩埚, 熔化温度为 $1150^{\circ}C \sim 1200^{\circ}C$ 。玻璃搅拌均匀后, 浇注成方块状, 随即送入退火炉退火。

本实验采用的红外光谱仪为 PE580 型, 其附件采用大连化学物理研究所研制的高温热台。由于我们首先进行了双光束补偿和单光束对比实验, 证明高温辐射对其结果影响很小。所以应用单光束方法进行实验。工作中, 我们以KBr作为载体, 熔化温度为 $725^{\circ}C$  (在 $720^{\circ}C$ 以下的温度没有吸收峰), 结果如图 1。

实验升温速度是用程序控制的。根据 DSC—7 差热分析结果, 确定了红外光谱的温度点, 如图 2。

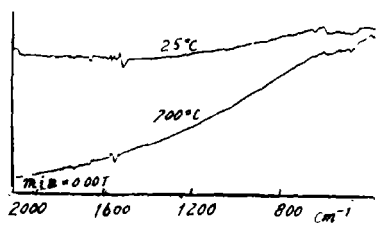


图1 KBr的高温红外光谱

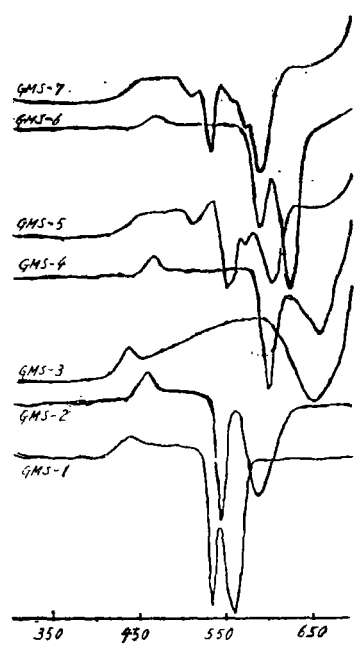


图2 DSC-7 差热分析

### 三、结果及讨论

实验结果如图 (3—10):

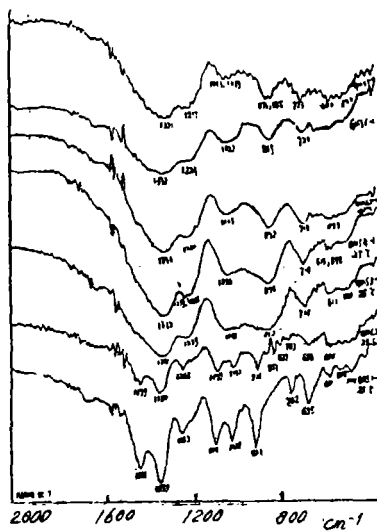


图3 GMS系列常温红外光谱

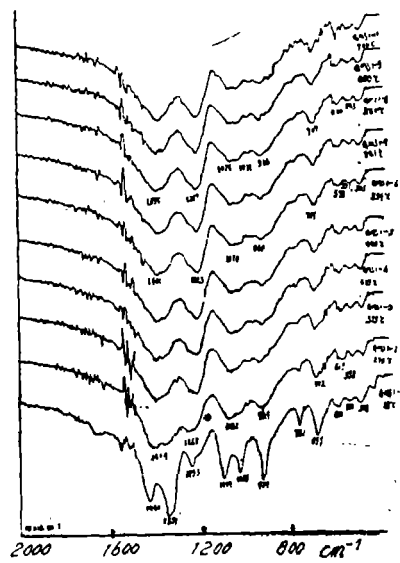


图4 GMS-1高温红外光谱

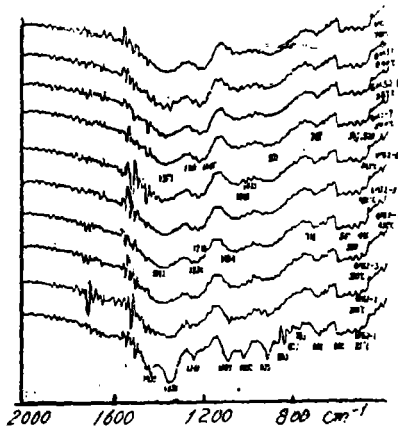


图5 GMS-2 高温红外光谱

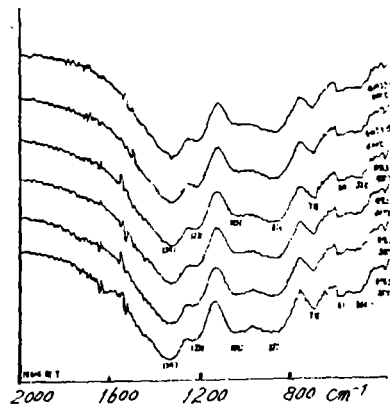


图6 GMS-3 高温红外光谱

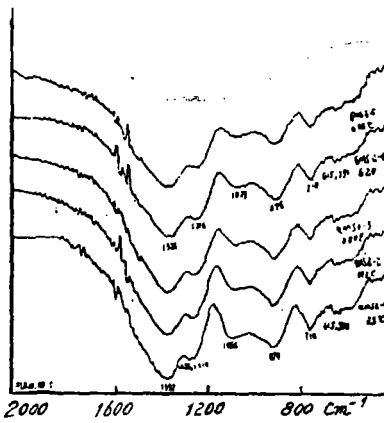


图7 GMS-4 高温红外光谱

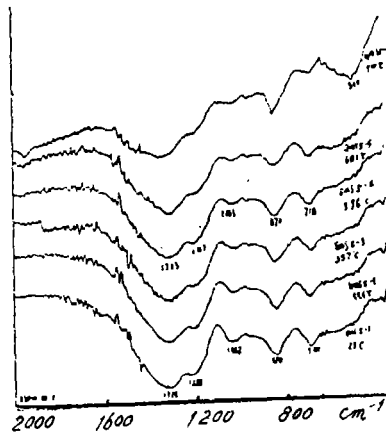


图8 GMS-5 高温红外光谱

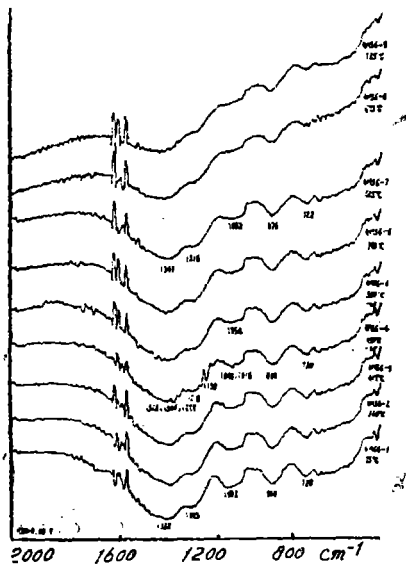


图9 GMS-6 高温红外光谱

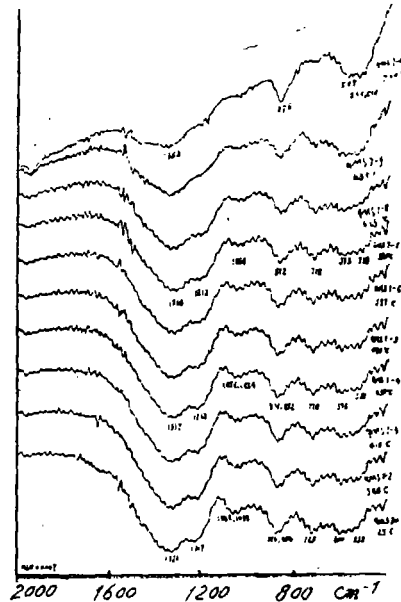


图10 GMS-7 高温红外光谱

图3的GMS—1样品是硼玻璃。根据W.L.Konijnendijk<sup>[1]</sup>和P.J.Brad<sup>[2]</sup>等人的研究结果,在此玻璃中可能存在如图11的以下几种结构:

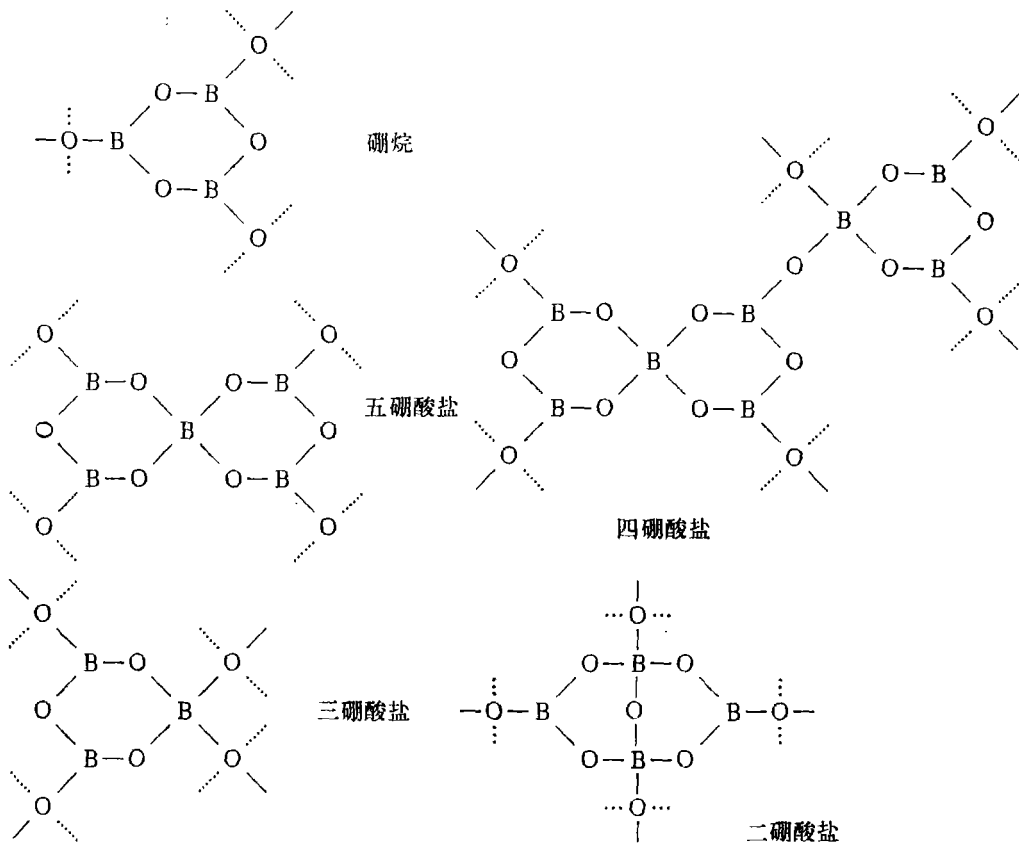
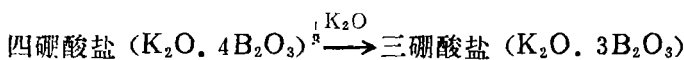
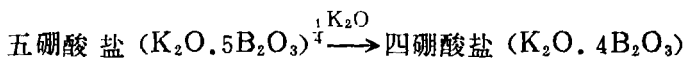


图 11

硼烷属于 $D_{3h}$ 群,根据计算可知具有红外活性和喇曼活性;五硼酸盐结构集团和三硼酸盐结构集团都是 $C_{2v}$ 群,从计算得知五硼酸盐结构集团有17个红外激活模,而三硼酸盐有21个红外激活模,  $[BO_4]$ 属于 $T_d$ 群,有两个红外激活模和四个喇曼激活模,根据J.Krogh—Moe<sup>[3]</sup>研究结果,在 $1440\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 $[BO_3]$ 特征振动吸收。当加入 $Nb_2O_5$ 时,  $[BO_3]$ 集团逐步被 $[NbO_4]$ 和 $[NbO_5]$ 所取代,吸收峰的强度逐渐下降,最后消失。在 $1359\text{cm}^{-1}$ 的特征振动吸收峰是四硼酸盐的 $B^{\text{III}}-O-B^{\text{IV}}$ 伸缩振动。由于吸收强度很强,说明玻璃中该集团占主导地位。在 $1253\text{cm}^{-1}$ 的特征振动吸收峰是五硼酸盐集团和三硼酸盐集团中的 $B^{\text{III}}-O-B^{\text{III}}$ 振动。J.Krogh—Moe研究 $B_2O_3$ 玻璃红外光谱的结果表明,当逐渐加入 $K_2O$ 时,在 $1257\text{cm}^{-1}$ 的吸收振动逐渐减弱,而在 $1359\text{cm}^{-1}$ 的振动吸收加强,这是由以五硼酸盐占主导地位向四硼酸盐转化的结果,变化过程如下:



在 $1230\text{cm}^{-1}$ 处弱的吸收峰是 $[BO_4]$ 振动吸收,在 $1025\text{cm}^{-1}$ 处为四硼酸盐环伸缩振动吸收,在 $1104\text{cm}^{-1}$ 处为五硼酸盐环伸缩振动吸收,其振动方式如图12。

\*  $B^{\text{III}}-[BO_3]$ ;  $B^{\text{IV}}-[BO_4]$

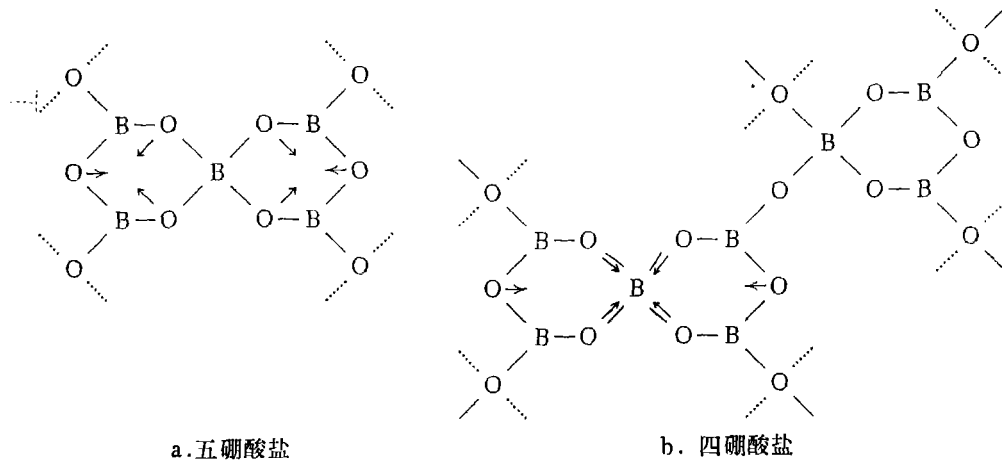


图 12

在  $924\text{cm}^{-1}$  的振动吸收峰是三硼酸盐和二硼酸盐的特征振动吸收，振动模式是环的伸缩振动。在  $782\text{cm}^{-1}$  的特征振动是三硼酸盐结构集团桥氧的振动吸收。在  $695\text{cm}^{-1}$  和  $600\text{cm}^{-1}$  处的特征吸收峰分别是硼烷中的  $[\text{BO}_3]$  和体系中  $[\text{BO}_4]$  的振动吸收。

我们在不同温度下，测得了GMS-1玻璃高温红外光谱如图4，当加热到  $274^\circ\text{C}$  时，标志  $\text{B}^{\text{III}}-\text{O}-\text{B}^{\text{IV}}$  振动吸收的  $1359\text{cm}^{-1}$ ,  $1253\text{cm}^{-1}$  及  $782\text{cm}^{-1}$  的吸收峰变得弥散，吸收减弱，代表  $[\text{BO}_3]$  的特征振动吸收峰 ( $1440\text{cm}^{-1}$ ) 虽然也变得弥散，但强度仍然很强。五、四、二和三硼酸盐结构环伸缩振动吸收峰 ( $1104\text{cm}^{-1}$ ,  $1028\text{cm}^{-1}$ ,  $924\text{cm}^{-1}$ ) 变得弥散减弱。在  $695\text{cm}^{-1}$  的  $[\text{BO}_3]$  特征峰也变得弥散。这是由于在热场作用下，结构中  $\text{B}^{\text{III}}-\text{O}-\text{B}^{\text{IV}}$  部分键断开引起了一系列变化。也表明了这种结构的稳定性是比较差的。当温度升高到转变点以上的  $490^\circ\text{C}$  时，从图中谱线可以看出，代表四、五、三和二硼酸盐的  $\text{B}^{\text{III}}-\text{O}-\text{B}^{\text{IV}}$  特征吸收峰 ( $1359\text{cm}^{-1}$ ,  $1253\text{cm}^{-1}$ ,  $782\text{cm}^{-1}$ ) 变得很弱，都以肩峰形式存在。几个环的振动吸收变得弥散，吸收都在  $1100\text{cm}^{-1} \sim 924\text{cm}^{-1}$  波数之间，即价带和导带变宽，吸收峰仍然很强，证明了这种环结构比较坚固，有可能形成大  $\pi$  键。使结构中  $\text{B}^{\text{III}}-\text{O}-\text{B}^{\text{IV}}$  之间的化学键断开或发生电子云变形，而使  $\text{B}^{\text{III}}-\text{O}-\text{B}^{\text{IV}}$  吸收强度降低或峰位发生移动。位于  $1440\text{cm}^{-1}$  的  $[\text{BO}_3]$  特征振动吸收峰强度变化是很小的，这是  $[\text{BO}_3]$  结构集团数量变化很小的结果。在  $1220\text{cm}^{-1}$  处  $[\text{BO}_4]$  特征振动吸收峰变化比较突出，当温度继续升高到  $700^\circ\text{C}$  时，各峰的强度和位置均相对稳定，但是在  $400\text{cm}^{-1} \sim 540\text{cm}^{-1}$  之间出现了小的尖峰，这是由于析出了晶体。根据差热分析结果已知，在  $534^\circ\text{C}$  和  $560^\circ\text{C}$  就有晶体出现，但由于晶体含量很少，在红外光谱中没有反应出来。在  $924\text{cm}^{-1} \sim 540\text{cm}^{-1}$  之间的小尖峰是明显的，说明析出的晶体是  $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$  和  $\text{KB}_3\text{O}_5$ ，这与  $x$  射线的物相鉴别结果一致。

当向GMS-1样品中加入  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  时，红外光谱随着  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  含量增加的变化如图3。在GMS-2样品中，位于  $1440\text{cm}^{-1}$  处的  $[\text{BO}_3]$  特征吸收峰明显减弱，这是  $[\text{BO}_3]$  集团被  $[\text{NbO}_4]$  和  $[\text{NbO}_6]$  集团所取代的结果。与此同时，代表四、五、三和二硼酸盐的  $\text{B}^{\text{III}}-\text{O}-\text{B}^{\text{IV}}$  特征吸收峰 ( $1359\text{cm}^{-1}$ ,  $1253\text{cm}^{-1}$ ,  $782\text{cm}^{-1}$ ) 吸收强度也明显减弱，在  $1332\text{cm}^{-1}$  处有新峰出现的迹象。这是  $\text{B}^{\text{III}}-\text{O}-\text{B}^{\text{IV}}$  化学键在 Nb 的电场作用下发生了断裂，形成了新的  $\text{Nb}-\text{O}-\text{B}^{\text{IV}}$  化学键，因而表征了五、四、三和二硼酸盐的环结构振动吸收峰 ( $1104\text{cm}^{-1}$ ,  $1028\text{cm}^{-1}$ ,  $924\text{cm}^{-1}$ ) 的强度降低和弥散。同时  $[\text{NbO}_4]$  和  $[\text{NbO}_6]$  进入了环结构。因而  $695\text{cm}^{-1}$  的  $[\text{BO}_3]$  吸收峰强度降低。位于  $890\text{cm}^{-1}$ ,  $853\text{cm}^{-1}$ ,  $720\text{cm}^{-1}$  处呈现的新峰，分别

是 $[\text{NbO}_4]$ 和 $[\text{NbO}_6]$ 的特征吸收峰。由于孤立的 $[\text{NbO}_6]$ 属于 $O_h$ 群,根据计算已知有3个 $T_u$ 红外激活模,不具有喇曼活性,从 $\text{MgNb}_2\text{O}_6$ 晶体的喇曼光谱<sup>[4]</sup>中已知在 $870\text{cm}^{-1}$ 处不存在散射峰,但形成玻璃时,在 $870\text{cm}^{-1}$ 出现明显散射峰。根据 D. C. Douglass 和 G. E. Peterson<sup>[5]</sup>等人的核磁共振研究,已知在晶体中 Nb 是以 $[\text{NbO}_6]$ 存在的,所以我们认为此吸收峰不是 $[\text{NbO}_6]$ 八面体中的 Nb—O 键振动吸收,而是 $[\text{NbO}_4]$ 四面体的 Nb—O 键振动吸收。因为 $[\text{NbO}_4]$ 四面体是 $T_d$ 群,具有二个红外激活模和四个喇曼激活模,对 GMS—5 玻璃作的高温喇曼谱中,发现 $870\text{cm}^{-1}$ 的散射峰在高温状态下消失,说明这不是 $[\text{NbO}_6]$ 的散射峰。在 $720\text{cm}^{-1}$ 的振动吸收是 $[\text{NbO}_6]$ 八面体的振动吸收,而在喇曼光谱中没出现。在 $[\text{NbO}_4]$ 四面体中存在 Nb=O 双键,从红外光谱的分析已知,位于 $1330\text{cm}^{-1}$ 的红外特征振动吸收也是 Nb=O 特征振动,基本与 Nb—O—B<sup>IV</sup> 键的伸缩振动吸收处于同一位置。

从 GMS—3 的红外光谱中可以看出,  $1440\text{cm}^{-1}$  处的 $[\text{BO}_3]$ 特征振动吸收峰基本上作为肩峰出现,说明 $[\text{BO}_3]$ 含量下降很多。同时代表四、五、三和二硼酸盐的 B<sup>IV</sup>—O—B<sup>IV</sup> 特征吸收峰 ( $1359\text{cm}^{-1}$ ,  $1253\text{cm}^{-1}$ ,  $782\text{cm}^{-1}$ ) 基本消失或作为肩峰存在。红外光谱中代表 Nb—O—B<sup>IV</sup> 和 Nb=O 键的特征吸收峰 ( $1330\text{cm}^{-1}$ ) 强度是很大的。同时也含有少量 $[\text{BO}_3]$ 的贡献,使其峰位是 $1341\text{cm}^{-1}$ 。实验结果还表明,位于 $1104\text{cm}^{-1}$ ,  $1028\text{cm}^{-1}$ ,  $924\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰变得弥散,并与出现的新峰 ( $870\text{cm}^{-1}$ ) 连在一起,形成一个范围在 $1100\text{cm}^{-1} \sim 800\text{cm}^{-1}$ 的吸收带,峰的中心位置为 $1056\text{cm}^{-1}$ 。这是由于 $[\text{NbO}_6]$ 和 $[\text{NbO}_4]$ 代替 $[\text{BO}_3]$ 进入了环结构网络,使几种不同的结构变成了一系列相似结构。

当 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 的含量增加到12.5%时 (GMS 4—1),谱图中 $[\text{BO}_3]$ 三角体在 $1440\text{cm}^{-1}$ 的特征吸收峰变得很弱,这个峰位移至 $1332\text{cm}^{-1}$ ,恰好与 Nb—O—B<sup>IV</sup> 和 Nb=O 键振动吸收重叠,同时代表 B<sup>IV</sup>—O—B<sup>IV</sup> 键的几个振动吸收峰基本消失。在 $1056\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰变成了一个明显的馒头形吸收峰,这说明了儿种结构环基本转化为一种相似的结构环。位于 $874\text{cm}^{-1}$ 的 $[\text{NbO}_4]$ 吸收峰变得明显,强度较高。位于 $718\text{cm}^{-1}$ 的 $[\text{NbO}_6]$ 吸收强度增强,位于 $695\text{cm}^{-1}$ 的 $[\text{BO}_3]$ 三面体吸收峰消失,而位于 $600\text{cm}^{-1}$ 的 $[\text{BO}_4]$ 四面体吸收强度变化不大。在全部实验样品中, GMS3—1 和 GMS2—1 是过渡状态。

当加入 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 的含量增加到20%时 (GMS5—1), B<sup>IV</sup>—O—B<sup>IV</sup> 振动吸收峰全部消失,同时代表 $[\text{BO}_3]$ 的振动吸收峰也基本消失。位于 $872\text{cm}^{-1}$ 的 $[\text{NbO}_4]$ 特征吸收峰的强度比 $718\text{cm}^{-1}$ 的 $[\text{NbO}_6]$ 特征吸收峰的强度相对下降很多。当 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 的含量增加到23%时 (GMS7—1),红外光谱中可看出有许多小尖峰,这是熔制过程中没有完全成为玻璃,还有析晶的结果,这同时使得 $870\text{cm}^{-1}$ 的 $[\text{NbO}_4]$ 吸收峰强度比 $718\text{cm}^{-1}$ 的 $[\text{NbO}_6]$ 吸收峰强度又相对有所减弱。两峰的强度变化如下表:

表 2

样 品	GMS3—1	GMS4—1	GMS5—1	GMS6—1	GMS7—1
$I_{870} - I_{718}$	0.85	0.75	0.2	0.2	0
I	0.35	0.25	-0.3	-0.3	-0.5

其中  $I_{870}$  和  $I_{718}$  分别为 $[\text{NbO}_4]$ 和 $[\text{NbO}_6]$ 的吸收峰强度,  $I = I_{870} - I_{718} - \sigma$ ,  $\sigma$  为 KBr 背底影响,结果如图13。

以上较好的说明当  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  含量少时,  $[\text{NbO}_4]$  四面体占主导地位。在  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  含量 >

16mol%时,  $[\text{NbO}_4]$  向  $[\text{NbO}_6]$  转化, 并且  $[\text{NbO}_6]$  占主导地位。这与 N. M. Bobkova<sup>[6]</sup> 用红外光谱研究  $\text{P}_2\text{O}_5-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$  玻璃结果是相等的。

对样品 GMS-2 加热测得红外光谱如图 5。由于  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  含量只有 5% mol, 所以样品

中还较多地保存着 GMS-1 的结构。在热场作用下, 各环结构的振动吸收都变得弥散, 代表  $\text{B}^{\text{III}}-\text{O}-\text{B}^{\text{IV}}$  连接键的  $1359\text{cm}^{-1}$ ,  $1253\text{cm}^{-1}$  和  $782\text{cm}^{-1}$  的特征振动吸收峰逐渐消失。其他变化规律基本上与 GMS-1 样品变化相同。但在  $718\text{cm}^{-1}$  和  $870\text{cm}^{-1}$  附近出现的新振动吸收峰很稳定。这说明  $[\text{NbO}_6]$  和  $[\text{NbO}_4]$  在热场作用下其偶极跃迁矩阵元是比较稳定的。升温到  $560^\circ\text{C}$  时, 在  $1050\text{cm}^{-1}$  处的吸收有很多明显的小尖峰出现, 这是析出了晶相的结果。该晶体的结构和  $1054\text{cm}^{-1}$  振动吸收环结构相似, 其中部分  $[\text{BO}_3]$  被  $[\text{NbO}_4]$  或  $[\text{NbO}_6]$  所代替。在  $640^\circ\text{C}$  时,  $718\text{cm}^{-1}$  附近开始出现了明显小尖峰, 这种晶相结构与  $[\text{NbO}_6]$  基团相似。

当加  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  的含量达到 8% 时 (GMS-3), 如图 6, 由于网络中  $[\text{BO}_3]$  大部分被  $[\text{NbO}_4]$  或  $[\text{NbO}_6]$  所代替, 形成了  $\text{Nb}-\text{O}-\text{B}^{\text{IV}}$  结构, 此吸收峰在高温状态下, 其强度及曲线形状变化都很小。说明结构中  $\text{Nb}-\text{O}-\text{B}^{\text{IV}}$  结构是稳定的, 而取代  $[\text{BO}_3]$  进入环结构的  $[\text{NbO}_4]$  和  $[\text{NbO}_6]$  也比较稳定。当  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  含量增加到 20% 时 (GMS-5), 如图 8, 随着温度升高, 峰的强度和峰的形状基本不变。在  $700^\circ\text{C}$  以上时, 由于 KBr 在长波数吸收急剧增强, 引起相对短波数吸收减弱, 出现了曲线 GMS-6 的形状。当  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  的含量增加到 23% 时, 如图 10, 由于原样品中含有大量微晶, 所以红外谱中存在许多小尖峰, 在高温时微晶溶解, 但主峰都没有什么变化。

根据上面的实验结果, 指出了在  $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$  玻璃中, 存在着如图 11 的几种结构基团。其中  $\text{B}^{\text{III}}-\text{O}-\text{B}^{\text{IV}}$  的桥氧振动吸收峰在  $1357\text{cm}^{-1}$ ,  $1253\text{cm}^{-1}$  和  $782\text{cm}^{-1}$  处。我们认为  $[\text{BO}_4]$  的  $sp^3$  杂化缺电子轨道同氧的  $p$  电子轨道形成了一个缺电子的  $\sigma$  键, 使氧的  $p$  电子云偏向于  $\text{B}^{\text{IV}}$  一侧, 而  $[\text{BO}_3]$  是  $sp^2$  杂化, 当同氧的另一个  $p$  电子轨道成键时的电子云重叠密度降低, 实质上这两个  $\sigma$  键受  $\text{B}^{\text{III}}$  和  $\text{B}^{\text{IV}}$  电场作用而成非定域态, 也就是说形成了一个缺电子离域的大  $\sigma$  键。在热场作用下, 当处于环结构中的缺电子离域的大  $\sigma$  键转化为一个稳定的大混合  $\pi$  键, 而在红外光谱中表现为一个  $1104\text{cm}^{-1} \sim 900\text{cm}^{-1}$  的吸收带。连接各集团之间的缺电子离域的大  $\sigma$  键断开, 使得在溶剂结构中多以岛状结构和环状结构存在。

#### 四、结 论

1. 玻璃的高温红外光谱与常温红外光谱有明显区别。在硼玻璃中,  $\text{B}^{\text{III}}-\text{O}-\text{B}^{\text{IV}}$  之间的缺电子离域大  $\sigma$  键在高温状态下是极不稳定。特征峰在高温状态下消失。

2. 铌硼酸盐玻璃的高温红外光谱表明, 该玻璃的网络结构比较稳定。这是由于  $\text{Nb}-\text{O}-\text{B}^{\text{IV}}$  键形成的结构环比较坚固。形成的  $\text{Nb}-\text{O}-\text{B}^{\text{IV}}$  和  $\text{Nb}=\text{O}$  键特征振动吸收从常温到高温红外光谱都具有很强的稳定性。其特征峰位置都在  $1330\text{cm}^{-1}$  处。

3. 玻璃组成中引入  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  时,  $[\text{NbO}_4]$  和  $[\text{NbO}_6]$  可取代  $[\text{BO}_3]$  而进入网络结构。Nb 的电场使断开的  $\text{B}^{\text{III}}-\text{O}-\text{B}^{\text{IV}}$  形成  $\text{Nb}-\text{O}-\text{B}^{\text{IV}}$  结构。当  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  含量  $\geq 8\%$  时,  $\text{B}^{\text{III}}-\text{O}-\text{B}^{\text{IV}}$  的特征吸收峰基本消失。在该玻璃中  $[\text{NbO}_4]$  和  $[\text{NbO}_6]$  是共存的; 在  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  含量低时, 以  $[\text{NbO}_4]$  为主; 当  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  的含量  $\geq 16\%$  mol 时,  $[\text{NbO}_6]$  占主导地位。

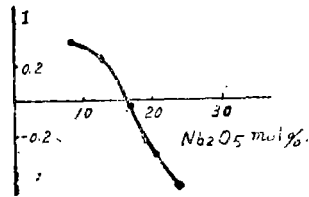


图 13

参 考 文 献

- [ 1 ] W.L.Konijnendijk, J.Non-Cryst.Solids, 18(1975)307.
- [ 2 ] P.J.Brad, J.Non-Cryst.Solids, 29 (1978)187.
- [ 3 ] J.Krogh-Moe, Phys.and Chem.Glass, 6 No.2(1965) 46.
- [ 4 ] K.Fukumi et al, J.Non-Cryst.Solids, 93(1987)190—202.
- [ 5 ] D.C.Douglass and G.E.Peterson, J. Amer. Ceram.Soc., 69(1)(1986)48-52.
- [ 6 ] N.M.Bobkova, J.Non-Cryst.Solids, 90(1987)612-617.

**High Temperature IR Spectra of Nioboborate Glass Melts**

Yang Quanzu Wang Zhongcai Wang Shizhuo

**Abstract**

This paper for the first time studied the structure of the Nioboborate glass melts in the  $Nb_2O_5$ - $B_2O_3$ - $K_2O$  system by high temperature IR spectra. The structure model of the glass melts and glass was established.

Key words, High temperature IR spectra, Structure of glass melts, Nioboborate glass