

铌硼酸盐玻璃熔融态的高温振动光谱

杨全祖 王中才 王世焯

摘要: 本文首次采用高温 Raman 光谱和高温红外光谱研究了铌硼酸盐玻璃熔融态的结构。在硼玻璃中, 化学键 $B^{\text{III}}-O-B^{\text{IV}}$ 是极不稳定的。当热场作用时, 处于环结构中的 $B^{\text{III}}-O-B^{\text{IV}}$ 键将转化为一个较稳定的大混合 π 键, 而连接各集团之间的 $B^{\text{III}}-O-B^{\text{IV}}$ 的化学键断开。当引入 Nb_2O_5 时, 则集团 $[NbO_6]$ 和 $[NbO_4]$ 取代 $[BO_3]$ 进入网络, 在高温状态下 $[NbO_4]$ 结构的电子云变形, 使位于 870cm^{-1} 的 Raman 张量元为零, 但骨架没有塌落, 同时 $[NbO_6]$ 失去了 O_1 群的对称性, 出现了新的散射峰, (化学键没有断裂)。本工作建立了铌硼酸盐玻璃熔融态的结构模型。

一、引 言

在高温状态下进行 Raman 光谱和 IR 光谱的研究, 其测试方法极为困难, 迄今为止, 这方面的工作开展的很少, 因此限制了对玻璃熔融态结构和常温结构模型的建立。尤其对铌硼酸盐玻璃熔融的高温结构研究尚未见报导。本实验是直接高温状态下研究了 $Nb_2O_5-B_2O_3-K_2O$ 系统玻璃熔融态结构, 并确定了其结构模型。

二、实 验

本工作选定 $Nb_2O_5-B_2O_3-K_2O$ 系统玻璃形成区中的五个点进行了实验, 成份如表 1

点 成份	GMS-1	GMS-2	GMS-3	GMS-4	GMS-5
K_2O	20	25	31	32.5	35
B_2O_3	80	75	61	55	45
Nb_2O_5	0	5	8	12.5	20

按上述组成的每次配料量为 150 g, 玻璃原料用化学纯级。熔化玻璃采用铂坩锅, 熔炼温度为 $1150^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$, 玻璃搅拌均化后浇注成方块状; 随即送入退火炉退火。

本实验的高温 Raman 光谱采用 DILOR-Z₂₄ Raman 光谱仪, 高温热台使用一桶式电炉, 将试样放在石英玻璃管中进行测试, 如图 1。

* $B^{\text{III}} \rightarrow [BO_3], B^{\text{IV}} \rightarrow [BO_4]$ 。

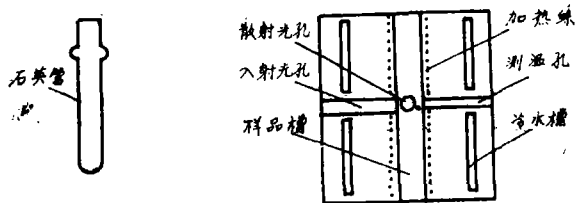


图1 高温Raman热台

实验条件如下:

EXCIT. LINE(nm) 514.53	SPECT. SLIT WIDTH(cm^{-1}) 4.7
LASER POW.(mW) 500	CM-1 BY STEP 2
SPECTRUM FROM 100	SCANNING SPEED(cm^{-1}/nm) 250
TO(cm^{-1}) 1400	TIME CONSTANT(s) 1
SLIT WIDTH(μm) 500	NUMBER OF SCANS 2

本实验的高温IR光谱是采用PE580型红外光谱仪进行测定。高温热台是大连物理化学研究所研制的。工作中我们以KBr为载体，其熔化温度为725℃，由于在725℃以下没有吸收峰，所以KBr对实验结果没有影响(如图2)，KBr同样品的比例为150:1。

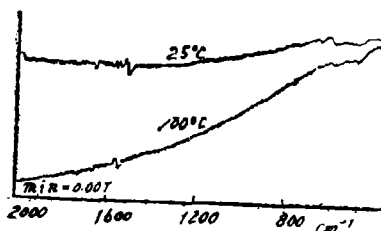


图2 KBr的高温红外光谱

我们根据DSC—7差热分析结果确定各组成玻璃转变点 T_g 和软化点 T_f

三、实验结果及讨论

DSC—7差热分析结果如表2所示

表2

样 品	GMS—1	GMS—2	GMS—3	GMS—4	GMS—5
$T_g, ^\circ\text{C}$	413	431	437	443	446
$T_f, ^\circ\text{C}$	422	438	448	450	459

高温 Raman 实验结果如图3所示。

高温 IR 实验结果如图4所示。

根据W. L. Konijnendijk^[1]和P. J. Brad^[2]等人的研究，在硼玻璃中存在硼烷，五硼酸盐，四硼酸盐，三硼酸盐和二硼酸盐等集团。我们由计算结果得知，硼烷属于 D_{3h} 群，具有红外活性和拉曼活性；五硼酸盐结构集团和三硼酸盐结构集团都是 C_{2v} 群，五硼酸盐结构集团有17个红外激活模，而三硼酸盐结构集团有21个红外激活模，并且都具有Raman活性； $[\text{BO}_2]$ 属于 T_d 群有两个红外激活模和四个Raman激活模。在GMS—1样品的Raman光谱中，散射峰 773cm^{-1} ， 940cm^{-1} ， 480cm^{-1} 分别对应于三硼酸盐，二硼酸盐的结构振动

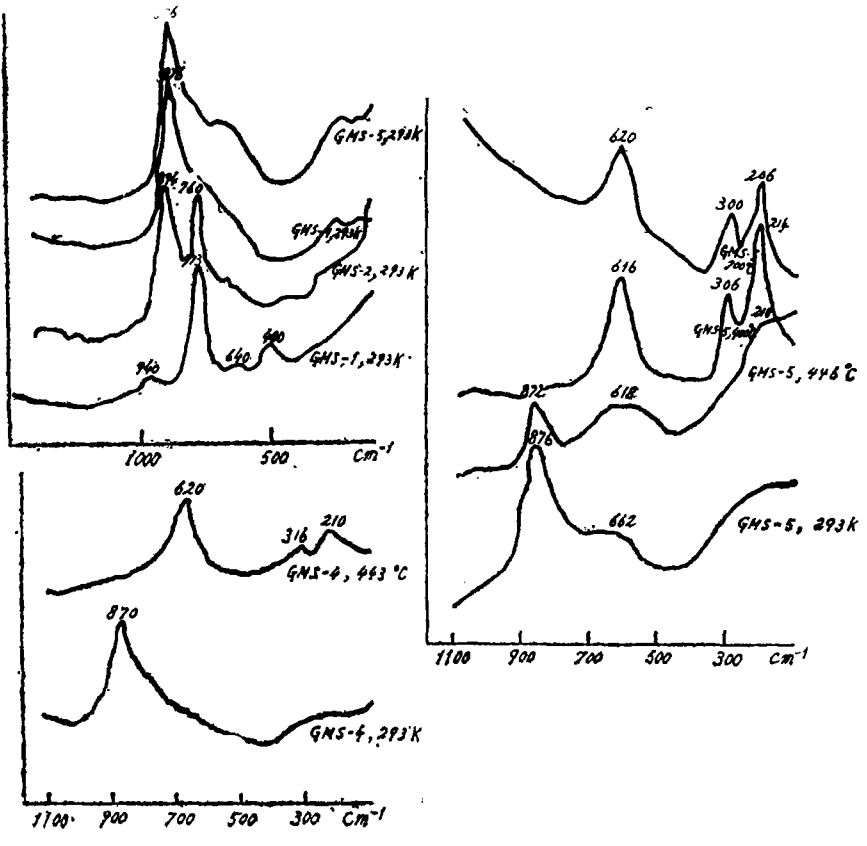
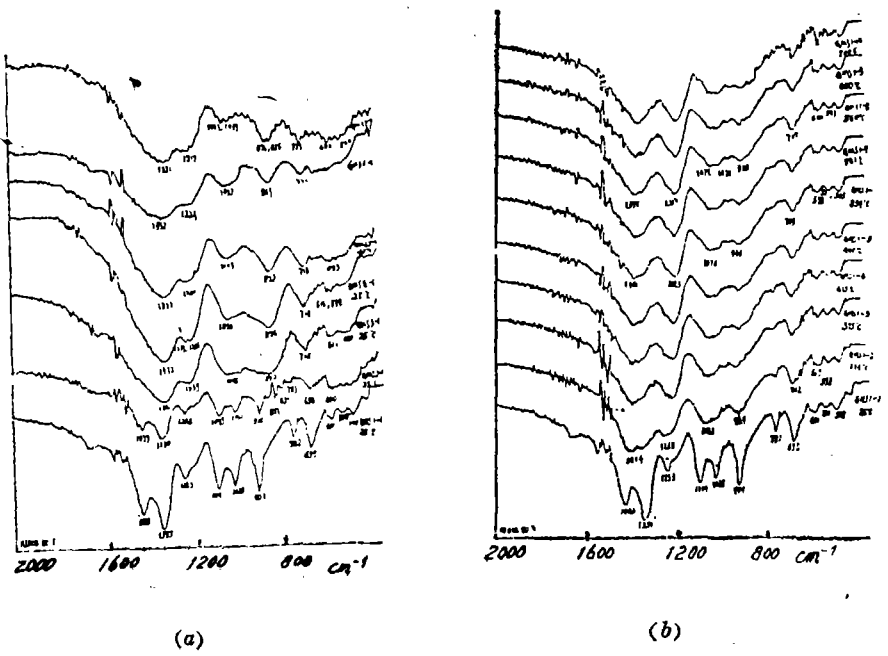


图3 (左上) GMS 系列常温 Raman 光谱
 (左下) GMS-4 高温 Raman 光谱
 (右) GMS-5 高温 Raman 光谱



(a)

(b)

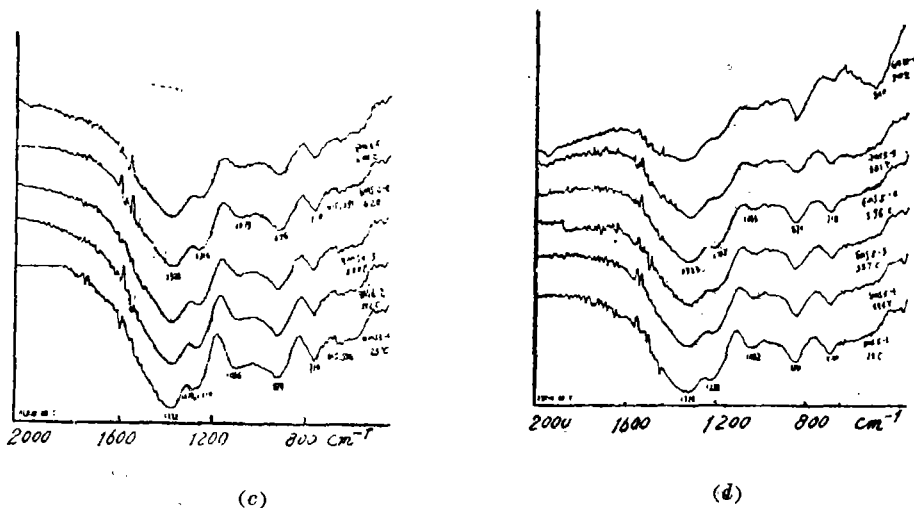


图4 (a)GMS 系列常温红外光谱
(b)GMS-1 高温红外光谱
(c)GMS-4 高温红外光谱
(d)GMS-5 高温红外光谱

和 O—B—O 弯曲振动。在 GMS-1 的红外光谱中，振动吸收峰 1359cm^{-1} , 1253cm^{-1} , 782cm^{-1} 分别对应于四、五、三和二硼酸盐的 $\text{B}^{\text{III}}-\text{O}-\text{B}^{\text{IV}}$ 特征振动，位于 1230cm^{-1} 处弱的吸收峰是 $[\text{BO}_4]$ 振动吸收，在 1025cm^{-1} 和 1104cm^{-1} 处特征峰分别对应于四硼酸盐和五硼酸盐结构集团环的伸缩振动吸收。当加入 Nb_2O_5 时，在 Raman 光谱中，位于 870cm^{-1} 处出现了新的散射峰，同时在红外光谱中， 870cm^{-1} 和 720cm^{-1} 处也出现了新的明显振动吸收峰。由于孤立的 $[\text{NbO}_6]$ 属于 O_h 群，具有反演中心，计算得知有 $3T_1$ 个红外激活模，不具有 Raman 活性； $[\text{NbO}_4]$ 属于 T_d 群，具有两个红外激活模和四个 Raman 激活模，我们从 Raman 光谱图和 IR 光谱图的对比结果可知，在 870cm^{-1} 处的振动峰是 $[\text{NbO}_4]$ 的特征峰，而 720cm^{-1} 处的振动吸收峰是 $[\text{NbO}_6]$ 的特征峰。同时 Raman 光谱中 773cm^{-1} 特征吸收峰明显减弱，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 (1359cm^{-1} , 1253cm^{-1} , 782cm^{-1}) 的强度也明显减弱。在 1332cm^{-1} 处有新峰出现的迹象，是 $\text{B}^{\text{III}}-\text{O}-\text{B}^{\text{IV}}$ 化学键在 Nb 的电场作用下发生断裂，形成了新的 $\text{Nb}-\text{O}-\text{B}^{\text{IV}}$ 化学键，同时 $[\text{NbO}_4]$ 集团和 $[\text{NbO}_6]$ 集团取代了 $[\text{BO}_3]$ 集团进入了结构网络。当 Nb_2O_5 的含量增加到 12.5% 时，在 Raman 光谱中，位于 773cm^{-1} 的三硼酸盐和 480cm^{-1} 的 $\text{B}-\text{O}-\text{B}$ 特征散射峰基本消失，与此同时在 210cm^{-1} 处出现了一个散射带，并且在 660cm^{-1} 处有新峰出现的迹象。在 IR 光谱中， 1440cm^{-1} 的特征吸收峰变得很弱，这个峰移至 1332cm^{-1} 后，恰好与 $\text{Nb}-\text{O}-\text{B}^{\text{IV}}$ 和 $\text{Nb}=\text{O}$ 键振动吸收峰重叠，同时代表 $\text{B}^{\text{III}}-\text{O}-\text{B}^{\text{IV}}$ 的几个特征峰消失。在 1050cm^{-1} 的吸收峰变成了一个明显的馒头形吸收峰，这说明几种环结构转变成了一种相似结构环，位于 720cm^{-1} 的 $[\text{NbO}_6]$ 吸收强度增加，而位于 874cm^{-1} 的 $[\text{NbO}_4]$ 吸收峰变得明显，强度较高。

当加入 Nb_2O_5 的含量增加到 20% 时 (GMS-5)，在 Raman 光谱中，位于 662cm^{-1} 处有明显的新散射峰形成，而在 $300\text{cm}^{-1} \sim 200\text{cm}^{-1}$ 之间出现一个散射带。在 IR 光谱中，代表 $\text{B}^{\text{III}}-\text{O}-\text{B}^{\text{IV}}$ 振动吸收峰全部消失，同时代表 $[\text{BO}_3]$ 的振动吸收峰也消失，位于 870cm^{-1} 的 $[\text{NbO}_4]$ 特征峰强度比 720cm^{-1} 的 $[\text{NbO}_6]$ 吸收峰强度相对下降很多。Husson^[9] 认为，在 Raman 光谱中 662cm^{-1} 出现的新峰为 $[\text{NbO}_6]$ 的顶角相连的伸缩特征振动峰。由于玻璃的

结构无序，使 NbO_6 部分失去了 O_h 群的对称性，出现了 210cm^{-1} 处较宽的散射带，此带是 $[\text{NbO}_6]$ 的 $\text{Nb}-\text{O}$ 键振动所致，情况如图5所示。

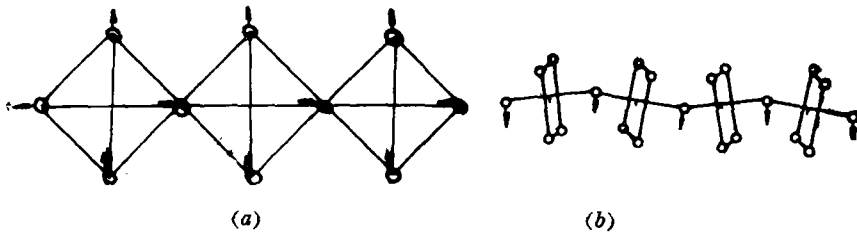


图5 (a)是 662cm^{-1} 处的振动模式
(b)是 210cm^{-1} 处的振动模式

以上证明了 $[\text{NbO}_6]$ 和 $[\text{NbO}_4]$ 是共存的。

从样品GMS-1的高温红外光谱中可以看出，随着温度的升高，标志 $\text{B}^{\text{II}}-\text{O}-\text{B}^{\text{II}}$ 振动的吸收峰(1359cm^{-1} , 1253cm^{-1} , 782cm^{-1})逐渐减弱，最后以肩峰的形式存在。几个环的振动吸收变得弥散，都在 $1100\text{cm}^{-1}\sim 924\text{cm}^{-1}$ 波数之间，即价带和导带变宽，吸收仍然很强，证明了这种环结构比较坚固，有可能形成大 π 键，使结构中 $\text{B}^{\text{II}}-\text{O}-\text{B}^{\text{II}}$ 之间的化学键断开或电子云发生变形，而使 $\text{B}^{\text{II}}-\text{O}-\text{B}^{\text{II}}$ 吸收峰强度降低或峰位发生移动。

从样品GMS-5和GMS-4的高温Raman光谱中可以看出，当温度升高到转变点 $T_c=446^\circ\text{C}$ 时，代表 $[\text{NbO}_4]$ 的 870cm^{-1} 处的Raman散射变小，同时在 618cm^{-1} 附近出现了一个大的漫散射峰。在 210cm^{-1} 的散射峰也比较明显，这是由于 $[\text{NbO}_4]$ 中的 $\text{Nb}-\text{O}$ 键在热场作用下相对稳定性较差，电子云变形，而散射峰强度降低。从样品的高温红外光谱中可以看出，随着温度升高，该峰的强度和峰的形状基本不变，我们认为虽然在热场作用下，此振动模式的Raman张量元趋近于零，但是反应此振动模式的偶极跃迁矩阵元在热场作用下比较稳定，所以高温红外谱变化比较小。当温度升高到 600°C 时， 870cm^{-1} 处的 $[\text{NbO}_4]$ 特征振峰消失，而 616cm^{-1} 出现的散射变得较为明显，位于 306cm^{-1} 出现了新的散射峰，位于 206cm^{-1} 的散射峰变得比较突出。根据红外光谱证明 $[\text{NbO}_4]$ 的骨架没有塌落。而 $[\text{NbO}_6]$ 集团完全失去了 O_h 群的对称性，使之有较多的Raman激活模。在 616cm^{-1} 的散射主要是图6-a的振动模式贡献。在 650cm^{-1} 的 $[\text{NbO}_6]$ 顶角相连的非对称伸缩振动见图5-a，在 560cm^{-1} 处存在着 $[\text{NbO}_6]$ 顶角相连的对称伸缩振动及反对称伸缩振动的贡献，如图6所示。

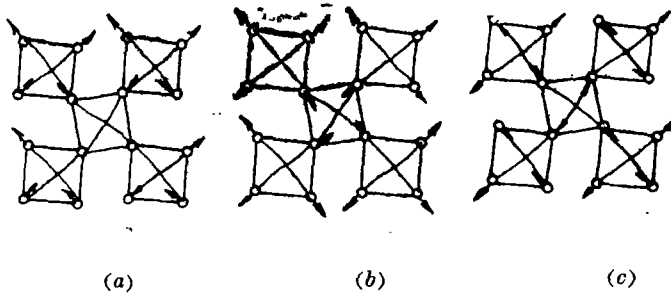


图6 (a) 620cm^{-1} 和 605cm^{-1} 振动模式。(b) 560cm^{-1} 振动模式。
(c) 560cm^{-1} 振动模式。

在 306cm^{-1} 出现的新散射峰是 $[\text{NbO}_6]$ 的顶角相连的弯曲振动。如图7所示。

位于 210cm^{-1} 的散射峰更为明显, 说明 $[\text{NbO}_6]$ 在高温热场作用下结构比较稳定, 但其电子云也有变化。当温度升高到 700°C 时, 位于长波数的背底散射增强, 其他峰变化与 600°C 时的结果相同。



图7 306cm^{-1} 振动模式

四、结 论

1. 向硼玻璃中加入 Nb_2O_5 时, 集团 $[\text{BO}_3]$ 将被 $[\text{Nb}_4]$ 和 $[\text{NbO}_6]$ 集团所取代, 出现 870cm^{-1} 处的 $[\text{NbO}_4]$ 集团特征峰。在高温热场作用下, 由于 $[\text{NbO}_4]$ 电子云变形, 使位于 870cm^{-1} 振动模的 Raman 张量元为零, 而偶极跃迁张量元基本没有变化, 其骨架没有塌落, 同时 $[\text{NbO}_6]$ 集团失去 O_i 群的对称性, 出现新的散射峰。

2. 玻璃的高温振动光谱与玻璃的常温振动光谱是有明显区别的。在硼玻璃中 $\text{B}^{\text{III}}-\text{O}-\text{B}^{\text{IV}}$ 之间化学键的稳定性差, 特征峰在高温状态下消失。

3. 铌硼酸盐玻璃的高温振动光谱表明, 该玻璃的网络结构比较稳定, 这是由于 $\text{Nb}-\text{O}-\text{B}^{\text{IV}}$ 键是一个稳定坚固的结构。这也是加入 Nb_2O_5 后能改进硼玻璃性质的理论根据。

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] E. Husson, et. al., Spechin Acta, 40A No.3, 315

High Temperature Vibration Spectra of Nioboborate Glass Melts

Yang Quanzhu Wang Zhongcai Wang Shizhuo

Abstract

This paper first studied the structure of nioboborate glass melts by high temperature Raman spectra and high temperature IR spectra. The experimental results indicated that the $\text{B}^{\text{III}}-\text{O}-\text{B}^{\text{IV}}$ bond is very unstable in the boric glass. Under the heating field the bond $\text{B}^{\text{III}}-\text{O}-\text{B}^{\text{IV}}$ is converted to a stable big-mixing π bond or broken down. When Nb_2O_5 is added the $[\text{NbO}_6]$ and $[\text{NbO}_4]$ will replace $[\text{BO}_3]$ and compose the structure network of glass. In this work the structure model of nioboborate glass melts was established.