

# Na<sub>2</sub>O—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系统玻璃 红外光谱的研究

宋朝发 宫峰飞

**摘要:** 本文首次系统地研究了Na<sub>2</sub>O—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>三元新系统的红外光谱,分析了B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>含量的变化对玻璃结构的影响。结果表明:随着Na<sub>2</sub>O/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比值的减小,结构中[BO<sub>4</sub>]四面体减小,[BO<sub>3</sub>]三角体增加。随着Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>含量的增加,[BO<sub>4</sub>]四面体的数量增多,非桥氧的数量减少,表明Ta<sup>5+</sup>可以连结非桥氧,形成网络。

## 一、前 言

对于硼酸盐系统,人们已进行了大量的研究工作。最初,S.Anderson<sup>[1]</sup>研究了B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及Na<sub>2</sub>O—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系统玻璃的结构,认为B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>由[B<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sup>-</sup>的分子组成。由于含有一定量的水分,分子间由氢键相连接,九个硼原子中一个硼原子位于四面体中。当Na<sub>2</sub>O的含量大于10%时,光谱曲线有明显改变。随后R.J.Bell等人<sup>[2]</sup>对单组分化合物B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>玻璃光谱进行了仔细的研究,从而推动了这方面研究的迅速发展。

本文是在前文<sup>[3]</sup>工作的基础上,进一步系统地研究Na<sub>2</sub>O—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系统玻璃的红外光谱,并分析了B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>含量的变化对玻璃结构的影响。

## 二、实 验

在前文<sup>[3]</sup>的相图中,选取目标成分为(95-x)Na<sub>2</sub>O·xB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(其中x=65,70,75,80,85)和15Na<sub>2</sub>O·(85-x)B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·xTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(其中x=0,5,10),各样品的组成由表1所示。

表1 测试样品玻璃的组成(mol%)

目标成分 组 成	(95-x)Na <sub>2</sub> O·xB <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					15Na <sub>2</sub> O·(85-x)B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·xTa <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			
	x	65	70	75	80	85	0	5	10
编 号		1	2	3	4	5	6	7	8
Na <sub>2</sub> O		30	25	20	15	10	15	15	15
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		65	70	75	80	85	85	80	75
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		5	5	5	5	5	0	5	10
Na <sub>2</sub> O/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.462	0.357	0.267	0.188	0.118	0.176	0.188	0.200

样品玻璃的制备采用分析纯的化学试剂 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 为原料。按各氧化物的摩尔百分比配制，每次炉料为50g。熔制玻璃用 $100\text{cm}^3$ 铂坩埚在电阻炉内进行。每次搅拌时间为30分钟，玻璃均匀后，浇注到铁模内成型，随即送入退火炉内退火。退火温度 $400^\circ\text{C}$ ，退火时间为14至16小时。

光谱测定在美国PERKIN—ELMER5808型红外光谱仪上进行。该仪器的最大分辨率为 $3.0\text{cm}^{-1}$ ，扫描时间为2.5min，采用KBr粉末压片法，波谱区间为 $200—4000\text{cm}^{-1}$ ，样品为1mg，KBr粉末为200mg。

### 三、结果与讨论

$(95-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Ta}_2\text{O}_5$  的红外光谱曲线见图1。与该曲线振动峰相对应的结构状态见表2。

图1的曲线指出：随着 $\text{B}_2\text{O}_3$ 含量的增加和 $\text{Na}_2\text{O}$ 含量的相应减少（即 $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 比值的逐渐减小），光谱曲线的变化很明显，表明玻璃结构网络产生了明显的变化。位于 $1435\text{cm}^{-1}$ 处的峰值是随着 $\text{B}_2\text{O}_3$ 含量的增加（由2\*样品至5\*样品），逐渐变得明显，表明该结构随着 $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 比值的减小而增多。与此同时，处于 $1350\text{cm}^{-1}$ 的峰却不随着 $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 比值的减小而变化，而且强度很大。说明该种结构是网络的主体。随着 $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 比值的减小， $1250\text{cm}^{-1}$ 的峰越来越明显，这表明 $\equiv\text{B}-\text{O}-\text{B}\equiv$ 结构开始出现，并随着 $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 比值的

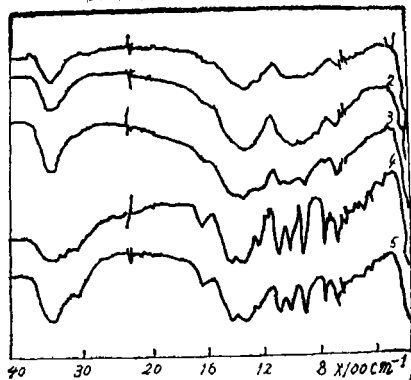


图1  $(95-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Ta}_2\text{O}_5$  的红外光谱曲线

表2  $(95-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Ta}_2\text{O}_5$  红外光谱曲线中振动峰对应的结构状态

编号 振动状态	1	2	3	4	5	参考文献
$\nu, \text{B}-\text{O}-\text{B}$		1435	1435	1435	1435	[5]
$\nu, \text{O}-\text{B}-\text{O}$	1350	1350	1350	1350	1350	[6]
$\nu \equiv \text{B}-\text{O}-\text{B} \equiv$	1250 [弱]	1250	1250	1250	1250	[6]
$\nu \text{B}-\text{O}^-$	1100	1100	1100	1100	1100	[6][7]
$\nu \text{B}-\text{O}^-$	1000	1000	1025	1025	1025	[7]
$\nu, \text{B}-\text{O}^-$			922	922	922	[7]
$\nu \equiv \text{B}-\text{O}-\text{B} \equiv$	780 [弱]	780	780	780	780	[6]
$\nu, -\text{B}-\text{O}-\text{B}-$	700 [弱]	700	700	695	695	[6]
$\nu, \text{B}-\text{O}-\text{B}$				509	508	[6]
$\nu, \text{B}-\text{O}-\text{B}$				453	452	[6]
$\nu, \text{B}-\text{O}-\text{B}$				365	365	[6]

减小而增多。实验结果还指出：随着样品中  $B_2O_3$  含量的增加，位于  $1100cm^{-1}$ 、 $1025\sim 1000cm^{-1}$  及  $922cm^{-1}$  的峰是一直存在的（由  $B-O^-$  的振动所引起）。这表明非桥氧始终存在于结构网络之中。随着  $Na_2O/B_2O_3$  比值的减小， $780cm^{-1}$  处的峰由弱到强（属于  $\equiv B-O-B=$  的振动），表明它在结构网络中的数量越来越多。位于  $700\sim 695cm^{-1}$  的峰（属于  $\equiv B-O-B=$  弯曲振动）越来越强，表明该结构在网络中所占的比例越来越大。 $509\sim 508cm^{-1}$ 、 $453\sim 452cm^{-1}$  及  $365cm^{-1}$  的峰都是属于  $B-O-B$  的弯曲振动，它们仅在  $B_2O_3$  含量大于  $80mol\%$  时才出现。

在光谱曲线中的  $3400cm^{-1}$ 、 $3000cm^{-1}$  及  $1650cm^{-1}$  处，出现了水的吸收带<sup>[4]</sup>。这是因为网络中含有结构水，分子间由氢键相连接；另一方面是因为 KBr 粉末极易吸水甚至潮解所致。

以上实验结果表明：随着  $B_2O_3$  含量的增加，该体系结构网络中的  $[BO_4]$  四面体开始形成  $[BO_3]$  三角体，以后又逐渐过渡到由较多的  $[BO_3]$  三角体所构成的玻璃结构网络。其网络主要为  $\equiv B-O-B=$ 、 $\equiv B-O-B\equiv$  及  $\equiv B-O^-$  键所组成。

图 2 表示了  $15Na_2O \cdot (85-x)B_2O_3 \cdot xTa_2O_5$  体系的研究结果。从曲线上可以看出，随着  $Ta_2O_5$  含量的增加，光谱曲线无明显变化。这说明  $Ta_2O_5$  含量的增加，不会破坏结构

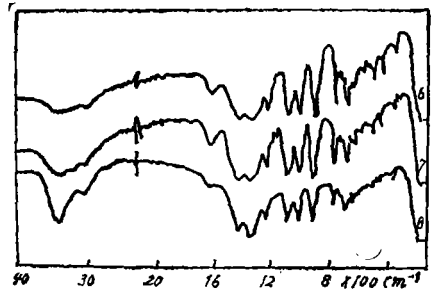


图 2  $15Na_2O(85-x)B_2O_3 \cdot xTa_2O_5$  系统的红外光谱曲线

网络。它可以存在于硼环之中，联结硼酸盐网络中的非桥氧，形成  $[TaO_6]$  八面体结构。因为向玻璃中引入  $Ta_2O_5$  以后，虽然  $Ta^{5+}$  离子半径较大，不易进入玻璃结构网络，但  $Ta^{5+}$  离子库仑场强度较大，能对断裂的网络起集聚作用，形成的空间网络比较完整。从图 2 的红外光谱曲线还可以看出： $1435cm^{-1}$  处 ( $\nu, B-O-B$  的振动) 峰的强度并不随  $Ta_2O_5$  含量的增加

表 3  $15Na_2O \cdot (85-x)B_2O_3 \cdot xTa_2O_5$  红外光谱曲线中振动峰对应的结构状态

振动状态	编 号	5	6	7	参 考 文 献
$\nu, B-O-B$		1435	1435	1435	[5]
$\nu, O-B-O$		1350	1350	1350	[6]
$\nu, \equiv B-O-B=$		1250	1250	1250	[6]
$\nu B-O^-$		1100	1100	1100	[6][7]
$\nu B-O^-$		1025	1025	1025	[7]
$\nu, B-O^-$		922	922	922	[7]
$\nu, \equiv B-O-B=$		780	780	780	[6]
$\nu, \equiv B-O-B=$		695	695	695	[6]
$\nu, B-O-B$		508	508	508	[6]
$\nu, B-O-B$		452	452	452	[6]
$\nu, B-O-B$		365	365	365	[6]

而变化,但位于  $1350\text{cm}^{-1}$  属于  $\nu_{\text{as}}\text{O—B—O}$  的振动峰的强度则随  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  含量的增加而增加。另外,位于  $1250\text{cm}^{-1}$  处的  $\equiv\text{B—O—B}\equiv$  的峰强度也不随  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  含量的增加而变化。在图 2 曲线中,位于  $1100\text{cm}^{-1}$ 、 $1025\text{—}1000\text{cm}^{-1}$  及  $922\text{cm}^{-1}$  的峰是由  $\text{B—O}^-$  的振动所引起的,它们随着  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  引入量的增加而减弱。其他如位于  $780\text{cm}^{-1}$  处的峰属于  $\equiv\text{B—O—B}\equiv$  的振动; $695\text{cm}^{-1}$  处峰属于  $\equiv\text{B—O—B}\equiv$  的弯曲振动; $508\text{cm}^{-1}$ 、 $452\text{cm}^{-1}$  及  $365\text{cm}^{-1}$  处的峰都属于  $\text{B—O—B}$  的弯曲振动。因此,随着  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  含量的增加,硼以四面体状态存在的数量增大,而非桥氧的数量减少。

## 四、结 论

1. 随着  $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$  比值的减小,结构中  $[\text{BO}_4]$  四面体减少,  $[\text{BO}_3]$  三角体增加;
2. 随着  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  含量的增加,  $[\text{BO}_4]$  四面体的数量增多,非桥氧的数量减少。表明  $\text{Ta}^{5+}$  可连结非桥氧,形成网络。

### 参 考 文 献

- [1] S. Anderson, J. Am. Cer. Soc., 33(1950)45
- [2] R. J. Bell, N. N. Bird and P. Dean, J. Phys. C., 1(1968)299, 3(1970)2111, 8(1975)787
- [3] 宋朝发、宫峰飞,特种玻璃, 7,(1990)
- [4] 陈英方编著,红外和喇曼光谱技术,纺织工业出版社出版, p54(1988)
- [5] J. Krogh-Moe, Phys. Chem. Glass, 6(1965)46
- [6] 干福熹主编,现代玻璃科学技术, (上册),上海科学技术出版社, p138, (1988)
- [7] I. N. Chakraborty, et. al., J. Non-cryst. Solids, 84, No. 1—3, (1986) 86

## A Study of IR Spectra of $\text{Na}_2\text{O—B}_2\text{O}_3\text{—Ta}_2\text{O}_5$ System Glass

Song Chaofa Gong Fengfei

### Abstract

IR spectra of the  $\text{Na}_2\text{O—B}_2\text{O}_3\text{—Ta}_2\text{O}_5$  system glass are studied. The glass structures changing with the  $\text{B}_2\text{O}_3$  and  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  contents are analyzed. The experiments indicate that with the decreasing of the proportion value ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ ) the groups of  $[\text{BO}_4]$  and  $[\text{BO}_3]$  in the glass structure decrease and increase respectively. When the  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  contents arise  $[\text{BO}_4]$  will increase and the non-bridge oxygen decreases. This shows that the  $\text{Ta}^{5+}$  can link with non-bridge oxygen and form glass networks.