

Li₂O-B₂O₃-SiO₂ 系统玻璃喇曼光谱的研究

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)

为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 Li₂O(LiCl)-Al₂O₃-B₂O₃、Na₂O-Al₂O₃-P₂O₅、Li₂O-B₂O₃-SiO₂ 和 Li₂O-MgO-SiO₂ 等系列玻璃的形成、离子导电性和其它物化性能的研究。借助光散射技术, 我们已报道了其中一些玻璃的结构。本文研究尚未见系统报道的 Li₂O ≥ 30mol% 的 Li₂O-B₂O₃-SiO₂ 系统玻璃的喇曼光谱, 为解释玻璃的离子导电性提供结构上的依据。

玻璃的设计组成变动在 30~40Li₂O、5~30B₂O₃、40~60SiO₂ 范围内。用抛光成 10 × 20 × 2 mm³ 的长方条测试玻璃的室温喇曼光谱。所用仪器为 Spex Ramalog 型激光喇曼光谱仪。

被研究组成范围内的玻璃的喇曼光谱, 由位于 545~590 cm⁻¹、616~655 cm⁻¹、755~765 cm⁻¹、800 cm⁻¹、955~985 cm⁻¹、1045~1090 cm⁻¹ 和 1460~1480 cm⁻¹ 等区域的峰构成。当分别保持 SiO₂、B₂O₃ 和 Li₂O 不变, 改变 Li₂O/B₂O₃、Li₂O/SiO₂ 和 B₂O₃/SiO₂ 比时, 由喇曼谱可得如下结果:

(1) SiO₂ = 40 和 50 mol%, 以 Li₂O 代 B₂O₃ 时, 表征 (SiO₄)²⁻ 和 (BO₃)_∞ 基团振动的、位于 980 和 650 cm⁻¹ 附近的峰的相对强度逐渐增加。当 Li₂O/B₂O₃ > 2 时, (B₄O₇)²⁻ 基团的特征喇曼峰(760 cm⁻¹)消失。这说明, 当 SiO₂ 含量保持不变, 随 Li₂O/B₂O₃ 比增加, 构成玻璃结构网络的基团逐渐由 (SiO₄)⁻ + (B₄O₇)²⁻ + (SiO₄)²⁻ + (BO₃)_∞ 向 (SiO₄)²⁻ + (BO₃)_∞ + (SiO₄)⁻ 演变。网络中的非桥氧数相应逐渐增多。结构变得无序。

(2) B₂O₃ = 15 和 20 mol%, 逐渐提高 Li₂O/SiO₂ 比。所得结果与(1)类似。也即当 B₂O₃ 保持不变, 随 Li₂O/SiO₂ 比增加, 玻璃网络的断键数增加。

(3) Li₂O = 30 和 35 mol%, 改变 B₂O₃/SiO₂ 比时, 出现与以玻璃网络改良剂 Li₂O 代替网络形成剂 B₂O₃ 和 SiO₂ 不同的情况。喇曼谱分析表明, 当 Li₂O 含量保持不变, 随 B₂O₃/SiO₂ 比增加, 虽然因相应增加了 Li₂O/SiO₂ 比, 而导致 (SiO₄)²⁻ 和 (SiO₄)⁻ 量的增加, 然而在 Li₂O/B₂O₃ 比下降的同时, 却增加了 B₂O₃ 的总含量, 所以在 (B₄O₇)²⁻ 含量增加的同时, (BO₃)_∞ 基团的量也有所增加。由喇曼谱还发现, 与二元 SiO₂-B₂O₃ 玻璃情况不同, 在三元 Li₂O-B₂O₃-SiO₂ 玻璃的喇曼谱中没发现 Si-O 与 B-O 相连的、位于 670 和 930 cm⁻¹ 的 Si-O-B 特征喇曼峰。这或许是此三元系玻璃容易分相的根源。