

P₂O₅-PbO-Bi₂O₃ 系统玻璃和微晶玻璃的结构^①

卢安贤 黄继武 卢仁伟[†]
(中南工业大学材料科学与工程系, 长沙 410083)
([†] 中南工业大学粉末冶金研究所, 长沙 410083)

摘 要 通过传统熔体冷却方法制成了 P₂O₅-PbO-Bi₂O₃ 系统玻璃、微晶玻璃及晶体, 利用 X 射线衍射谱、红外光谱和喇曼光谱考察了该系统中晶体、微晶玻璃及玻璃结构上的差异。结果表明, 晶体中含不带 P=O 双键的[PO₄]四面体; 微晶玻璃中含少量带 P=O 双键的[PO₄]四面体及较多量不带 P=O 双键的[PO₄]四面体; 玻璃结构中 P⁵⁺ 主要以带 P=O 双键的[PO₄]四面体形式存在, 这些[PO₄]四面体间共顶而形成链式结构, 链与链之间通过 Pb²⁺ 或 Bi³⁺ 离子联接而形成层状无定形玻璃结构。

关键词 微晶玻璃 晶体 结构

磷酸盐玻璃系统是发展低色散磷冕光学玻璃的主要系统。由于有关磷酸盐玻璃的结构分析资料比较缺乏, 对磷酸盐玻璃结构的认识及结构与性能间关系的建立都存在一定困难。本文利用 X 射线衍射分析、红外光谱和喇曼光谱考察了 P⁵⁺ 离子在 P₂O₅-PbO-Bi₂O₃ 系统晶体、微晶体和玻璃中的配位状态, 并探讨了该系统玻璃无定形结构的形成机制。

1 实验过程

1.1 熔制试验

采用分析纯 Pb₃O₄(引入 PbO)、Bi₂O₃ 和 P₂O₅ 为原料, 按下表所列设计成份制备配合料, 并将混合均匀的配合料放入刚玉坩埚中, 在硅碳棒电炉中熔融, 熔制温度为 1250℃, 熔制时间为 10 min。将熔体浇注到铁模内成型, 根据玻璃的典型性能—透明性来初步判定是否形成了玻璃, 各试样玻璃形成情况一并列于表

1。

表 1 P₂O₅-PbO-Bi₂O₃ 系统试样组成(摩尔分数)及外观特征

试样号	P ₂ O ₅	PbO	Bi ₂ O ₃	外观特征
1	60	40	0	(1)
2	60	30	10	(1)
3	60	20	20	(2)
4	60	10	30	(3)
5	60	0	40	(2)
6	50	40	10	(1)
7	50	30	20	(3)
8	50	20	30	(2)

注: (1) —玻璃; (2) —晶体; (3) —微晶玻璃

1.2 X 射线衍射谱测定

选取表中玻璃、微晶玻璃和晶体试样各 1 个(2[#], 3[#], 4[#]), 采用日本理学公司 3014 型 X 射线衍射仪测定各试样的 X 射线衍射谱(对玻璃态物质应称之为 X 射线散射强度分布曲线)。

1.3 红外光谱和喇曼光谱测定

采用 750-FTIR 红外光谱仪测定试样在

① 国家自然科学基金资助项目 收稿日期: 1996-10-11; 修回日期: 1996-12-28
卢安贤, 男, 37 岁, 副教授, 博士

400~1600 cm^{-1} 范围的红外吸收谱, 并采用美国 SPEX1403 型激光喇曼光谱仪测定试样在 300~1600 cm^{-1} 间的喇曼散射谱, 绘图时根据具体情况而对波数范围进行取舍。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

图1表示2[#], 3[#], 4[#]试样的X射线衍射谱。

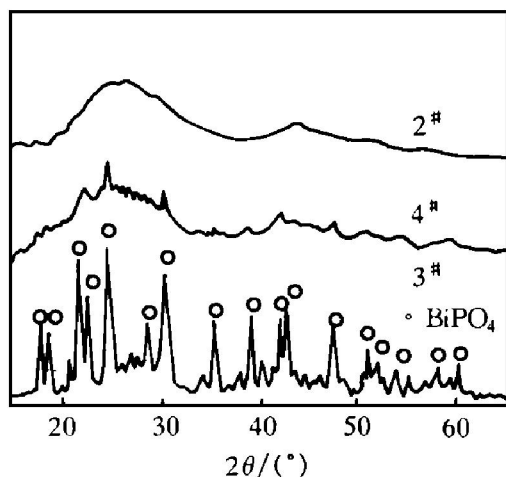


图1 P_2O_5 - PbO - Bi_2O_3 系统试样的 X 射线衍射谱

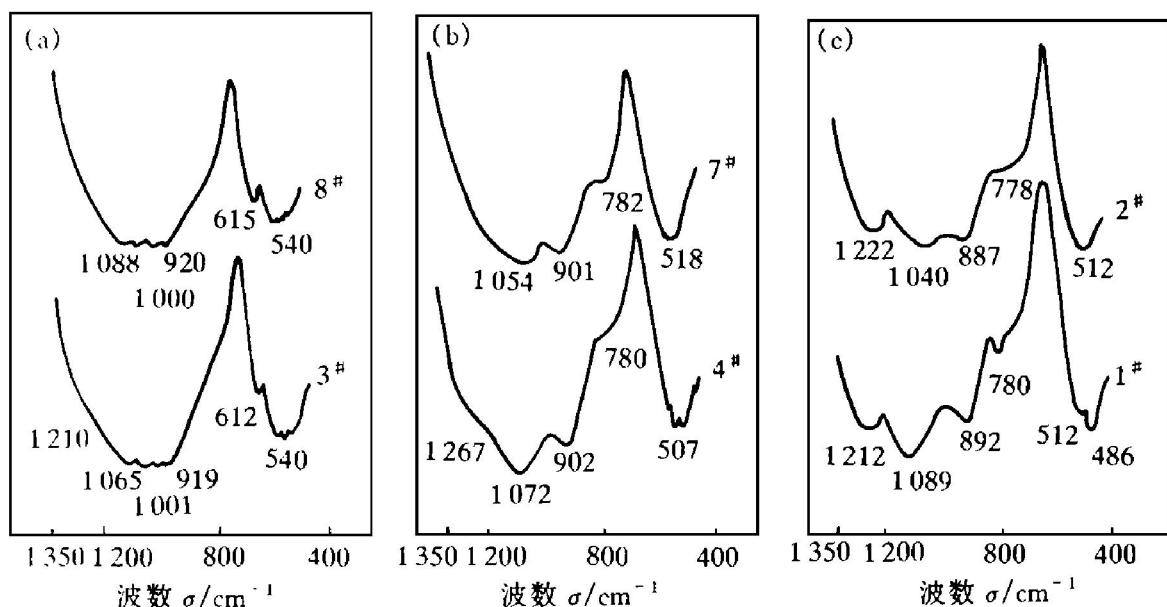
从图1可见, 2[#]试样显示出典型的非晶态散射谱特征; 3[#]试样显示出晶态物质的X射线衍射谱特征, 该试样中主晶相为 $BiPO_4$ 晶体; 4[#]试样具有类似于微晶玻璃的X射线衍射、散射特征, 表明该试样的玻璃态介质中含有一定量微晶体, 从微晶体的衍射数据(d 值和相对强度 I/I_0)可确定微晶体为 $BiPO_4$ 。X射线衍射分析结果与表列结果相同, P_2O_5 - PbO - Bi_2O_3 系统经传统熔融冷却方法可以获得晶体、微晶玻璃及玻璃物质。由于 P_2O_5 强烈的挥发(用其它原料引入 P_2O_5 其挥发也是不可避免的), 试样的实际组成与设计组成无疑有较大偏差, 因此, 对磷酸盐玻璃所做研究得出的结论多有差异^[1], 在现有条件下讨论组成对玻璃形成及对结构的影响都存在一定问题, 但

是, 在基本相同的实验条件下, 考察由设计组成相差不大的组成点获得的玻璃、微晶玻璃、晶体结构上的差异, 对于认识玻璃的形成规律和结构是有益的。

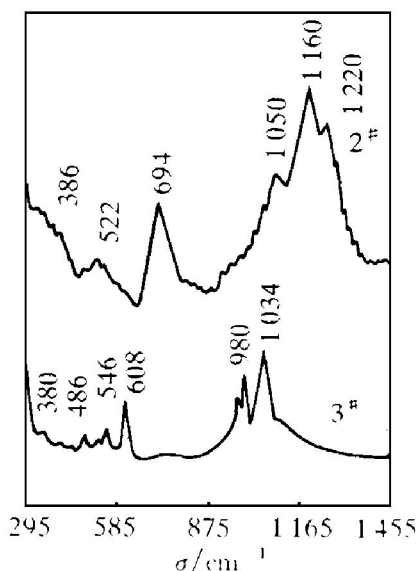
2.2 红外光谱和喇曼光谱测定

图2、图3表示该系统晶体、微晶玻璃、玻璃的红外吸收谱和激光喇曼散射谱。

从图2、图3可以看到: P_2O_5 - PbO - Bi_2O_3 系统晶体、微晶玻璃及玻璃中, 因 P^{5+} 离子配位状态及磷氧多面体与周围环境联接方式的不同, 使3种物质的红外光谱和喇曼光谱明显不同。在晶体物质中, 存在孤立 $[PO_4]$ 四面体或 PO_4^{3-} 阴离子。根据红外光谱和喇曼光谱的选择定则^[2], 具有 T_d 对称的 $[PO_4]$ 四面体中对称伸缩振动模式 $A_1(\sigma_1)$ 、非对称伸缩振动模式 $F_2(\sigma_3)$ 、弯曲振动模式 $E(\sigma_2)$ 及 $F_2(\sigma_4)$ 都是喇曼活性的。只有 $F_2(\sigma_3)$ 、 $F_2(\sigma_4)$ 两种模式是红外活性的。从3[#]试样的红外和喇曼光谱来看, 表明该试样中 $[PO_4]$ 四面体不具有自由 PO_4^{3-} 离子的 T_d 对称特征, 在红外光谱曲线上表现出非对称伸缩振动 $F_2(\sigma_3)$ 的简并解除而出现多峰分裂(1065 cm^{-1} 、1001 cm^{-1} 、940 cm^{-1}); 弯曲振动 $F_2(\sigma_4)$ 的简并解除也出现多峰分裂(540 cm^{-1} 、514 cm^{-1}); 对称伸缩振动 $A_1(\sigma_1)$ 、弯曲振动 $E(\sigma_2)$ 两振动模式被激活, 其频率分别在 920 cm^{-1} 、380 cm^{-1} 附近, 380 cm^{-1} 处的吸收峰未绘出, 一些文献将 610 cm^{-1} 处的峰归属于四面体的 $F_2(\sigma_4)$ 振动, 作者认为: 由于自由 PO_4^{3-} 离子中 $F_2(\sigma_4)$ 振动模式是二重简并的, 简并度解除时出现两个分裂峰是较合理的, 因此, 610 cm^{-1} 附近的峰及低波数区的其它峰应归属于 $Bi-O^-$ 或 $Pb-O^-$ 的振动吸收。与喇曼光谱(图3)对照来看, 红外光谱上的各主要峰在喇曼谱中都有反映。3[#]试样的红外光谱上在 1200 cm^{-1} 处出现微弱吸收峰表明试样中含有极少量带 $P=O$ 键的 $[PO_4]$ 四面体, 主要含不带 $P=O$ 双键的 $[PO_4]$ 四面体, 8[#]试样与3[#]试样的红外吸收谱基本相同。

图2 $\text{P}_2\text{O}_5\text{-PbO-Bi}_2\text{O}_3$ 系统试样的红外吸收谱

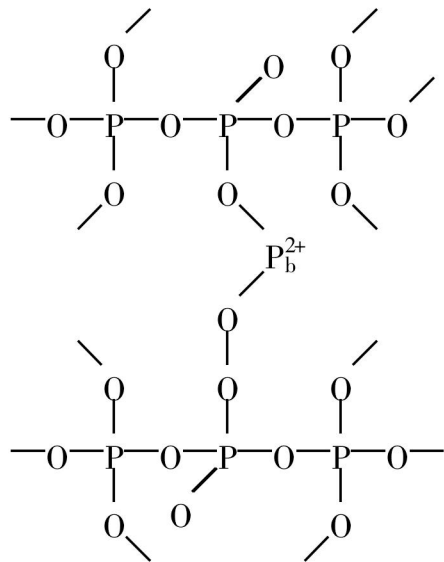
(a) 一晶体; (b) 一微晶玻璃; (c) 一玻璃

图3 $\text{P}_2\text{O}_5\text{-PbO-Bi}_2\text{O}_3$ 系统试样的喇曼光谱

$4^\#$ 、 $7^\#$ 试样为微晶玻璃, 其红外吸收谱基本相同, 与晶体红外光谱的区别是显而易见的。如图 2(b) 所示, 1267 cm^{-1} 附近的吸收峰归属于 $[\text{PO}_4]$ 四面体中的 $\text{P}=\text{O}$ 双键的振动吸收, 其强度很低表明含量很少^[3, 4]; 1072 cm^{-1} 附近的吸收峰归属于 $\text{P}-\text{O}^-$ 键的伸缩振动; 902 cm^{-1} 附近的峰归属于 $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ 键的伸缩振动; 780 cm^{-1} 附近的峰归属于 $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ 键的

弯曲振动, 500 cm^{-1} 附近的峰归属于 $\text{P}-\text{O}^-$ 键的弯曲振动或因 Bi^{3+} 、 Pb^{2+} 离子的极化作用而引起的该振动模式的分裂, 部分峰应归属于 $\text{Pb}-\text{O}^-$ 或 $\text{Bi}-\text{O}^-$ 的振动。两试样在 $400\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 间红外吸收谱的差异可能与 Bi_2O_3 的引入量有关。由于 $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ 键的形成, 这种含 $[\text{PO}_4]$ 四面体的链式结构(见图 4) 可部分地由 Pb^{2+} 或 Bi^{3+} 离子联系起来(Bi^{3+} 离子与多个 $[\text{PO}_4]$ 中的氧原子形成弱联接)。从而显示出一定的非晶态特征; 但由于含有较多的不带 $\text{P}=\text{O}$ 双键的 $[\text{PO}_4]$ 四面体, 这种 $[\text{PO}_4]$ 四面体间不能直接相联, P^{5+} 离子剩余的正电性只有通过环绕在 P^{5+} 离子周围的氧阴离子而得到饱和, 而这些氧离子与 Bi^{3+} 或 Pb^{2+} 离子通过静电引力作用形成磷酸盐微晶体(如 BiPO_4)。

$1^\#$ 、 $2^\#$ 试样为玻璃, 其红外光谱和喇曼光谱与微晶玻璃或晶体的光谱差异也是明显的。正如图 2(c) 和图 3 所示, $1^\#$ 试样仅含 $\text{P}_2\text{O}_5\text{-PbO}$ 两种氧化物, 红外光谱上 1212 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 $\text{P}=\text{O}$ 双键的伸缩振动^[3]; 1089 cm^{-1} 处的强吸收归属于 $\text{P}-\text{O}^-$ 键的伸缩振动, 892 cm^{-1} 处的吸收归属于 $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ 的伸缩振动; 780 cm^{-1} 处的吸收归属于 $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ 键的弯

图4 含 $[PO_4]$ 四面体链式结构图

曲振动; 510 cm^{-1} 处的吸收归属于 $P-O^-$ 键的弯曲振动, 486 cm^{-1} 处的吸收峰可能是因 Bi^{3+} 、 Pb^{2+} 离子的极化作用而引起的 $P-O^-$ 弯曲振动模式的多峰分裂。当 1[#] 试样组成中部分 PbO 被 Bi_2O_3 代替时(如 2[#] 试样), 其红外光谱变化主要表现在 $P-O^-$ 键伸缩振动频率的减少。根据频率与力常数 k 的关系 $\sigma \propto k^{1/2}$, Bi^{3+} 替代 Pb^{2+} 后, $P-O^-$ 键的力常数减少(Bi^{3+} 对 $P-O^-$ 键的削弱作用强), 其频率由 1[#] 试样的 1089 cm^{-1} 降到 1040 cm^{-1} ; 同时, $P-O^-$ 键的削弱必然导致 $P=O$ 、 $P-O-P$ 键的加强, 因此, 其伸缩振动频率略有增加, 这种分析结果与实测红外光谱实验数据是基本一致的。从 2[#] 玻璃试样的喇曼光谱来看, 最强散射峰在 1160 cm^{-1} 处, 两边有 1220 cm^{-1} 、 1050 cm^{-1} 两个弱的散射峰, 694 cm^{-1} 处有一较强散射峰, 522 cm^{-1} 、 386 cm^{-1} 处各有一弱的散射峰。参照对 $AlPO_4$ 振动光谱的归属^[2] 及散射强度与极化率的关系, 1160 cm^{-1} 处的散射峰归属于与 Bi^{3+} 离子相联接的 $P-O^-$ 键的伸缩振动, 1050 cm^{-1} 处的峰归属于与 Pb^{2+} 离子相联接的 $P-O^-$ 键的伸缩振动。很显然, Bi^{3+} 离子对 $P-O^-$ 键的极化作用大于 Pb^{2+} 离子对 $P-O^-$ 键的极化作用, 因而前者引起更大的极化变形而显示出更强的散射强度; 1220 cm^{-1} 处的散射归属于 $P=O$ 双键的极化变形引起的振

动峰; 694 cm^{-1} 处的峰则属于 $M(Pb^{2+} \text{ 或 } Bi^{3+})-O$ 键的振动模式^[2], 该峰在红外光谱上也有反映; 522 cm^{-1} 及 386 cm^{-1} 处的峰则归属于 $O-P-O$ 键的弯曲振动。基于上述分析, 可以认为: 玻璃结构中 P^{5+} 主要以带 $P=O$ 双键的 $[PO_4]$ 四面体形式存在, 这些四面体的一个顶角断裂、因而不可能形成连续三度网络结构, $[PO_4]$ 四面体通过共用 1 个或 2 个顶角形成含 $P-O-P$ 键的链式结构, 链式结构之间由 Pb^{2+} 或 Bi^{3+} 离子联接而形成层状无定形玻璃结构。

3 结论

(1) 通过传统熔体冷却方法, 可由 $P_2O_5-PbO-Bi_2O_3$ 系统而制得玻璃、微晶玻璃和晶体 3 种类型的物质。

(2) 晶体中含孤立 $[PO_4]$ 四面体, 这种四面体不含 $P=O$ 双键, P^{5+} 离子周围由氧阴离子环绕而保持电中性, 氧阴离子与 Bi^{3+} 离子通过静电引力作用而形成磷酸盐晶体(如 $BiPO_4$)。

(3) 微晶玻璃中存在含少量 $P=O$ 双键的 $[PO_4]$ 四面体及大量不含 $P=O$ 双键的 $[PO_4]$ 四面体, 这两种四面体间形成 $P-O-P$ 键, 由这两种四面体形成的链式结构阴离子团之间可部分地由 Pb^{2+} 或 Bi^{3+} 离子联系起来, 形成非晶态结构; 不带 $P=O$ 双键的 $[PO_4]$ 四面体因 P^{5+} 离子电价平衡的需要而在其周围环绕着氧阴离子, 这些氧阴离子与 Bi^{3+} 或 Pb^{2+} 离子间通过静电引力作用, 从而与 PO_4^{3-} 形成磷酸盐微晶体。

(4) 玻璃结构中主要含带 $P=O$ 双键的 $[PO_4]$ 四面体, $[PO_4]$ 四面体间共顶而形成 $P-O-P$ 键, 因双键的存在, 使 $[PO_4]$ 四面体一顶角断裂而变形, 因而不可能形成连续三度网络; 含这种 $[PO_4]$ 四面体的阴离子团通过 Pb^{2+} 、 Bi^{3+} 离子牢固地联系起来, 形成层状无定形玻璃结构。

参考文献

- 1 干福熹, 蒋亚丝, 钟奖生等著. 光学玻璃, 中册, 第二版. 北京: 科学出版社, 1982: 405.
- 2 应育浦, 汪寿松, 李春庚等译. 矿物的红外光谱学, 第一版. 北京: 科学出版社, 1982: 97- 319.
- 3 Corbridge D E C, Lowe E J. J Chem Soc, 1954: 493.
- 4 Xu X J, Day D E. Phys Chem Glasses, 1990; 31(5), 183.

STRUCTURE OF GLASSES AND CRYSTALS IN P_2O_5 -PbO-Bi₂O₃ SYSTEM

Lu Anxian, Huang Jiwu, Lu Renwei

*Department of Materials Science and Engineering,
Central South University of Technology, Changsha 410083*

ABSTRACT The glasses, glass-ceramics and crystals in the P_2O_5 -PbO-Bi₂O₃ system have been prepared by conventional melt quenching technology. The structural differences of these three kinds of substances above-mentioned were examined by X-ray, IR and Raman spectra. The results show that the structure of the crystals contains the [PO₄] tetrahedra without P=O bond, the structure of the glass-ceramics contains mainly the [PO₄] tetrahedra without P=O bond and a few of the [PO₄] tetrahedra with P=O bond, the structure of glasses in this system contains mainly the [PO₄] tetrahedra with P=O bond; and the chain structures are formed by the connection of top angle oxygen between the [PO₄] tetrahedra, and these chain structures are connected by Pb²⁺ or Bi³⁺ ions, which results in the forming of layer random network structure of these glasses.

Key words glass glass-ceramics crystal structure

(编辑 黄劲松)