

铅-钡-铝磷酸盐玻璃的热性质和红外光谱*

郭公毅

(上海交通大学材料系 上海 200030)

陈玉莉

(上海大学化工系 上海 200071)

摘 要

用差热分析和热机械分析研究了一种新发展的铅-钡-铝磷酸盐玻璃的热性质,表明这种玻璃的熔化温度低,转变温度和软化温度也较低,热膨胀系数大. 这种玻璃的红外光谱的特点:在近红外区有一很弱的水分吸收带,在中红外区没有 $P=O$ 特征吸收带,在远红外区的三个吸收带,指示玻璃中三种金属阳离子在它们的氧笼中的振动.

关键词 磷酸盐玻璃, 热性质, 红外光谱

1 引言

磷酸盐玻璃既有科学意义又有工业价值,因为它们具有非常有意义的分子结构,并提供某些独特的物理性质诸如:高的热膨胀系数、低的玻璃转变温度和软化温度. 但是,它们耐化学性差,许多磷酸铅基玻璃有色,因此限制了它们的应用. 然而,近年来发现铅-铟(或铊)磷酸盐玻璃^[1]、铅-铟-铝磷酸盐玻璃^[2,3],不仅可以有高的热膨胀系数,而且能有良好的光学性质,例如:在光谱的可见区没有明显的吸收,同时显示良好的耐化学性. 而且,我们研制的铅-铟-铝磷酸盐玻璃^[2,3]和铅-钡-铝磷酸盐玻璃^[4],在氧化物玻璃通常出现羟基吸收的 $2.8\mu m$ 处仍有较高的透过,并且它们的红外吸收边延伸至中红外区. 因为磷酸铅基玻璃具有这些优良性能,所以预料它们会有某些重要的应用,例如:玻璃与高膨胀金属的密封,以及制作可见光和红外光学元件. 最近,我们报道了铅-钡-铝磷酸盐玻璃的制备、光学性质和耐化学性,本文是该项研究工作的延伸,描述这种玻璃的热性质和红外光谱.

2 实验

使用无机先驱物的湿化学法,制备了一种铅-钡-铝磷酸盐玻璃,组成 (wt%) 约为 $49 PbO, 25 P_2O_5, 18 BaO, 8 Al_2O_3$.

使用差热分析 (DTA) 考查玻璃的结晶和熔化行为. 将玻璃粉放在白金杯中,在空气中以 $10^\circ C/min$ 的速率加热至 $1200^\circ C$,然后以 $10^\circ C/min$ 或 $20^\circ C/min$ 的速率冷却到约 $250^\circ C$,同时记录 DTA 信号.

用热机械分析 (TMA) 测量玻璃转变温度、软化温度和热膨胀系数. TMA 用的玻璃样品是直径 $5mm$ 、厚度 $3mm$ 的圆片,其上下表面被抛光成互相平行. 所测量的热膨胀系数是室温至玻璃转变温度附近的平均值.

近红外和中红外光谱是用 KBr 压片法由富里叶变换红外光谱仪得到. 红外研究用样品的制备过程:将约 $4mg$ 玻璃粉与 $200mg$ KBr 干粉充分混合,所得混合物在抽真空模子中于

* 1996年3月15日收到初稿,4月12日收到修改稿

10 吨压力下压制 5min, 得到适合于装在红外光谱仪中的透明圆片. 使用 64 次扫描以 4cm^{-1} 分辨率记录 $500\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 范围内的红外光谱. 远红外光谱是将玻璃粉分散在聚乙烯基体中, 用富里叶变换红外光谱仪测量, 光谱分辨率、扫描数和测量范围分别设定在 4cm^{-1} 、512 次和 $100\sim 500\text{cm}^{-1}$.

3 结果与讨论

3.1 热性质

玻璃有五个重要的热参数: 熔点、结晶温度、玻璃转变温度、软化温度和热膨胀系数. 本研究用差热分析得到铅-钡-铝磷酸盐玻璃的熔化温度, 结晶开始温度和临界冷却速率; 用热机械分析确定玻璃转变温度, 软化温度和热膨胀系数.

图 1 表示这玻璃的差热分析结果, DTA 曲线上的吸热峰代表玻璃转变范围, 可以注意到在 514°C 以下基线斜率有一些改变, 这可以归因于玻璃转变温度 T_g , 在研究其它玻璃时也观察到与此类似的行为^[5,6]. 由 DTA 曲线得到的玻璃转变温度, 接近于下述用 TMA 测定的 T_g . 从图 1 还可以注意到曲线中有两个并排的吸热峰, 意味着可能存在分相.

按照图 1 那样定义的结晶开始温度 T_x 为 590°C , 中心在 610 和 730°C 的两个放热峰, 可能是由于两种不同的结晶相. 在 891°C 处的强吸热峰, 指示玻璃的熔化, 意味着这玻璃能在较低温度下制备.

图 2 上有两条冷却曲线, 下部曲线 (冷却速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$) 在 610 和 716°C 处有两个弱的结晶峰, 然而, 上部曲线 (冷却速率 $20^\circ\text{C}/\text{min}$) 没有可检测的结晶峰, 指示这种铅-钡-铝磷酸盐玻璃应以 $>20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率冷却通过温度范围 $610\sim 716^\circ\text{C}$, 以免玻璃结晶.

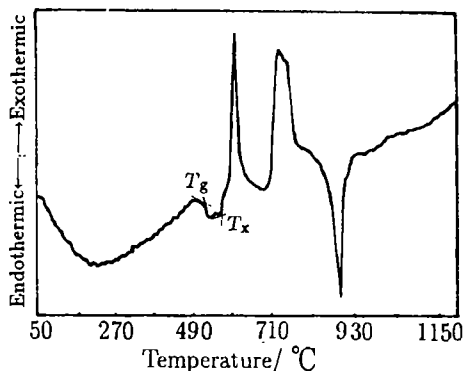


图 1 铅-钡-铝磷酸盐玻璃的差热分析曲线

Fig.1 DTA trace of a Pb-Ba-Al phosphate glass

The glass was heated at $10^\circ\text{C}/\text{min}$ from room temperature to 1200°C

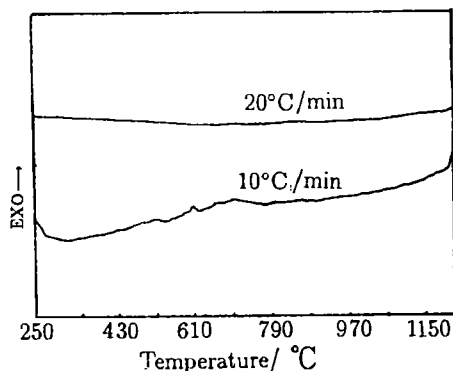


图 2 铅-钡-铝磷酸盐玻璃差热分析曲线

Fig.2 DTA signal versus temperature for a Pb-Ba-Al phosphate glass

The glass was cooled from 1200°C to 250°C at a cooling rate of 10 or $20^\circ\text{C}/\text{min}$

图 3 表示用热机械分析 (TMA) 测量的玻璃热膨胀尺寸变化与温度的关系. 从 TMA 曲线可得到玻璃转变温度 $T_g=528^\circ\text{C}$, 软化温度 565°C , 热膨胀系数 $11.7\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ($30^\circ\text{C}<T<520^\circ\text{C}$). 这些结果表明此玻璃的转变温度和软化温度都较低, 而热膨胀系数大. 许多磷酸盐玻璃的热膨胀系数大, 但是耐化学性差, 往往改善了耐化学性, 却带来热膨胀系数的明显减小. 然而, 磷酸铅基玻璃, 例如铅-钡 (或钪) 磷酸盐玻璃、铅-钡-铝磷酸盐玻璃, 不仅可以有高的热膨胀系数, 而且耐化学性良好. 最近, 我们发现铅-钡-铝磷酸盐玻璃也有良好的耐化学性, 并且上述结果表明: 这种玻璃还具有高的热膨胀系数, 也就是说, 这种玻璃是良好

耐化学性与高热膨胀系数的结合。

玻璃的热膨胀系数取决于玻璃结构的相连接性，热膨胀主要受磷酸盐玻璃中阳离子与非桥接氧之间的相互作用。所以，如果玻璃既要有高的热膨胀系数，又要有良好的耐化学性，就需改善磷酸盐链之间的交联强度，换句话说，在磷酸盐链中形成交联的阳离子特性，能决定磷酸盐玻璃的热膨胀系数的大小和耐化学性的好坏。在铅-钡-铝磷酸盐玻璃中的阳离子 Pb^{2+} 和 Ba^{2+} 的离子半径都相当大，并且带有两个电荷，它们能在磷酸盐链之间形成交联，而阳离子 Al^{3+} 带有三个电荷，能使阳离子交联的效果最大。此外，已经报道了阳离子铝在四面体配位时，能改善磷酸盐玻璃的耐化学性，而不减少它的热膨胀系数。在磷酸盐玻璃中，铝配位不仅取决于 Al_2O_3 含量，也取决于 O/P 比。在铅-钡-铝磷酸盐玻璃中 Al_2O_3 含量和 O/P 比，接近于以前报告的铅-钡-铝磷酸盐玻璃的相应值。因此，可以推断在铅-钡-铝磷酸盐玻璃中的铝配位，类似于铅-钡-铝磷酸盐玻璃中的铝配位，即铝在这种玻璃网络中主要是四面体配位，意味着这种玻璃也会显示良好的耐化学性，同时保持高的热膨胀系数。

3.2 红外研究

为了研究铅-钡-铝磷酸盐玻璃的结构，而测定了这种玻璃的近-中-远红外光谱，因为用红外光谱法能探查金属阳离子与它周围氧之间的键的性质，能区别哪些金属阳离子与氧主要呈共价键相互作用，哪些金属阳离子与聚磷酸盐阴离子键主要呈离子键相互作用。图 4 表示这种铅-钡-铝磷酸盐玻璃的近红外和中红外光谱。可以看到在 3470 、 1027 、 689 和 541cm^{-1} 处有四个分辨清楚的吸收带，通过与以前文献^[7,8]的比较，可以得到这些吸收带的归属。在 3470cm^{-1} 处的吸收带可以归因于游离 OH 基团或游离水分子的反称伸缩振动，如图所示，这吸收带很弱，意味着这玻璃中只存在少量水，这对玻璃的结构没有明显的影响。在 1027cm^{-1} 处的强吸收带是由于 PO_4^{3-} 离子的简正振动模 (ν_3 对称伸缩)。在 689cm^{-1} 处强度中等的吸收带可以归因于反对称的 P-O-P 键伸缩振动。在 541cm^{-1} 处的强吸收带接近于焦磷酸盐基团 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 的特征频率 ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 是 PO_4^{3-} 离子缩合成的二聚物)，这吸收带可以归因于 P-O-P 弯曲振动的谱频。

氧化物玻璃中金属与氧的相互作用，引起远红外吸收，可以归因于金属阳离子在它的氧笼中的振动。图 5 表示这种铅-钡-铝磷酸盐玻璃的远红外光谱，如图所示，在 403 、 124 和 115cm^{-1} 处有三个可代表真实结构的吸收带。光谱图中其它凹凸部分是由测试中的噪声引起，不是真实吸收带。因为吸收带的频率与阳离子质量及其含量有关，频率大致随 $m_c^{-1/2}$ 变化，式中 m_c 为阳离子质量^[9]，在所研究的玻璃中含有三种阳离子—铝、钡和铅，若以 m_c 增大的次序排列，则为 $\text{Al} < \text{Ba} < \text{Pb}$ ，所以，我们将吸收带 403 、 124 和 115cm^{-1} 分别归因于铝、钡和铅离子在它们的网络位上的振动。这些阳离子吸收带的位置，与它们在其它磷酸盐玻璃的远红外光谱中的位置相当一致^[10,11]。

众所周知，P=O 键在约 1280cm^{-1} 处产生特征吸收。然而，这种铅-钡-铝磷酸盐玻璃的红外光谱(图 4)，在 1280cm^{-1} 处的吸收带完全消失。这可以解释如下。 Al_2O_3 属于有条件

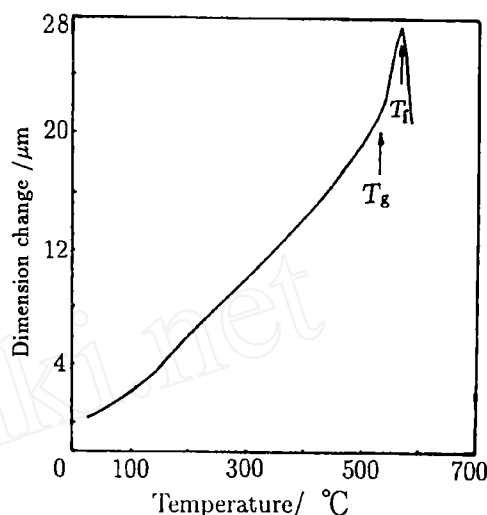


图 3 铅-钡-铝磷酸盐玻璃的热机械分析

Fig.3 TMA of a Pb-Ba-Al phosphate glass

Fig.3 TMA of a Pb-Ba-Al phosphate glass

的玻璃形成体,就是说,取决于特定的玻璃组成,它可以是一种玻璃形成体. 并且, Al_2O_3 与改性体 BaO 或 PbO 的化合物可以具有磷石英的结构^[12]. 当 Al_2O_3 在磷酸盐玻璃中的含量超过一定值时, Al_2O_3 能与 P_2O_5 反应形成方石英型 AlPO_4 结构,这时就打开 $\text{P}=\text{O}$ 键,新发生的电子对进入铝的 SP^3 杂化轨道,形成配位的共价键,换句话说, $\text{P}=\text{O}$ 基团消失^[13]. 这种玻璃没有 $\text{P}=\text{O}$ 特征吸收,指示玻璃中的氧键合主要是 $\text{P}-\text{O}-\text{M}$, M 代表金属阳离子. 然而, PbO 在磷酸盐玻璃中的行为却不同于 Al_2O_3 , 因为 Al 具有 SP^3 杂化空轨道,而 Pb^{2+} 是 $6S^2$ 离子,没有这种低能级的空成键轨道. 铅离子和钡离子的离子半径大,更可能处于八面体的氧环境中.

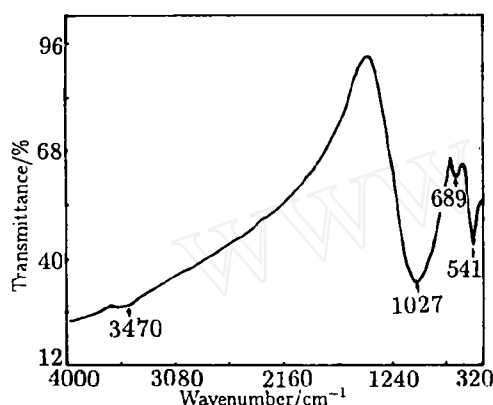


图 4 铅-钡-铝磷酸盐玻璃的近红外和中红外光谱

Fig.4 Near-and mid-infrared spectrum of a Pb-Ba-Al phosphate glass

通常,用 $Q^{[n]}$ 基团表示磷酸盐玻璃的结构, PO_4 四面体是磷酸盐玻璃的基本结构单元, $[n]$ 代表每个 PO_4 四面体中桥接氧原子的数目. 从上述对铅-钡-铝磷酸盐玻璃的红外研究表明: 这玻璃中的活性基团是 PO_4^{3-} 和 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 离子, 这玻璃由 PO_4 四面体的聚合链组成, 这些 PO_4 四面体通过桥接氧互相键合, 这些聚磷酸盐链是靠金属阳离子与 PO_4 四面体的非桥接氧之间的键合连接在一起的.

4 结论

本研究表明,新发展的铅-钡-铝磷酸盐玻璃具有某些有用的热性质,可用于玻璃失透和转变效应的基础研究,也能用于玻璃与高膨胀金属的密封. 这些性质是玻璃的熔化温度低 (891°C)、玻璃转变温度较低 (528°C)、软化温度也较低 (565°C)、热膨胀系数大 ($11.7 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$). 此玻璃的临界冷却速率为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$, 意味着它比铅钡磷酸盐玻璃容易结晶.

这种玻璃的红外光谱表明,玻璃的活性基团是 PO_4^{3-} 和 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 离子,红外光谱在 1280cm^{-1} 附近没有 $\text{P}=\text{O}$ 特征吸收带,指示玻璃中的氧键合主要是 $\text{P}-\text{O}-\text{M}$, 所以,这种铅-钡-铝磷酸盐玻璃主要由长链聚合的磷酸盐阴离子组成,它们靠 $\text{P}-\text{O}-\text{M}$ 互相连接在一起.

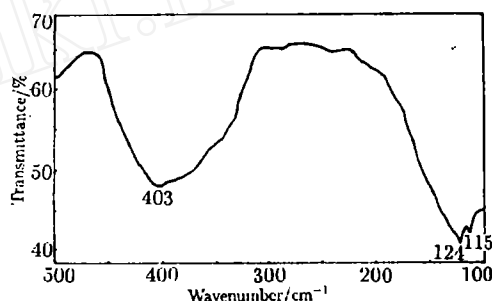


图 5 铅-钡-铝磷酸盐玻璃的远红外光谱

Fig.5 Far infrared spectrum of a Pb-Ba-Al phosphate glass

参 考 文 献

- 1 Salfs B C, Boatner L A. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1987, 70 (9): 615.
- 2 Guo Gongyi, Chen Yuli. *Mater. Chem. Phys.*, 1993, 35 (1): 49.
- 3 Guo Gongyi, Chen Yuli. *J. Non-Cryst. Solids*, 1993, 162 (1-2): 164.
- 4 Guo Gongyi, Chen Yuli. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, 78 (2): 501.
- 5 Ouchetto M, Elouadi B. *Phys. Chem. Glasses*, 1991, 32 (1): 22.
- 6 Lapp J C. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1992, 71 (10): 1544.
- 7 Corbridge D E C, Lowe E J. *J. Chem. Phys.*, 1954, 493.
- 8 Higazy A A, Bridge B. *J. Mater. Sci.*, 1985, 20 (7): 2345.
- 9 Exarhos G J, Risen Jr W M. *Solid state Communications*, 1972, 11 (5): 755.
- 10 Exarhos G J, Miller P J, risen Jr W M. *J. Chem. Phys.*, 1974, 60 (11): 4145.
- 11 Nelson B N, Exarhos G J. *J. Chem. Phys.*, 1979, 71 (7): 2739.
- 12 Morikawa H, Jcgoudez J, Mazieres C, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, 1981, 44 (1): 107.
- 13 Chakraborty S, Paul A. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1989, 8 (11): 1258.

Thermal Properties and Infrared Spectra of a Lead-Barium-Aluminum Phosphate Glass

GUO Gongyi

(Department of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University
Shanghai 200030 China)

CHEN Yuli

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai University Shanghai 200072 China)

Abstract

Thermal properties of a recently-developed lead-barium-aluminum phosphate glass were examined by means of differential thermal analysis. The glass exhibits a low melting temperature, relatively low glass transition and softening temperatures, and a high coefficient of thermal expansion. The infrared spectra of the glass are characterized by a very weak absorption band in the near-infrared region, the absence of a characteristic P=O absorption band in the mid-infrared region, and three well-resolved absorption bands in the far-infrared region indicating the vibrational motion of aluminum, barium and lead ions at their network sites.

Key words phosphate glass, thermal properties, infrared spectra