

Физическая химия

УДК 544.23

ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА СТРУКТУРУ ЩЕЛОЧНЫХ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

*В.Е. Еремяшев, Е.А. Трофимов, А.Н. Аникеев,
А.С. Лебедев, П.А. Затеева, К.И. Амирова*

Методами колебательной спектроскопии изучено влияние воды на структуру натриевых и калиевых боросиликатных стекол. Показано значительное влияние процесса образования гидроксильных групп на структурное положение катионов щелочных металлов в силикатной и боратной части структуры этих стекол. Сделан вывод об участии протонно-катионного обмена в образовании гидроксильных групп в структуре натриевых и калиевых боросиликатных стекол изученных составов.

Ключевые слова: боросиликатное стекло, вода, структура, спектроскопия.

Введение

При исследовании состояния воды в щелочных боросиликатных стеклах методом ИК-спектроскопии в ближней области установлено, что высокотемпературное насыщение щелочных боросиликатных стекол водой сопровождается как поглощением воды в молекулярной форме, так и образованием гидроксильных групп [1, 2]. Целью настоящего исследования стало изучение анионной структуры безводных и водонасыщенных стекол систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ методами колебательной спектроскопии и использование полученных данных для расшифровки механизма образования гидроксильных групп в натриевых и калиевых боросиликатных стеклах.

Экспериментальная часть

В процессе экспериментального исследования были синтезированы безводные и водонасыщенные стекла с различным соотношением $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ и постоянным отношением $\text{M}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3 = 1$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) по методикам, описанным в работах [1, 2]. Химический состав безводных стекол и общее содержание воды в полученных водосодержащих стеклах приведены в таблице.

Образец	Химический состав исходного стекла (по синтезу), мол. %				H_2O , мас. %
	Na_2O	K_2O	B_2O_3	SiO_2	
6NBS	20	–	20	60	14,6
5NBS	25	–	25	50	12,9
4NBS	30	–	30	40	14,9
6KBS	–	20	20	60	12,0
5KBS	–	25	25	50	15,3
4KBS	–	30	30	40	40,5

По данным ранее проведенного методом ИК-спектроскопии в ближней области исследования вода в этих стеклах распределена между молекулярной формой в силикатной и боратной части их структуры и гидроксильными группами, представленными Si–ОН группами [2].

Изучение особенностей анионной структуры полученных безводных и водосодержащих стекол было выполнено методами ИК-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). ИК-спектры пропускания в интервале от 400 до 2000 cm^{-1} регистрировались на однолучевом ИК Фурье-спектрометре Nexus–870. Исследуемые образцы при этом запрессовывались в таблетки с КВг. Для накопления и первичной обработки спектров было использовано про-

граммное обеспечение OMNIC. Спектры КР в интервале $300\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ регистрировались на спектрометре iHR 320 Labram с гелий-неоновым лазером ($\lambda = 632,8\text{ нм}$) и микроскопом Olimpus VX41 в течение 30 сканов со временем экспозиции 30 секунд. Для регистрации спектров КР из образцов стекол были изготовлены плоскопараллельные пластины толщиной $0,2\text{--}0,5\text{ мм}$, которые были отшлифованы и отполированы с двух сторон. Полученные ИК- и КР-спектры безводных и водонасыщенных стекол приведены на рис. 1–4.

Результаты и их обсуждение

В ИК-спектрах безводных стекол натриевой и калиевой систем с более низкими содержаниями щелочного катиона и бора (6NBS и 6KBS) доминирует полоса с максимумом около 1030 см^{-1} , которая представляет собой суперпозицию двух близкорасположенных полос поглощения (рис. 1). При увеличении содержания бора и натрия в составе стекол (5NBS и 5KBS) у этой полосы четко проявляются два отдельных максимума около 970 см^{-1} и 1070 см^{-1} . При дальнейшем увеличении доли натрия и бора в составе стекол (4NBS и 4KBS) наблюдается рост относительной интенсивности полосы 970 см^{-1} . В ИК-спектрах всех стекол натриевой и калиевой системы также присутствуют полосы поглощения около 450 и 1420 см^{-1} . При увеличении содержания щелочного катиона и бора в составе стекол интенсивность полосы около 450 см^{-1} уменьшается, а полосы около 1420 см^{-1} увеличивается. В ИК-спектрах водонасыщенных стекол натриевой и калиевой систем наблюдается значительное увеличение интенсивности поглощения около 970 см^{-1} и уменьшение интенсивности полосы с максимумом около 1070 см^{-1} (рис. 2). Одновременно в ИК-спектрах всех водонасыщенных стекол падает интенсивность полос около 720 и 1420 см^{-1} .

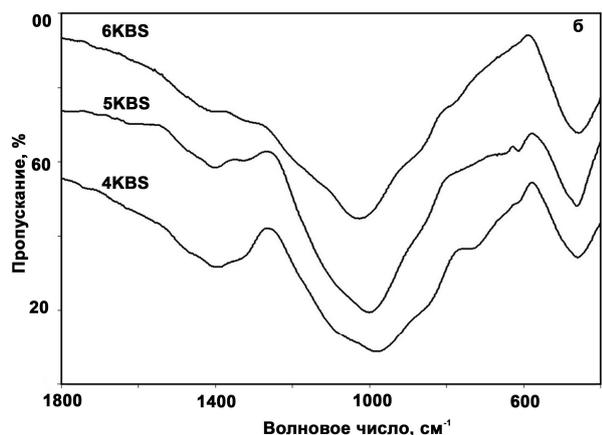
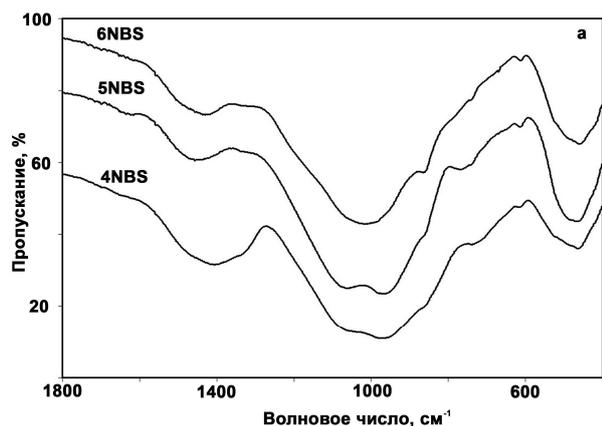


Рис. 1. ИК-спектры безводных натриевых (а) и калиевых (б) стекол

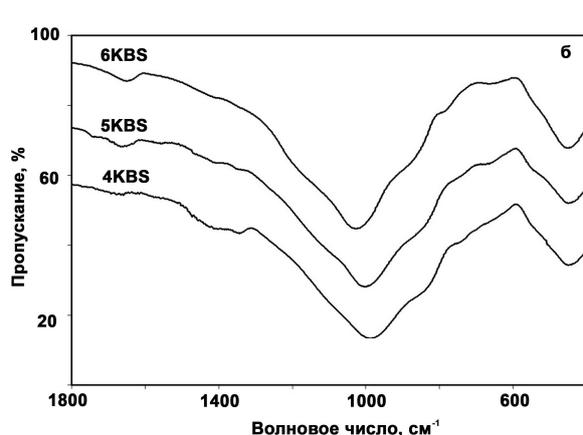
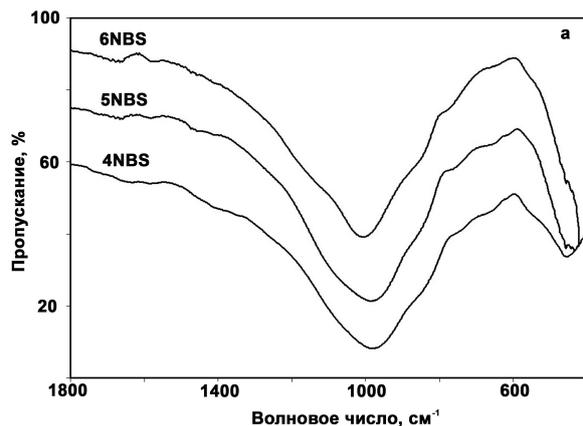


Рис. 2. ИК-спектры водонасыщенных натриевых (а) и калиевых (б) стекол

ИК-полосы с максимумами около 450 и 1070 см^{-1} обусловлены, соответственно, деформационными и асимметричными валентными колебаниями связей Si–O–Si в сложных силикатных анионах. Уменьшение их относительной интенсивности при изменении состава стекла отражает

уменьшение относительной доли силикатной составляющей структуры стекла [3]. Поглощение в области около 970 см^{-1} связано с асимметричными валентными колебаниями связи В–О в составе тетраэдров VO_4 [3, 4]. Поведение этой полосы в ИК-спектрах стекол обеих систем указывает на уменьшение доли тетраэдров данного типа в структуре стекол. Полосы с максимумами около 1420 см^{-1} связаны с валентными колебаниями связи В–О в составе треугольников VO_3 [3]. Следовательно, увеличение интенсивности полосы около 1420 см^{-1} в ИК-спектрах, наблюдаемое при увеличении содержания щелочного катиона и бора в составе безводных стекол, указывает на рост в структуре исследованных стекол доли треугольников VO_3 . Более низкая интенсивность этой полосы в ИК-спектрах водосодержащих стекол указывает на то, что в их структуре (в отличие от безводных стекол) весь бор находится в составе тетраэдров VO_4 .

В низкочастотной области спектров КР безводных натриевых и калиевых стекол (рис. 3) присутствует две близкие по интенсивности полосы: широкая полоса около $530\text{--}580\text{ см}^{-1}$ и узкая полоса 635 см^{-1} . В высокочастотной части спектра КР натриевого стекла наблюдаются слабая полоса с максимумом около 960 см^{-1} и интенсивная полоса с максимумом около 1100 см^{-1} с плечом около 1150 см^{-1} . В спектрах КР стекол натриевой системы интенсивность полос выше, чем в калиевой системе. С уменьшением доли силикатной составляющей в составе стекла интенсивность полосы около $530\text{--}580\text{ см}^{-1}$ падает, а интенсивность полосы около 635 см^{-1} растет. Это сопровождается увеличением интенсивности полосы около 960 см^{-1} и уменьшением интенсивности плеча около 1150 см^{-1} .

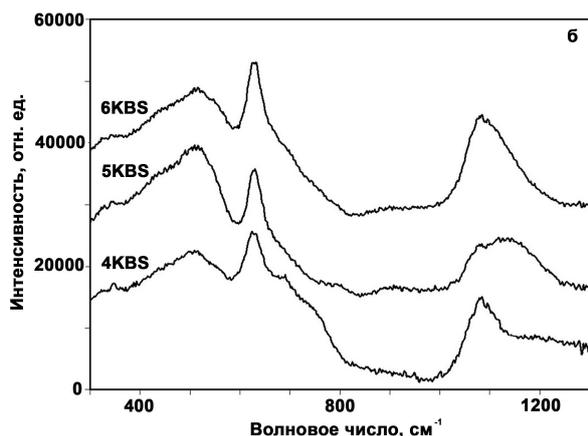
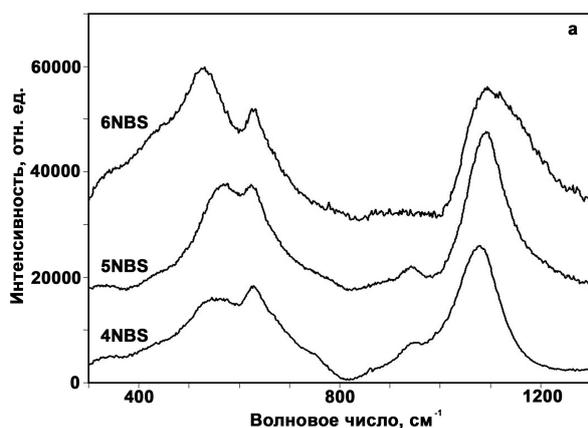


Рис. 3. Спектры КР безводных натриевых (а) и калиевых (б) стекол

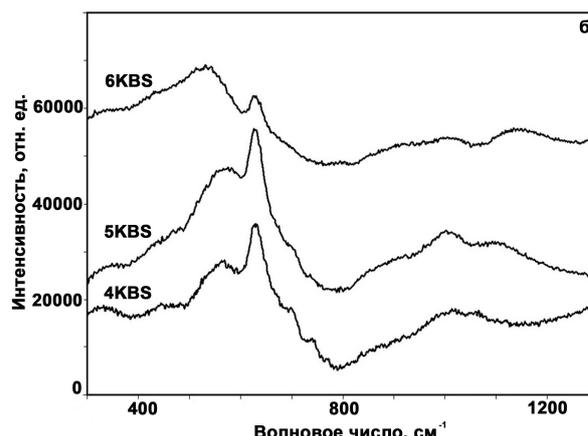
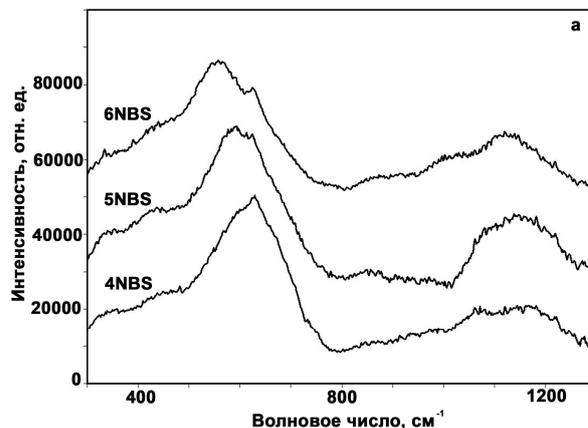


Рис. 4. Спектры КР водонасыщенных натриевых (а) и калиевых (б) стекол

В спектрах КР всех водонасыщенных стекол (рис. 4) по сравнению со спектрами безводных стекол наблюдается значительное уменьшение интенсивности полос $530\text{--}580\text{ см}^{-1}$ и 1100 см^{-1} с плечом около 1150 см^{-1} . Одновременно возрастает интенсивность полосы около 635 см^{-1} .

Широкая полоса около $530\text{--}580\text{ см}^{-1}$ связана с симметричными валентными и деформационными колебаниями мостиковых связей Si-O-Si [5]. Уменьшение ее интенсивности при снижении доли SiO_2 в составе стекол свидетельствует об уменьшении доли мостиковых связей Si-O-Si . Уз-

кая полоса с максимумом 635 см^{-1} связана с «дышащими» колебаниями смешанных боросиликатных колец, построенных из тетраэдров SiO_4 и BO_4 [6]. Увеличение интенсивности этой полосы в спектрах КР стекол связано с ростом доли четырехкоординированного бора, находящегося в составе тетраэдров BO_4 . Полоса с максимумом около 960 см^{-1} была отнесена к валентным колебаниям немостиковых связей структурных единиц Q^2 (тетраэдров SiO_4 с двумя мостиковыми атомами кислорода) [5]. Присутствие полосы с максимумом около 1100 см^{-1} и ее плеча около 1150 см^{-1} обусловлено колебаниями концевых атомов кислорода силикатных структурных единиц Q^3 (тетраэдров SiO_4 с тремя мостиковыми атомами кислорода), связанных между собой и в окружении полностью полимеризованных Q^4 единиц (тетраэдров SiO_4 с четырьмя мостиковыми атомами кислорода), соответственно [7]. Наблюдаемое в спектрах водосодержащих стекол уширение полос обусловлено увеличением разброса значений длин и углов связей Si-O без изменения доли основных структурных единиц.

Заключение

Таким образом, основными структурными единицами натриево- и калиевоборосиликатных стекол являются силикатные тетраэдры с двумя, тремя и четырьмя мостиковыми атомами кислорода (Q^2 , Q^3 и Q^4 единицы), а также бор-кислородные треугольники BO_3 и тетраэдры BO_4 . При этом ионы натрия и калия координируют заряд немостикового кислорода в тетраэдрах SiO_4 и четырехкоординированного бора в тетраэдрах BO_4 . Силикатная часть структуры натриевых стекол является более деполимеризованной во всем диапазоне составов, так как содержит больше немостиковых атомов кислорода, а в боратной части структуры калиевых стекол выше доля тетраэдров BO_4 , образующихся с участием ионов щелочных металлов. Это указывает на более значительное перераспределение натрия, по сравнению с калием, в пользу силикатной части структуры этих стекол. Наблюдаемые различия ИК и КР спектров безводных и водонасыщенных стекол указывают на то, что по сравнению с безводными стеклами в структуре водонасыщенных стекол выше доля тетраэдров SiO_4 с двумя и тремя мостиковыми атомами кислорода (Q^2 и Q^3 единицы) и тетраэдров BO_4 . Увеличение доли четырехкоординированного бора в составе тетраэдров BO_4 с уменьшением доли трехкоординированного бора в составе треугольников BO_3 указывает на более значительное участие щелочных катионов в компенсации заряда ионов бора в тетраэдрах в структуре водонасыщенных стекол. Увеличение участия натрия и калия в координации заряда четырехкоординированного бора в тетраэдрах BO_4 указывает на то, что увеличение доли немостиковых атомов кислорода в составе тетраэдров SiO_4 должно сопровождаться участием водорода в координации их заряда. Поэтому образование Si-OH групп, ранее обнаруженное в структуре водонасыщенных натриевых и калиевых боросиликатных стекол [2], является следствием протекания протонно-катионного обмена с участием водорода и ионов щелочных металлов, координирующих немостиковые атомы кислорода.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы в рамках соглашения № 14.В37.21.0608 и контракта на выполнение поисковых научно-исследовательских работ для государственных нужд № П–735.

Литература

1. Еремяшев, В.Е. Влияние кальция и бария на поведение воды в натриевом боросиликатном стекле / В.Е. Еремяшев, Л.А. Шабунина, Т.П. Салова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2012. – Вып. 7. – № 1 (260). – С. 23–28.
2. Еремяшев, В.Е. Поведение воды в натриевых и калиевых боросиликатных стеклах / В.Е. Еремяшев, Л.А. Шабунина, Т.П. Салова // Стекло и керамика. – 2012. – В печати.
3. Wan, J. The Coordination State of B and Al of Borosilicate Glass by IR Spectra / J. Wan, J. Cheng, P. Lu // Journal of Wuhan University of Technology – Mater. Sci. Ed. – 2008. – Vol. 23, No 3. – P. 419–421.
4. Xiu, T. Alkali-free borosilicate glasses with wormhole-like mesopores / T. Xiu, Q. Liu, J. Wang // J. Mater. Chem. – 2006. – No 16. – P. 4022–4024.
5. McMillan, P.F. Structural studies of silicate glasses and melts – applications and limitations of Raman spectroscopy / P.F. McMillan // American Mineralogist. – 1984. – Vol. 69. – P. 622–644.

6. Manara, D. Advances in understanding the structure of borosilicate glasses: a Raman spectroscopy study / D. Manara, A. Grandjean, D.R. Neuville // American Mineralogist. – 2009. – Vol. 94. – P. 777–784.

7. Matson, P.W. The structure of high-silica alkali-silicate glasses. A Raman spectroscopic investigation / P.W. Matson, S.K. Sharma, J.A. Philpotts // J. Non-Cryst. Solids. – 1983. – Vol. 58, No 5. – P. 323–352.

Поступила в редакцию 3 сентября 2012 г.

EFFECT OF WATER ON STRUCTURE OF SODIUM AND POTASSIUM BOROSILICATE GLASSES

The effect of the solubility of water on the structure the sodium and potassium borosilicate glasses was investigated by the methods of vibrational spectroscopy. The significant effect of the formation of hydroxyl groups on the structural position of the alkali metal cations in the silicate and borate parts of the structure of these glasses was found. The participation of the proton-cation exchange in the formation of hydroxyl groups in the glasses of these compositions was shown.

Keywords: borosilicate glass, water, structure, spectroscopy.

Eremyashev Viatcheslav Evgenevich – PhD (Geo&Min), Head of Physical Subdepartment, South Ural State University, Zlatoust Branch. 16, Turgeneva street, Zlatoust, Chelyabinsk Region, 456200.

Еремяшев Вячеслав Евгеньевич – кандидат геолого-минералогических наук, заведующий кафедрой физики, Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте. 456200, г. Златоуст, Челябинская обл., ул. Тургенева, 16.

E-mail: vee-zlat@mineralogy.ru

Trofimov Evgeny Alekseevich – PhD (Chemistry), Associate Professor of the General Metallurgy Subdepartment, South Ural State University, Zlatoust Branch. 16, Turgeneva street, Zlatoust, Chelyabinsk Region, 456200.

Трофимов Евгений Алексеевич – кандидат химических наук, доцент кафедры общей металлургии, Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте. 456200, г. Златоуст, Челябинская обл., ул. Тургенева, 16.

E-mail: tea7510@gmail.com

Anikeev Andrey Nikolaevich – Postgraduate Student of the General Metallurgy subdepartment, South Ural State University, Zlatoust Branch. 16, Turgeneva street, Zlatoust, Chelyabinsk Region, 456200.

Аникеев Андрей Николаевич – аспирант кафедры общей металлургии, Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте. 456200, г. Златоуст, Челябинская обл., ул. Тургенева, 16.

E-mail: anikeev-ml@mail.ru

Lebedev Alexey Sergeevich – Postgraduate Student of the Institute of Mineralogy of UB RAS, Researcher, Department of Scientific Research, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Лебедев Алексей Сергеевич – аспирант Института минералогии УрО РАН, научный сотрудник; Управление научных исследований, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: lebedev@mail.ru

Zateeva Polina Andreevna – Student of Geological Subdepartment, South Ural State University, Miass Branch. 10, 8 July street, Miass, Chelyabinsk Region, 456304.

Затеева Полина Андреевна – студент геологического факультета, Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Миассе. 456304, Миасс, Челябинская область, ул. 8 Июля, д. 10.

E-mail: zateeva@mail.ru

Amirova Kristina Irekovna – Student of Geological Subdepartment, South Ural State University, Miass Branch. 10, 8 July street, Miass, Chelyabinsk Region, 456304.

Амирова Кристина Ирековна – студент геологического факультета, Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Миассе. 456304, Миасс, Челябинская область, ул. 8 Июля, д. 10.

Email: kris@ya.ru