

$x\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃的熔融态结构*

徐 曙 邬 学 文

华东师范大学分析测试中心, 上海, 200062

1989年7月4日收到

本文应用变温核磁共振技术研究了 $x\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3$ 二元玻璃体系的熔融态结构。结果表明, $R \leq 0.5$ 的熔体中存在两种较为稳定的结构: 在 $730-780^\circ\text{C}$ 温度区域形成了 B 原子间以双桥氧连接的网状结构; 在 $880-920^\circ\text{C}$ 温度区域形成了 B 原子间含三桥氧的链状结构。当 $R > 0.5$ 时熔体中只存在第一种结构。

PACC: 3325; 4270C; 0720K; 6116N

一、引 言

近年来陆续有报道运用变温核磁共振 (NMR) 技术研究玻璃的熔体结构^[1-3], 但基本上局限于单一组分玻璃, 如 B_2O_3 , SiO_2 玻璃等。

本文应用变温 NMR 技术测量了二元玻璃体系 $x\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3$ 中 $R = 0.25$ 和 $R = 0.75$ 玻璃的熔体 NMR 谱 (R 为 Na_2O 与 B_2O_3 的摩尔比), 并结合 B_2O_3 ^[3] 和 $R = 0.5$ ^[4] 的实验结果, 提出了 $x\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3$ 二元体系玻璃熔体结构的模型。

二、实 验

样品原料采用化学纯的 H_3BO_3 和 Na_2CO_3 , 用分析天平称量经研细拌匀后放入陶瓷坩埚内, 在 1000°C 温度下保温 2 h, 骤冷形成玻璃并研成粉状, 放入石英管待测。

样品测试在自行研制的 CW-NMR 波谱仪^[5]上进行, 谱仪配有变温探头^[6]。谱仪工作频率为 30 MHz, 对应 ^{11}B NMR 的磁场强度为 2.2 T。微弱的 NMR 信号经过计算机累加处理, 以提高信噪比。最后对 NMR 谱的宽线部分进行计算机拟合, 求得电器极耦合常数 θ_{cc} , 电场梯度不对称因子 η 和偶极宽度 2σ 。对于玻璃呈熔融态时的 NMR 谱简单以微分谱的峰-峰宽度定义为谱宽 w 。图 1 是在本实验条件下获得的 $R = 0.25$ 玻璃的部分变温 ^{11}B NMR 谱(吸收信号的一次微分谱)。 $Q_{cc}-T$, $2\sigma-T$ 和 $w-T$ 的关系如图 2, 图 3 和图 4 所示。

* 国家自然科学基金资助的课题。

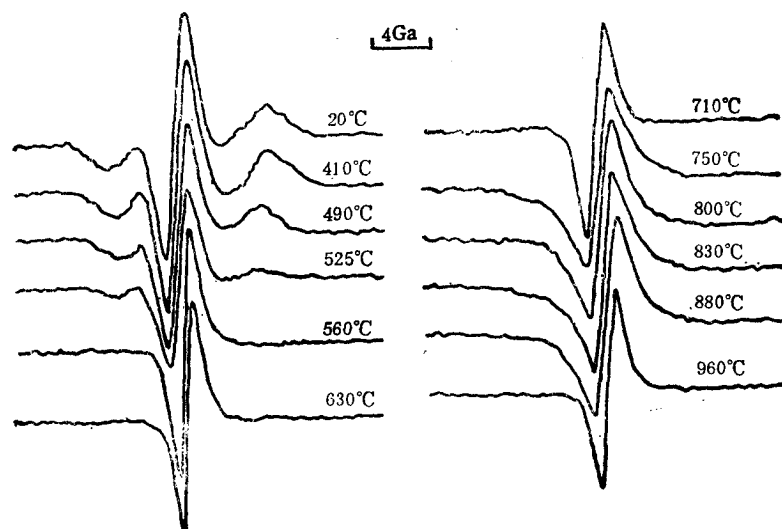


图1 $0.25 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃在不同温度下的部分 ^{11}B NMR 谱(一次微分谱)

三、讨 论

Bray 等人^[7,8]曾用 NMR 方法测定了 $x\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃态的结构,认为在 $R=0.25$ 和 $R=0.5$ 时,玻璃的基本结构单元分别为四硼酸盐和二硼酸盐; $R=0.75$ 时,部分的二硼酸盐转化为偏硼酸盐和散式 BO_4 。Martin 等人^[9]测量了相应的玻璃转变温度 T_g 。

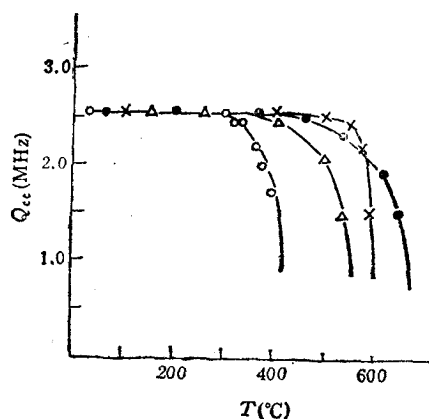


图2 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃的 $Q_{cc}-T$ 曲线 ○为 $R=0$, $T_g=250^\circ\text{C}$; △为 $R=0.25$, $T_g=475^\circ\text{C}$; ×为 $R=0.5$, $T_g=480^\circ\text{C}$; ●为 $R=0.75$, $T_g=400^\circ\text{C}$

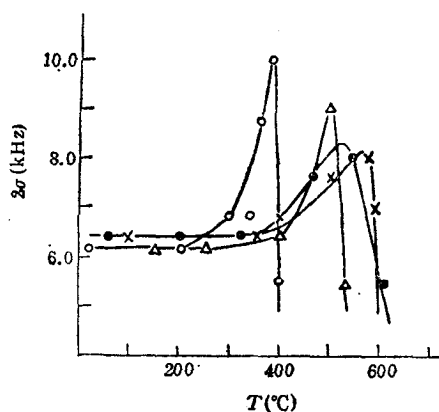


图3 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃的 $2\sigma-T$ 曲线 图注同图2

由图2和图3可知¹⁾,当 $T < T_g$ 时,电四极耦合常数 Q_{cc} 和偶极宽度 2σ 基本保持

1) $R=0.75$ 玻璃中有对称与非对称两种 BO_3 结,对应有不同的计算机拟合参数,这里只画出对称 BO_3 的拟合参数,这对结构分析没有影响。

不变,说明在这一温度区域内的玻璃态结构未变。

当 $T > T_g$ 时, NMR 谱的线型开始发生明显的变化, Q_{cc} 值随着温度的上升开始

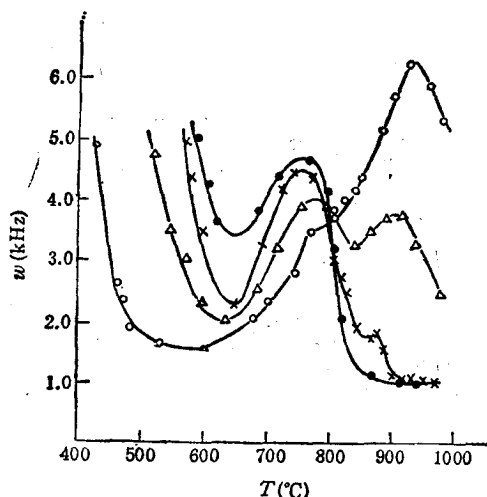


图 4 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 熔体的 $w-T$ 曲线 图注同图 2

减小,说明玻璃内部的网络结构开始发生畸变和振动,使电四极相互作用被逐步平均.与此同时, 2σ 值在温度略高于 T_g 时反而变大,我们认为这是由于在玻璃结构开始发生改变的初期,网络畸变占据主要地位^[3].

随着温度进一步上升,网络振动随之加强,宽线部分迅速消失,谱线迅速变窄,并且呈单纯的洛仑兹线型,表明玻璃已由玻璃态进入熔融态。

图 4 是进入熔融态后的 NMR 谱宽和温度的关系.从图 4 中可看出,随着温度的升高, NMR 谱线由窄转而变宽,这说明熔体中开始形成较为稳定的新结构.对于 $R=0.25$ 和 $R=0.5$ 的 NMR 谱有两次重复变宽的现象,对应着两种不同熔体结构的形成. Sperry 等人认为^[10]在 B_2O_3 玻璃的熔体中

存在两种结构,即在形成 B 原子间以三桥氧连接的 B_2O_3 为基本结构单元的链状结构以前,存在着 B 原子间以双桥氧连接的链状过渡结构(参阅图 5).从 NMR 的结果来看 B_2O_3 熔体谱宽的上升在接近 800°C 处略有停顿,证实了有可能存在这种结构.但是这种

玻璃组成	玻璃态结构	熔体结构 I	熔体结构 II	熔体结构 III
B_2O_3				
$0.25\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$				
$0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$				
$0.75\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$				

图 5 $x\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃态至熔融态结构

结构较不稳定,随着温度的继续上升,很快地向三桥氧结构转化。由于 $R = 0.25$ 和 $R = 0.5$ 玻璃的 NMR 谱宽随温度有类似的变化过程,我们有理由相信在 $x\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3$ 二元体系玻璃的熔体中也存在着两种结构,在较低温度时 B 原子间含双键的结构(结构 I)和较高温度时 B 原子间含三桥氧的结构(结构 II)。两种结构的相对稳定性和 R 有关。根据图 4 的结果,结构 I 的 NMR 谱宽随 R 的增大变宽,而结构 II 的谱宽则下降,表明 $x\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃中碱金属氧化物的增多有利于形成结构 I 而不利形成结构 II。对此作以下的解释: B_2O_3 熔体中结构 II 的形成是含有孤对电子的 O 原子和具有受主性质的 B 原子发生作用的结果,这种结构远比含双桥氧的链结构 I 稳定^[10]。但是,由于在 $x\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3$ 熔体中存在四配位的 B 原子,使得其结构 I 为网状结构。显然四配位 B 原子越多,网络的支链也越多,结构 I 就越紧密和稳定。另一方面,由于 B 原子的存在,减少了具有受主性质的 B 原子数,使得结构 II 的链长度变短甚至不出现这种结构,如 $R = 0.75$ 的熔体结构。

图 5 是 B_2O_3 和 $x\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃熔体的结构模型,根据本文的结果,结构 I 出现的温度为 $730\text{—}780^\circ\text{C}$;结构 II 出现的温度为 $880\text{—}920^\circ\text{C}$ 。当温度继续升高时,结构 II 开始断裂,最终成为游离的 B_2O_3 和 B_2O 分子,即结构 III。

- [1] M. Rubinstein, *Phys. Rev.*, **B**, 14(1976), 2778.
- [2] E. Schueider, Ph. D. Thesis, Univ. of California, (1985).
- [3] 徐曙、潘麟章、邬学文,物理学报, **37**(1988), 1866.
- [4] 徐曙、潘麟章、邬学文,科学通报, **34**(1989), 1533.
- [5] 潘麟章、田丰、徐曙、李斌,波谱学杂志, **6**(1989), 115.
- [6] 潘麟章、徐曙、田丰,波谱学杂志, **5**(1988), 295.
- [7] G. E. Jellison, Jr. and P. J. Bray, *J. Non-cryst. Solids*, **29**(1978), 187.
- [8] Y. H. Yun and P. J. Bray, *J. Non-cryst. Solids*, **44**(1981), 227.
- [9] S. W. Martin and C. A. Angell, *J. Non-cryst. Solids*, **66**(1984), 437.
- [10] L. L. Sperry and I. D. Mackenzie, *Phys. Chem. Glass*, **9**(1968), 3.

TEMPERATURE-DEPENDENT ^{11}B NMR STUDIES OF $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ GLASSES

XU SHU WU XUE-WEN

Analytical Center, East China Normal University, Shanghai, 200062

(Received 4 July 1989)

ABSTRACT

The molten structure of $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ glasses are investigated by the temperature-dependent ^{11}B CW-NMR technique. The results show that, as $R \leq 0.5$ there are two stable configurations in the molten state. One configuration, occurring at $730\text{—}780^\circ\text{C}$, has two bridge-oxygen atoms between two boron atoms; and the other configuration, occurring at $880\text{—}920^\circ\text{C}$, has three bridge-atoms between two boron atoms. But only the first configuration exists as $R > 0.5$.

PACC: 3325; 4270C; 0720K; 6116N