

锂硼钒酸盐玻璃的 ^{11}B 核磁共振研究*

田 丰 郭学文 潘麟章 吴肖令

(华东师范大学物理系)

1986年11月3日收到

提 要

用 ^{11}B 连续波核磁共振谱研究了锂硼钒酸盐玻璃的结构,测量了 BO_4 , BO_3 和 BO_2 各结构单元的比例. 实验表明,锂硼钒酸盐玻璃中 N_4 的最大值近似为一常数,与 V_2O_5 的含量无关. Li_2O 被 V_2O_5 和 B_2O_3 分享. 并推测 V_2O_5 与 B_2O_3 可能结合生成 (BV_2O_7) 基团.

一、引 言

利用核磁共振(NMR)技术研究硼酸盐玻璃结构已经取得了很大的进展^[1-3]. 早在60年代初,Bray^[1,4]等人便开始研究 $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 二元玻璃体系. 1982年Feller^[5]等人在以前反复研究的基础上,提出一个比较完整的关于 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 二元玻璃结构的模型(以下简称FDB模型). 根据FDB模型, $x\text{Li}_2\text{O} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃的形成区可以划分为三个区域. 第一区域, $R \leq 0.4$ ($R = x/y$, x, y 分别为 Li_2O 和 B_2O_3 的摩尔含量),四配位硼的百分比 N_4 满足 $N_4 = R$ 关系, Li_2O 的加入将使硼酐转变成二硼酸盐和四硼酸盐. 到 $R = 0.4$ 时硼酐耗尽. 第二区域, $0.4 \leq R \leq 1.0$,随着 Li_2O 含量的进一步增加,二硼酸盐和四硼酸盐分解成散式 BO_2 结构和偏硼酸盐. 第三区域, $R \geq 1.0$,散式 BO_2 结构和偏硼酸盐转变成焦硼酸盐和正硼酸盐.

Yun和Bray^[6]对 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$,郭学文^[7]对 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 三元玻璃体系作了系统的研究. 他们的研究表明:(1)这两种玻璃的形成区都可分为三个区域,在第一区域内(钠硼硅酸盐玻璃 $R \leq 0.5$,锂硼硅酸盐玻璃 $R \leq 0.4$), N_4 基本上满足 $N_4 = R$ 关系,这说明在该区域内 Na^{+} 或 Li^{+} 主要与 B_2O_3 网络结合. 整个三元体系可近似视作 $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 二元体系稀释在 SiO_2 的网络中;(2)在第二区域内, R_2O 的加入将导致产生 BSiO_3 结构,即所谓的Reedmergnerite结构,而不是产生非对称的 BO_3 结构(BO_3). 所以在这一区域内,随着 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 的比例增大, $N_{4\text{max}}$ 也明显增大.

本文试图利用 ^{11}B 连续波核磁共振(CW-NMR)技术研究 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ 三元玻璃的结构,并与实验结果作比较.

二、实 验

样品原料采用优级纯(G. R.)的硼酸粉(H_3BO_3),化学纯(C. P.)的碳酸锂(Li_2CO_3)

* 中国科学院科学基金资助的课题.

和五氧化二钒 (V_2O_5). 用分析天平称量, 搅拌均匀后放入 50ml 的陶瓷坩埚内, 在 1000°C 左右的温度下熔融 90—120 min, 待样品中气泡完全消失后, 取出样品倾倒在黄铜板上, 再用一块黄铜板覆盖在样品上, 使其骤冷. 所有样品都制成粉末状, 放在不含硼的试管中待测. 共制备了 33 个样品, 分属于 K 为 0.1, 0.4, 0.7, 1.0 系列. 每个系列中的样品各为不同 R 值 (K 的定义为 $K = z/y$, z 为 V_2O_5 的摩尔含量). 全部样品的组成列于表 1 中.

表 1 $\text{XLi}_2\text{O} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{V}_2\text{O}_5$ 玻璃的组成及其 N_4, N_{3S} 和 N_{3A} 的实验值

K	R	N_4	N_{3A}	N_{3S}	K	R	N_4	N_{3A}	N_{3S}
0.1	0.1	0.09	0	0.91	0.4	2.0	0.37	0.43	0.20
0.1	0.2	0.19	0	0.81	0.4	2.6	0.297	0.47	0.23
0.1	0.3	0.27	0	0.73					
0.1	0.4	0.34	0	0.66	0.7	0.5	0.25	0	0.75
0.1	0.6	0.39	0	0.61	0.7	0.6	0.28	0	0.72
0.1	0.8	0.43	0.27	0.30	0.7	1.0	0.32	0.16	0.52
0.1	1.0	0.43	0.42	0.15	0.7	1.7	0.41	0.29	0.30
0.1	1.2	0.37	0.45	0.18	0.7	2.0	0.43	0.30	0.27
0.1	1.6	0.32	0.48	0.20	0.7	2.6	0.41	0.31	0.28
					0.7	3.0	0.35	0.33	0.32
0.4	0.2	0.18	0	0.82					
0.4	0.4	0.29	0	0.71	1.0	0.8	0.25	0.08	0.67
0.4	0.5	0.32	0.03	0.65	1.0	1.3	0.30	0.18	0.52
0.4	0.8	0.36	0.17	0.46	1.0	1.7	0.36	0.21	0.43
0.4	1.0	0.38	0.31	0.31	1.0	2.0	0.39	0.22	0.39
0.4	1.2	0.42	0.44	0.13	1.0	2.4	0.43	0.24	0.31
0.4	1.4	0.43	0.46	0.11	1.0	2.8	0.44	0.23	0.33
0.4	1.7	0.42	0.46	0.12	1.0	3.0	0.43	0.24	0.33

样品测试在自行研制的宽线 CW-NMR 谱仪上进行. 谱仪的磁场强度为 2.2×10^4 Gs. 长时间的磁场稳定度可达 $6 \times 10^{-6}\text{h}^{[8]}$. 射频场频率为 30MHz, 扫场宽度为 80 Gs 左右, 调制场频率为 64Hz, 调场幅度 (峰-峰值) 为 4.6Gs. 一次扫场时间为 2—2.5 min. 弱信号由计算机经过 16 次累加处理, 以提高信噪比. 最后通过计算机进行谱拟合, 求出 BO_4 , BO_{3S} 和 BO_{3A} 结构的百分比 (N_4 , N_{3S} 和 N_{3A}).

三、结果与讨论

图 1 是在本实验条件下获得的 $K = 0.4$ 系列属于不同 R 值样品的 ^{11}B NMR 谱 (一次微分谱). 图 1 中光滑曲线是计算机产生的理论曲线. 所有样品的 N_4 , N_{3S} 和 N_{3A} 值列于表 1 内. 图 2 至图 4 分别是 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ 玻璃的 N_4 - R , N_{3S} - R 和 N_{3A} - R 曲线. 图中 $K = 0$ 曲线是 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 二元系统的曲线^[9].

图 2 N_4 - R 曲线的第一段直线的斜率明显地随着 K 的增大而减小. 这与 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 和 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 玻璃明显不同. 这个现象说明, 所加入的 Li_2O 不但与 B_2O_3 作用, 也与 V_2O_5 相结合, 即 V_2O_5 和 B_2O_3 分享 Li_2O . 只有与 B_2O_3 发生作用的 Li_2O 会产生 BO_4 基团, 所以分享的结果表现为 N_4 随 R 增长的速率下降. 在这一区域内可以写出两个

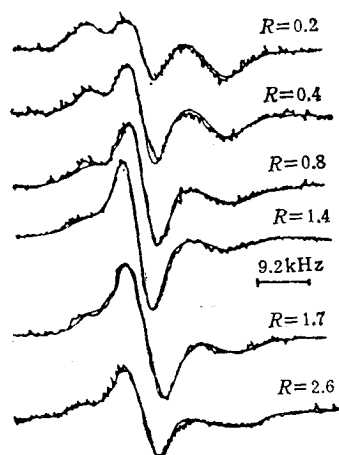


图1 $x\text{Li}_2\text{O} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{V}_2\text{O}_5$ 玻璃 ^{11}B NMR 一次微分谱 ($K = y/z = 0.4$) 以及计算机拟合谱(光滑曲线)

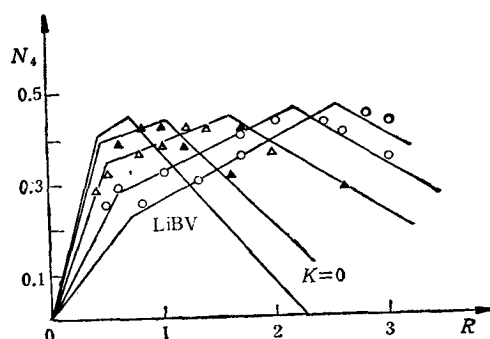


图2 $x\text{Li}_2\text{O} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{V}_2\text{O}_5$ 玻璃 N_4 - R 曲线 $\blacktriangle$ 为 $K=0.1$; $\triangle$ 为 $K=0.4$; $\blacksquare$ 为 $K=0.7$; $\square$ 为 $K=1.0$

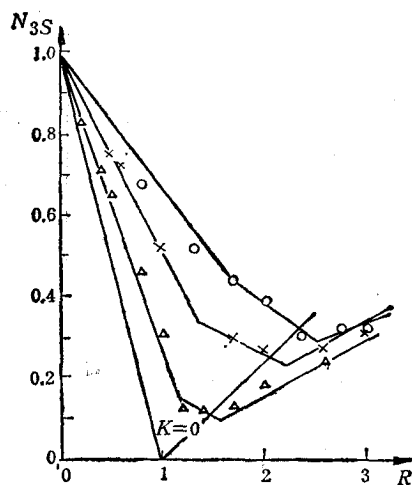


图3 $x\text{Li}_2\text{O} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{V}_2\text{O}_5$ 玻璃 N_{3S} - R 曲线 $\triangle$ 为 $K=0.4$; $\times$ 为 $K=0.7$; $\circ$ 为 $K=1.0$

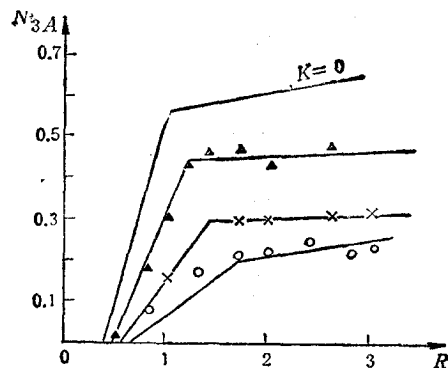


图4 $x\text{Li}_2\text{O} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{V}_2\text{O}_5$ 玻璃 N_{3A} - R 曲线
图注同图3

反应方程式, 其一是 Li_2O 与 B_2O_3 相作用, 这一部分与锂硼酸盐二元体系相同. 另一个反应方程式是 Li_2O 与 V_2O_5 相作用生成偏钒酸锂, 这一结论是根据喇曼谱的结果而推测的^{[10][11]}, 但是在这个阶段中的反应并非如想象中那样简单. 我们认为, 生成的偏钒酸锂与 B_2O_3 在 Li_2O 的参与下会以某种形式结合起来.

如前所述, 若将 Li_2O 与 B_2O_3 之间作用看作是锂硼酸盐二元体系, 则 N_4^0 的值与 K 无关. 但实验结果表明, N_4^0 随着 K 的增大明显减小. 我们认为, 在这一区域内, 有一部分硼酐和钒酸盐以某种形式相结合, 形成比硼酐稳定的基团. 从而能参与转化为二硼酸盐和四硼酐盐的硼酐量便随 K 的增大而减小. 由此可解释 N_4 在第一区域结束时的 N_4^0 值随

1) 我们最近的 ^{51}V NMR 和 EPR 研究表明, 在本系统的钒酸盐网络中, 钒除了以 V^{4+} 形式存在外, 还有一部分以顺磁离子的形式存在, 这方面的工作尚在进行中, 这对硼酸盐网络结构的分析影响不大.

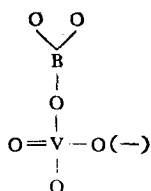
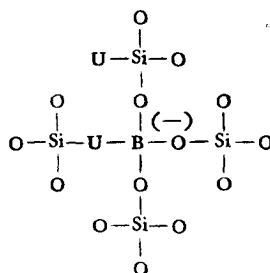
图5 $(\text{BVO}_{4.5})^{-1}$ 基团的结构

图6 Reedmergnerite 结构单元

K 值增大而减小的事实。硼酐和钒酸盐所形成的基团可能具有如图 5 所示的形式。

在 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ^[6] 和 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ^[7] 玻璃的第二区域, 即 N_4 的第二折线段, 出现散式 BO_4 , 它与硅氧四面体形成所谓 Reedmergnerite 结构单元(如图 6 所示)。这种结构在一定的组成区域内很稳定, 通俗地说, BO_4 基团被四个 SiO_2 “保护”起来, 很难解体。随着 SiO_2 增多(K 增大), 被“保护”的 BO_4 结构数量增多。所以, 随着 K 增大, 硼硅酸盐玻璃的 N_4 - R 曲线的 $N_{4\text{max}}$ 也明显增大。而在 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ 玻璃的 N_4 - R 曲线上, N_4 值的最大值近似与 K 无关。从以上分析的结果来看, 在本系统内不存在类似 Reedmergnerite 结构单元, 也就是说散式 BO_4 单元不会被四个钒酸盐基团所“包围”。

与 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 二元玻璃相比较, $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ 三元玻璃的 $N_{4\text{max}}$ 与前者的 $N_{4\text{max}}$ 基本上相等。据此推测 $(\text{BVO}_{4.5})$ 基团中的硼氧四面体 ($\text{BO}_{3.5}$) 在第二区域的终点已全部解体形成 BO_4 或 $\text{BO}_{3.4}$ 结构, 这样使整个 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ 玻璃中的 BO_4 结构含量在达到最大时, 其值基本上保持常数, 约为 0.45, $N_{4\text{max}}$ 与 K 近似无关。

在硼酸盐玻璃中有两种对称的 $\text{BO}_{3.5}$ 结构: 具有三个桥氧的 $\text{BO}_{3.5}$ 结构 ($\text{BO}_{1.5}$) 和具有三个非桥氧的 $\text{BO}_{3.5}$ 结构 ($(\text{BO}_3)^{3-}$)。 $N_{3.5}$ - R 曲线综合地反映了这两种结构随 R 变化的规律。在锂硼钒酸盐玻璃的 $N_{3.5}$ - R 曲线中有一段“较平坦”区域。我们认为, 在这段“较平坦”区域内, $\text{BO}_{1.5}$ 结构仍在减少, 而 $(\text{BO}_3)^{3-}$ 结构已经产生, 总的效果是 $N_{3.5}$ 随着 R 增大而缓慢减小。在下一区域, $\text{BO}_{1.5}$ 结构耗尽, 主要产生 $(\text{BO}_3)^{3-}$ 结构, 所以 $N_{3.5}$ 又开始上升。“较平坦”区域的大小与 K 有关, 这也是与硼钒酸盐结构的存在有关。

从进入第三区域(对应于 N_4 - R 曲线的第三段)开始, $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ 玻璃中硼酸盐结构及其变化规律与 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 二元玻璃的第三区域完全相同。

至此已大体勾画出 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ 玻璃的结构模型。在此基础上, 从 N_4 , $N_{3.5}$ 和 $N_{3.4}$ 等实验数据出发, 得到关于 N_4 , $N_{3.5}$ 和 $N_{3.4}$ 的理论曲线, 分别示于图 2 至图 4 中(图中实线)。在实验误差范围内, 这些线段与实验符合良好。

四、结 论

1. 在 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ 玻璃中, 硼酸盐结构变化可以从 FDB 模型出发, 加以扩充后作出解释。
2. Li_2O 被 B_2O_3 和 V_2O_5 分享, 在 V_2O_5 与 B_2O_3 之间可能形成 $(\text{BVO}_{4.5})$ 基团。

3. $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ 玻璃中不存在类似 Reel-mergnerite 的结构。 N_4 最大值并不因 K 的增大而增大,基本上为一常数,其值在 0.45 左右。

4. 非晶态物质,由于其结构单元分布的随机性,造成研究其结构的困难。本文在前人对 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 和 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 等玻璃体系研究的基础上,利用 ^{11}B NMR 谱所作的结果得到的关于 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ 玻璃结构模型仅是一个可能的近似描述。

感谢黄熙怀、姜中宏和林智同志。与他们的讨论得益甚多。

参 考 文 献

- [1] P. J. Bray and J. G. O'keefe, *Phys. Chem. Glasses*, **4**(1963), 37.
- [2] C. Rhee, J. Korean, *Phys. Soc.*, **4**(1971), 51.
- [3] G. E. Jellison, Jr. and P. J. Bray, *J. Non-Crystalline Solids*, **29** (1978), 187.
- [4] P. J. Bray, M. Leventhal and H. O. Hooper, *Phys. Chem. Glasses*, **4**(1963), 47.
- [5] S. A. Feller, W. J. Dell and P. J. Bray, *J. Non-Crystalline Solids*, **51** (1982), 21.
- [6] Y. H. Yun and P. J. Bray, *J. Non-Crystalline Solids*, **44**(1981), 22.
- [7] 邹学文, *波谱学杂志*, **1**(1984), 437.
- [8] 潘麟章、张惠平、叶士璟, *波谱学杂志*, **1**(1984), 375.
- [9] G. E. Jellison, S. A. Feller and P. J. Bray, *Phys. Chem. Glasses*, **19**(1978), 52.
- [10] 黄熙怀、林智, XIV International Congress on Glasses, (1986), New Delhi, India, Collected Papers, Vol. 1. p. 272.

NMR STUDIES OF LITHIUM BOROVANADATE GLASSES

TIAN FENG WU XUE-WEN PAN LIN-ZHANG WU XIAO-LING

(Department of Physics, East China Normal University, Shanghai)

ABSTRACT

The structure of lithium borovanadate ($\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$) glasses was studied by ^{11}B CW-NMR technique. The fractions of BO_4 and BO_3 units were measured and analyzed. Basing on a FDB model, the structural model of lithium borovanadate glasses was proposed.

We showed that V_2O_5 shared Li_2O with B_2O_3 , and combined with B_2O_3 in the form $\text{BVO}_{4.5}$. The $(N_4)_{\max}$ are approximately constant with different K . According to this experimental result, it was deduced that there is no Reedmergnerite unit in lithium borovanadate glasses. We also learnt that without Li_2O , V_2O_5 and B_2O_3 could not combine directly.