

关于 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CdO}$ 玻璃的 核磁共振研究

李子元 姜冬岩 金庆华 丁大同

(南开大学物理系)

1988年3月15日收到

以 ^{31}P 核为探针对具有不同摩尔比 (x, y) 的 $x\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot y\text{CdO}$ 玻璃样品进行了核磁共振研究。通过 Bruker MSL-300 谱仪得到了静态核磁共振谱, 工作频率为 121.487 MHz。

在玻璃中, 三种基本类型的磷结构组元随机地连在一起形成网络, 每种组元有自己的核磁共振特征。基本结构组元的相对含量依赖于 Li_2O 和 CdO 的摩尔比, 即依赖于 x 和 y 。

为了描述组元的含量, 我们提出了一个简洁的模型, 它的合理性已被其预言结果与对实验观测核磁共振粉末谱的拟谱结论的一致性所证实。

一、引 言

随着玻璃材料的广泛应用, 对其结构的研究亦日趋深入。对于非晶材料的微观结构, 主要提出过三种模型, 即微晶模型, 硬球无规堆积模型和连续无规网络模型。1932年由 Zachariasen^[1] 提出的无规网络模型在用于氧化物玻璃结构研究中至今未遇到难以克服的困难^[2-4]。

研究非晶材料结构的实验方法很多, 如X射线衍射分析^[5], 扩展X射线吸收限精细结构 (EXAFS)^[6], X射线小角度散射, 电子显微镜, 穆斯堡尔效应, 激光喇曼光谱等。由于核磁共振对核的化学环境很敏感, 测定化学移位推断核周围情况的核磁共振方法已成为玻璃结构研究的有力手段之一; 二十多年来, Bray 等人用核磁共振方法对硼的氧化物玻璃作了大量深入的研究^[7]。本文用 ^{31}P 为核探针, 以无规网络模型为基础、对 $x\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot y\text{CdO}$ 玻璃中的磷结构组元进行了探讨, 有关的红外研究报道与本工作结果基本一致^[8]。

二、样品的制备^[9]

采用化学纯试剂 Li_2CO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 CdCO_3 , 掺杂 0.3 mol% MnCl_2 , 混合研磨后置入金坩锅中, 300℃ 恒温 3h, 再升至 1000℃ 保温 30—40 min, 将熔融状流体迅速倒在两块黄铜板之间挤压, 所得碎片状无色透明玻璃经研磨后封入玻管中待测。

令 x 和 y 分别表示 Li_2O 和 CdO 对 P_2O_5 的摩尔比, 样品的标号与相应的配料成分列于表 1 中。

表 1

样品标号 $\begin{matrix} x \\ y \end{matrix}$	1.0	0.8	0.6	0.4	0.2	0.0
1.0	201	202	203	204	205	206
0.8	207	208	209	210	211	212
0.6	213	214	215	216	217	218
0.4	219	220	221	222	223	224
0.2	225	226	227	228	229	230

本文只着重研究了 201—206 样品。其中 206 样品经 X 射线检验确证为玻璃。

还制备了与 206 样品配料成分相同的晶体样品, 标号为 006, 经 X 射线衍射分析知, 以 $\text{Cd}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ 为主, 其中磷结构组元是由四个磷氧四面体组成的环状结构, 如图 1。

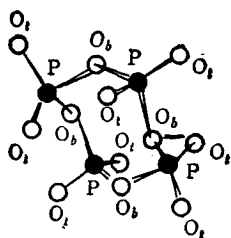


图 1

三、实 验

三元系氧化物玻璃 $x\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot y\text{CdO}$ 中 ^{31}P 的核磁共振静态谱是在美国布朗大学物理系 Bruker MSL-300 谱仪上进行的, 运行频率为 121.487 MHz, 采用宽度为 $10\ \mu\text{s}$ 的单脉冲, 累加约 4000 次, 经傅里叶变换后所得的谱线示于图 2 中。

对 201 和 206 样品还进行了魔角旋转核磁共振谱 (MAS NMR) 的测定, 旋转频率为 5KHz 和 3KHz, 确认出 201 样品是由一种各向同性化学移位为 5 ppm 左右的磷结构组元组成; 206 样品经判断为各向同性化学移位 9 ppm 和 22 ppm 的两种磷结构组元组

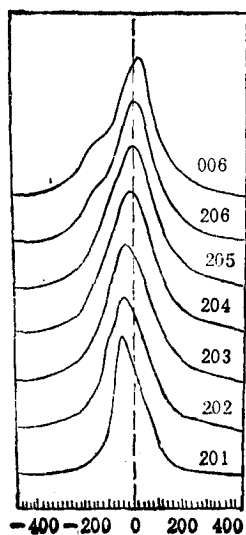


图 2

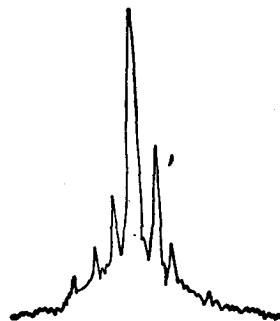


图 3

成; 图 3 是 201 样品的魔角旋转核磁共振谱, 除中心峰外其它均是旋转边带, 间距为旋转频率 5 kHz.

四、玻璃结构模型

我们采用 Zachariason 的无规网络模型, 即认为氧化物玻璃中原子的近程排列的组

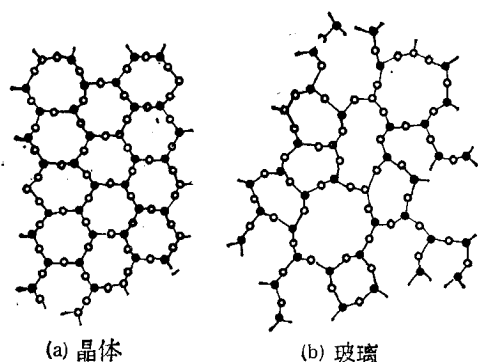


图 4

元与成分相同的晶体化合物中的组元相同, 但各组元的连接是无规的, 不具有晶体中基本组元排布的长程有序, 如图 4 所示意的, (a) 是晶体, (b) 是玻璃. 在 1962 年, Jan Kroghmoe 通过红外技术研究玻璃结构进而提出: 玻璃在结构上是由对应的晶体化合物中相同或相似的基本组元连接而成, 而连接是无规的.

由磷酸盐晶体结构研究中知, 晶体中磷结构组元是被四个氧包围的四面体, 可分为三种不同的状况: 第一种情

况是三个氧只与中心磷键合, 一个氧既与中心磷键合又与其它原子键合, 具有 C_{3v} 对称性, 如图 5(b); 第二种情况是一个氧只与中心磷键合, 三个氧既与中心磷键合又与其它原子键合, 亦有 C_{3v} 对称性, 如图 5(a); 第三种情况是两个氧只与中心磷键合, 另两个氧还与其它原子键合, 具有 C_{2v} 对称性, 示于图 5(c). 只与中心磷键合的氧叫非桥接氧, 记以 O_t (terminal), 还与其它原子键合的氧叫桥接氧, 记以 O_b (bridge). 图 5 中, (a) 种磷结构组元叫分支 (branching) 组元; (b) 叫终端 (end) 组元; (c) 称中间 (middle) 组元.

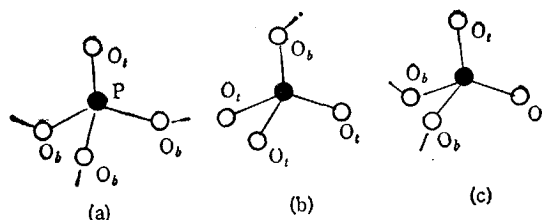


图 5

磷氧化物玻璃就是由以上三种磷结构组元以不同比例无规连接而成的. 例如, 两个终端组元相连形成二磷酸盐, 图 6(a); 又如, 两个终端组元和两个中间组元连成四磷酸

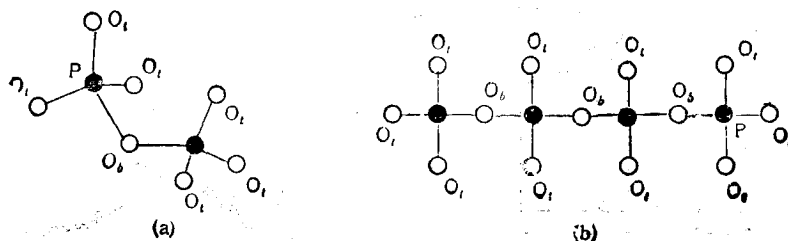


图 6

盐,如图 6(b),是短链状结构;若中间组元占有较大比例,可形成长链式结构;若分支组元占主要比例,也可形成为网络结构。Duncan^[10]等人对各种磷结构组元中的 ^{31}P 的静态与魔角旋转的核磁共振谱进行了系统的测试和分析研究,给出了各种磷组元化学移位的取值范围。

关于多元氧化物玻璃中碱金属阳离子的作用,许多人作了很好的研究^[11]。以 A 代表碱金属,是作为氧化物 A_2O 加入玻璃中的,随着 A_2O 含量的增多,碱金属阳离子 A^+ 将作为调整剂(modify)存在于玻璃中,其作用是调整不同基本组元的比例,使较长的链或网络断裂,逾量氧起着使桥接氧 O_b 变为非桥接氧 O_t 的作用。这种推断还得到 Brahim Elouadi 等人喇曼谱研究^[9]的支持。图 7 是钠硅酸盐玻璃结构的二维示意图,以硅氧四面体为基, Na_2O 的引入,使 Na^+ 离子随机地进入网络孔隙中,作为调整剂,逾量氧使部分 O_b 转变为 O_t , 网络出现断裂。

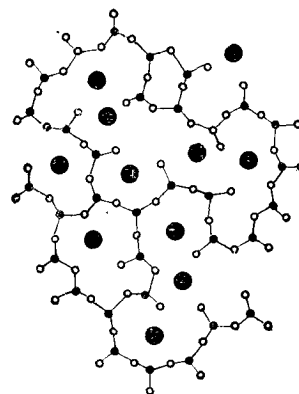


图 7

CdO 在玻璃中的作用尚不清楚。Mulkern 等人^[12]曾对 $\text{CdO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$ 玻璃进行了研究,提出了 Cd^{++} 在玻璃中或作为调整剂,或以共价键形式进入玻璃骨架的看法。有一点是肯定的, Cd 有较大的负电性,对 ^{31}P 核周围的电子云分布带来较大的影响。

五、 $x \text{Li}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot y \text{CdO}$ 玻璃的结构模型与拟谱

从 Jan Kroghmoe 理论出发,我们认为这种玻璃的结构应是对应的磷酸盐晶体化合物中基本组元无规连接而成。为印证这种理解,我们还对 206 样品和配料成分相同的晶体粉末样品的 ^{31}P 核磁共振谱进行了比较,发现它们相当一致。

从电价关系可知,终端组元应带两个负电子电荷,中间组元带一个负电子电荷,分支组元呈电中性。设 $x \text{Li}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot y \text{CdO}$ 玻璃中,含 $1 \text{mol P}_2\text{O}_5$, 终端、中间和分支组元的数目分别为 n_e , n_m 和 n_b ^[13], 则各种组元的总数是

$$n = n_e + n_m + n_b = 2N_0,$$

N_0 为阿伏伽德罗常数。各种组元所带负电荷总数是 $2n_e + n_m$ 。

比较我们对 201—230 号样品得到的 30 条静态核磁共振谱线,发现 $x + y$ 等于常数的不同样品的 ^{31}P 谱基本一致,使我们可以进一步简单地假定: Li^+ 作为一价正离子,

表 2 估算值

样品号	201	202	203	204	205	206
组元百分比(%)	0.33	0.36	0.39	0.42	0.46	0.50
n_e/n	100	80	60	40	20	0
n_m/n	0	20	40	60	80	100

表 3 拟谱结果

样品号	结构组元	百分比(%)	σ_{11}	σ_{22}	σ_{33}	$\bar{\sigma}$
201	终端组元	100	-100	30	85	5
202	终端组元	80	-110	30	110	10
	中间组元	20	-120	13.5	200	26.7
203	终端组元	70	-115	30	120	11.7
	中间组元	30	-120	-10	210	26.7
204	终端组元	40	-110	30	110	10
	中间组元	60	-120	-15	200	21.7
205	终端组元	20	-110	40	100	10
	中间组元	80	-120	-15	200	21.7
206	终端组元	8	-110	40	100	10
	中间组元	92	-120	-15	200	21.7
006	终端组元	8	-100	50	65	5
	中间组元	92	-120	-20	220	26.7

Cd^{++} 作为二价正离子,都是以调整剂形式存在于磷玻璃骨架之中,由玻璃的电中性要求以下关系成立:

$$2n_c + n_m = 2N_0(x + y).$$

以 Z 表示 P_2O_5 的含量百分数,则

$$Z = 1/(1 + x + y).$$

设 206 样品 ($x + y = 1, Z = 0.5$) 是由中间组元组成的长链,则

$$n_c = n_b = 0.$$

由此进一步假定:

当 $Z < 0.5$ 时, $n_b = 0$; 当 $Z > 0.5$ 时, $n_c = 0$; 于是有

$$\begin{aligned} \text{当 } Z < 0.5 \text{ 时, } n_c/n &= Z^{-1} - 2, \\ n_m/n &= 3 - Z^{-1}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{当 } Z > 0.5 \text{ 时, } n_m/n &= Z^{-1} - 1, \\ n_b/n &= 2 - Z^{-1}. \end{aligned}$$

在此模型基础上,对 201 至 206 样品中各种组元的百分比进行估算,进而拟谱. 估算值与拟谱结果分别列于表 2 和表 3 中. σ_{11} , σ_{22} 和 σ_{33} 为各向异性化

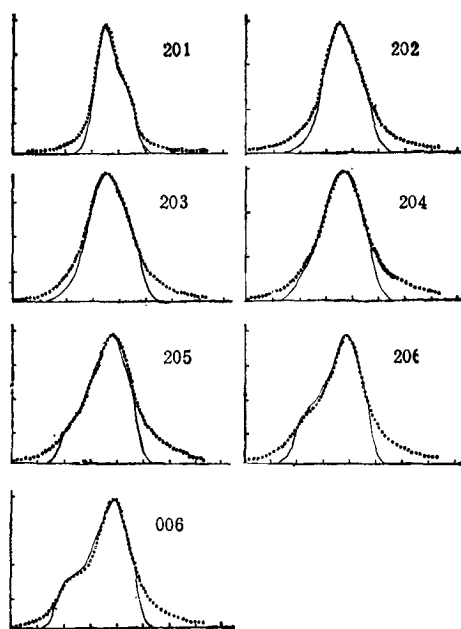


图 8

学移位张量, $\bar{\sigma} = \frac{1}{3}(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})$, 单位均为 ppm.

实验曲线及拟谱如图 8。圆圈线为样品的 ^{31}P 静态核磁共振谱线; 实线为计算机拟谱。

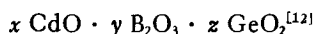
六、讨 论

1. 理想的终端组元是以 $\text{P}-\text{O}_6$ 键为三次对称轴的。由于金属阳离子的引入, 影响了 ^{31}P 核周围的电子云分布, 会破坏其轴对称状态; 并且 Li^+ 和 Cd^{++} 的影响亦不会完全相同。所以, 玻璃中的众多终端组元的 σ_{11} , σ_{22} 和 σ_{33} 不完全一致, 会有一个分布范围。故拟谱中所取的一组 σ_{ii} 值, 具有统计平均含义。

2. 当样品中只包含终端组元时, 说明样品中主要以二磷酸盐 (diphosphates) 形式存在, 如图 6(a); 当样品中含有终端组元和中间组元时, 多以聚磷酸盐 (polyphosphates) 的形式存在, 链的长短视 n_c 与 n_m 的比例而定, n_c/n_m 愈大, 平均链长愈短, 例如, n_c/n_m 为 1 时, 意味着该种玻璃中聚磷酸盐链主要是由两个中间和两个终端组元组成的, 如图 6(b)。

3. 由于 P_2O_5 极易挥发, 样品的实际组分与配料比会有偏差, 这是拟谱中根据最佳拟合得到的 n_c/n 和 n_m/n 值与根据配料比估算的 n_c/n 和 n_m/n 值不尽相同的一个原因。从拟谱结果看, 计算谱与实验谱的主要部分吻合较佳, 而拖尾部分差别较大, 这种现象在玻璃样品中是常见的。基于目前的物理模型, 拟谱过程中用单线的线型线宽作调节不能解决这一问题, 它是目前理论尚未涉及的刚性非均匀因素造成的。

4. Cd 究竟以何种形式进入玻璃结构尚不清楚。Mulkern 等人在研究



玻璃时, 曾认为 Cd 是以两种形式进入玻璃中的, 部分作为调整剂, 部分是以共价键形式进入玻璃骨架, 并认为后者与 CdO 总量成正比。本文作者曾对样品中 ^{113}Cd 的静态核磁共振谱进行了初步的观测, 发现其化学移位很大且对组分变化异常敏感。

本工作是在美国布朗大学物理系 P. J. Bray 教授建议下进行的, 工作中得到斯颂平先生的许多热诚的帮助, 在此致深切的谢意。

- [1] W. H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**(1932), 3841.
- [2] R. J. Bell and P. Dean, *Nature*, **212** (1966), 1354; *Phil. Mag.*, **25**(1972), 1381.
- [3] J. Kakinoki, K. Katada, T. Hanawa and T. Ino, *Acta Cryst.*, **13**(1960), 171.
- [4] G. N. Greaves and E. A. Davis, *Phil. Mag.*, **29** (1974), 1201.
- [5] G. S. Cargill, *Solid State Phys.*, **30**(1975), 227.
- [6] T. M. Hayes, *J. Non-Cryst. Solids*, **31**(1978), 57.
- [7] P. J. Bray, *J. Non-Cryst. Solids*, **75**(1985), 29.
- [8] C. Garrigou-Lagange, Ouchetto and B. Elouadi, *Can. J. Chem.*, **63**(1985), 1436.
- [9] B. Elouadi, M. Ouchetto et al., *Materials Letters*, **1**, (6.2) (1982), 53.
- [10] T. M. Duncan and D. C. Douglass, *Chemical Physics*, **87**(1984), 17.
- [11] J. Zhong and P. J. Bray, *J. Non-Cryst. Solids*, **84**(1986), 69.
- [12] R. V. Mulkern et al., *J. Non-Cryst. Solids*, **85**(1986), 69.
- [13] P. J. Bray, R. V. Mulkern and E. J. Holupka, *J. Non-Cryst. Solids*, **75**(1985), 37.

A NMR STUDY OF THE $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CdO}$ GLASSES

LI ZI-YUAN JIANG DONG-YAN JIN QING-HUA DING DA-TONG

(*Department of Physics, Nankai University, Tianjin*)

ABSTRACT

^{31}P nuclei are used as probes in the NMR studies of $x\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot y\text{CdO}$ glass samples with different molar ratio (x, y). The static NMR spectra are obtained through employing the Bruker MSL-300 spectrometer with a operating frequency of 121.487 MHz.

Three basic types of phosphorous structure units join together randomly to form networks in the glasses, each of which has its own NMR characteristic. The relative portions of those basic structure units depend on the molar contents of Li_2O and CdO , i.e x and y .

For the description of the unit portions, we have postulated a simple model, the rationality of which has been justified by the coincidence between the theoretical prediction based on the model and the conclusions obtained from the simulation of the observed NMR powder patterns.