

⑫185-189

## 钠硼硅酸盐玻璃分相微结构的 NMR 研究

TQ171.718

任海兰 岳勇\* 叶朝辉

(中国科学院武汉物理与数学研究所, 波谱与原子分子物理国家重点实验室, 武汉 430071)

袁启华 冯晋阳\*\*

(武汉工业大学新材料研究所, \*\*武汉工业大学陶瓷研究所, 武汉 430070)

采用 $^{29}\text{Si}$ 、 $^{11}\text{B}$  MAS NMR 研究了组成点位于  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  三元体系玻璃分相区内的玻璃, 探讨组成点不同及处理温度不同产生的分相微结构的差异, 以便从微结构角度阐明分相的机制。结果表明: 在相同温度下位于反常线上的组成点不混溶程度最大。而当组成点固定、分相温度愈低,  $[\text{BO}_3]$  向  $[\text{BO}_4]$  的转化率愈大。研究结果提供了该体系玻璃分相微结构的重要信息。

关键词:

钠硼硅酸盐玻璃

分相

微结构

NMR

玻璃

钠硼硅酸盐玻璃结构网络由硅酸盐、硼酸盐单元组成。人们通常引入摩尔比  $R = \text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$  及  $K = \text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  作为组成参数, 即将玻璃组成表示为  $R\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{KSiO}_2$ , 从而研究网络结构与  $R$ 、 $K$  的关系。

对于二元硼酸盐玻璃, 有一个特殊的现象即“硼反常”现象, 即加入少量  $\text{Na}_2\text{O}$  不仅未使网络变得疏松, 反而强化, 其原因是存在  $[\text{BO}_3]$  结构向  $[\text{BO}_4]$  结构的转变,  $\text{Na}_2\text{O}$  的最大加入量是使  $R = 0.2$ , 即形成以五硼酸盐为结构单元的网络。  $\text{Na}^+$  存在于网络中  $[\text{BO}_4]$  结构周围, 富钠硼结构的存在为分成两相造就了条件。在二元钠硼硅酸盐玻璃中, 人们通过对分相宏观现象的观察, 如肉眼可见的乳浊或电镜观察到的微不均匀区的存在, 发现在三元相图中  $R < 0.5$  的范围内, 以  $R = 0.2$  为中心, 分布着一个狭长不混溶区, 说明硼反常现象对三元玻璃的分相起着决定性作用, 故称  $R = 0.2$  为反常线。由于分相现象对玻璃性质有很大影响, 很多学者研究了玻璃成分与分相的关系。理论方面试图通过玻璃分相的热力学、动力学计算, 预测特定成分玻璃的分相倾向。实验方面则是用电子显微镜观测分相后玻璃的显微形貌。这两方面都是从宏观角度把握分相现象。如果能从宏观角度过渡到微观结构, 才能深入认识分相的本质问题<sup>[1]</sup>, 但这方面人们所作的工作甚少。

用 NMR 研究  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  体系玻璃, 早在六十年代就已开始, 早期工作集中于用连续波方法, 以  $^{11}\text{B}$  为结构探针, 研究 B 的配位状态与组成的关系, Bray 作了大量工作<sup>[2]</sup>, 提出了按玻璃组成划分的玻璃结构模型。NMR 结果给出的 Dell 模型表明<sup>[3,4]</sup>,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  玻璃在  $R < 0.5$  的范围内,  $\text{Na}_2\text{O}$  优先与  $[\text{BO}_3]$  结合形成  $[\text{BO}_4]$  而不是与  $[\text{SiO}_4]$  结合破坏  $[\text{SiO}_4]$  的网络,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  三元玻璃有如  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  二元玻璃被  $\text{SiO}_2$  稀释, 结构单元分布与 Si 含量无关。

收稿日期: 1997-03-31。 收修改稿日期: 1997-05-28。

国家自然科学基金资助项目。

\* 通讯联系人。

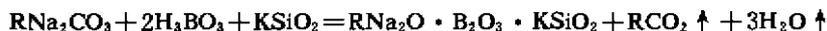
第一作者: 任海兰, 女, 27 岁, 博士研究生; 研究方向: 固体 NMR 应用。

已有学者发现用 NMR 表征的该体系玻璃的微结构对热处理十分敏感<sup>[5]</sup>,但对此现象的系统研究尚未见报道。本文利用 NMR 技术在研究物质近程结构方面的优势研究玻璃分相的微结构机制。

## 1 实验部分

### 1.1 样品制备

以  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  体系玻璃  $R < 0.5$  的区域作为研究对象,制备了  $K=1$ ,  $R=0.10, 0.20, 0.35$  的三个样品,分相区及组成点位置如图 1 所示。以分析纯  $\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{H}_3\text{BO}_3, \text{SiO}_2$  为原料,熔融后急冷制得原始玻璃。玻璃的形成可表示为:



对以上三个样品进行分相处理,分相为氧化气氛,分相保温时间为 24 小时,选取了五个分相温度点,分别为  $560^\circ\text{C}, 520^\circ\text{C}, 480^\circ\text{C}, 440^\circ\text{C}, 400^\circ\text{C}$ ,分相处理后的样品在空气中冷却,冷却速度约  $10^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ ,再采用浓度为  $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{HCl}$  充分浸析后洗涤干燥,以除去富钠硼相<sup>[6]</sup>。

### 1.2 NMR 实验

NMR 实验在 Bruker MSL-400 超导核磁谱仪上完成,相对磁场强度 9.4T,采用魔角旋转(MAS)固体高分辨技术,单脉冲检测。 $^{29}\text{Si}$  共振频率 79.5 MHz,采用 MAS 探头,脉冲长  $3 \mu\text{s}$ (相当于脉冲角  $40^\circ$ ),重复时延 60 s,转速 4 kHz,累加次数为 150 次左右,以 TMS 作为化学位移参照。 $^{11}\text{B}$  共振频率 128.4 MHz,采用 Doty 探头,脉冲长  $2 \mu\text{s}$ (相当于脉冲角  $25^\circ$ ),重复时延 0.5 s,转速 6 kHz,累加次数为 1000 次左右,以  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  作为化学位移参照。

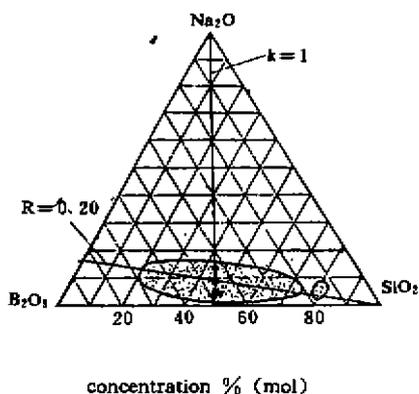


图 1  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  体系玻璃分相区及样品组成点

Fig. 1 Immiscible region of  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glasses and the composition points of the samples

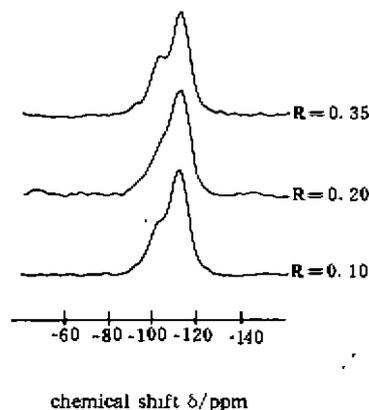


图 2  $480^\circ\text{C}$  分相的酸浸析玻璃的  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 谱

Fig. 2  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra of glasses etched by acid after thermal treatment at  $480^\circ\text{C}$

## 2 结果与讨论

### 2.1 $^{29}\text{Si}$ NMR 谱

原始玻璃及经分相处理后的玻璃的 $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 谱均仅表现为单峰,酸浸析使富钠硼相溶出后,消除了相界面对 Si 化学环境的影响,使 Si 有序度增加,易于进行结构解析,如以图 2 给出  $R=0.10, 0.20, 0.35$  的三个样品在  $480^\circ\text{C}$  分相再经酸浸析处理后的 $^{29}\text{Si}$  谱为例,图中  $-110, -100, -90$  ppm 的信号分别来自  $\text{Si}[4\text{Si}], \text{Si}[3\text{Si}1\text{H}], \text{Si}[2\text{Si}2\text{H}]$  结构<sup>[4]</sup>,分峰拟合所得定量结果列于表 1,表中  $x_1, x_2, x_3$  分别表示  $\text{Si}[4\text{Si}], \text{Si}[3\text{Si}1\text{H}], \text{Si}[2\text{Si}2\text{H}]$  结构所占的摩尔分数。

从热力学角度出发,分相温度愈低,达到平衡时的不混溶程度愈大,即 Si 富集程度愈大,但这一结论未考虑动力学条件。只有达到一定的温度,玻璃的粘度足够小,才能在给定的时间范围内完成结构的调整而使分相趋于完全,从而符合热力学给出的规律,否则就会发生偏离。从表 1 中同一样品在不同温度下的结构单元分布情况可以看出,当分相温度从  $560^\circ\text{C}$  降至  $480^\circ\text{C}$ , Si 的富集程度增大,符合于热力学规律,但温度进一步降低至  $400^\circ\text{C}$ , Si 富集程度反而降低,这是由于玻璃在低温下粘度较大,物质迁移速度较小,在给定时间内分相未达平衡态而造成。

表 1 酸浸析玻璃 $^{29}\text{Si}$  NMR 谱拟合结果

Table 1 Simulated Results of  $^{29}\text{Si}$  NMR Spectra of Glasses after Etched by Acid

temperature	R=0.10			R=0.20			R=0.35		
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_1$	$x_2$	$x_3$
560 C	65.1	31.3	3.6	71.7	27.7	0.6	64.8	34.0	1.2
520 C	73.9	24.2	1.2	75.3	18.7	6.0	70.2	28.2	1.6
480 C	76.5	18.1	5.4	78.5	11.8	9.7	70.8	13.3	17.9
440 C	68.8	30.3	0.9	71.7	28.3	6.6	70.5	18.5	11.0
400 C	58.3	36.0	5.7	69.8	25.0	5.2	67.8	30.3	1.9

此外,从图 2 和表 1 可以看出,在相同分相处理温度下, $R=0.20$  的玻璃  $\text{Si}[4\text{Si}]$  所占比例最大,即 Si 富集程度最大,表明不混溶程度最大。即当玻璃组成的 K 值固定,位于  $R=0.20$  线上的组成保持最强的不混溶倾向,无论向上或向下偏离反常线,都是不混溶倾向减弱,其不混溶程度的大小可由富硅相中  $\text{Si}[4\text{Si}]$  所占比例来表征。这体现了硼反常现象对三元玻璃分相的决定性作用,三元硼硅酸盐玻璃的分相行为亦有如二元硼酸盐玻璃被  $\text{SiO}_2$  稀释。在用 NMR 对该体系玻璃微结构研究中,这一结果可作为 Dell 模型在  $R < 0.5$  区域内有关玻璃结构描述的补充。

### 2.2 $^{11}\text{B}$ NMR 谱

从原始玻璃及分相处理后的玻璃采集到的 $^{11}\text{B}$  MAS NMR 谱中均可观察到两个信号,图 3 给出  $R_{0.35}$  样品在  $520^\circ\text{C}$  分相后(标记为 520F)及再经酸浸析后(标记为 520J)所得图谱作为典型示例。520F 中 0 ppm 处信号来自四配位 B,为一个对称峰;0~20 ppm 的宽信号来自三配位 B<sup>[7]</sup>,表现为一个二阶四极作用 NMR 线型,通过拟合,可以得到其四极耦合常数为 2.8 MHz,不对称因子为 0,各向同性化学位移 18 ppm。从 520J 来看,经过酸浸析,0 ppm 处四配位 B 信号已变得很微弱,信号主要来自于三配位 B,表明 $[\text{BO}_3]$ 主要存在于富钠硼相中,由于大部分 B 从富钠硼相溶出,仅残留小部分 B,引起 $^{11}\text{B}$  信号的信噪比大大下降,难以进行定量拟合,我们对分

相玻璃中的 $[\text{BO}_3]$ 和 $[\text{BO}_4]$ 信号进行了定量拟合,将其中四配位硼在全部硼中的摩尔分数用 $N_4$ 表示,即 $N_4 = [\text{BO}_4] / ([\text{BO}_4] + [\text{BO}_3])$ ,所得结果列于表 2。

表 2 分相玻璃 $^{11}\text{B}$  NMR 谱的 $N_4$ 拟合分析结果  
Table 2 Simulated  $N_4$  Results of  $^{11}\text{B}$  NMR Spectra of Glasses after Thermal Treatment

sample	$R=0.10$	$R=0.20$	$R=0.35$
original	0.07	0.19	0.30
560°C	0.07	0.20	0.31
520°C	0.07	0.21	0.32
480°C	0.08	0.23	0.36
440°C	0.08	0.24	0.38
400°C	0.09	0.26	0.42

对于原始玻璃, $N_4$ 的值与文献[3]给出的结果相近,表明符合于 Dell 模型。分相处理引起了玻璃网络结构的显著变化,分相处理温度愈低, $N_4$ 值愈大,表明从 $[\text{BO}_3]$ 到 $[\text{BO}_4]$ 的转化率愈大。在四十年代,有学者提出二元硼酸盐玻璃的硼酸反常与温度有关,其证据为两点:一个是二元碱硼酸盐玻璃在不同温度的粘度反常变化,在温度愈低时愈明显;另一个是电镜观察的不混溶行为的变化。这两个方面都是从玻璃的宏观行为推断其微结构存在的方式,从而认为 $[\text{BO}_3] \rightleftharpoons [\text{BO}_4]$ 平衡随温度改变。在 NMR 给出的结果中,我们观察到三元玻璃中 $[\text{BO}_3] \rightleftharpoons [\text{BO}_4]$ 平衡与温度的关系,分相处理温度愈低, $[\text{BO}_3]$ 向 $[\text{BO}_4]$ 转化的程度愈大,为分相引起的玻璃的微结构变化提供了最直接的证据。

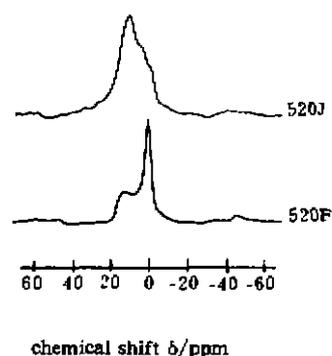


图 3  $R=0.35$  样品的 $^{11}\text{B}$  MAS NMR 谱  
Fig. 3  $^{11}\text{B}$  MAS NMR spectra of the  $R=0.35$  sample

致谢 感谢武汉工业大学新材料研究所吴伯麟教授在样品制备过程中给予的极大帮助。

### 参 考 文 献

- [1] 干福熹主编,现代玻璃科学技术,上海:上海科学技术出版社,1988.
- [2] Eckert, H. *Prog. NMR Spectroscopy*, 1982, 24, 159.
- [3] Tang, Y.; Jing, Z.; Song, X. *J. Non. Cryst. Solids*, 1989, 112, 131.
- [4] Dell, W. J.; Bray, P. J. *J. Non. Cryst. Solids*, 1983, 58, 1.
- [5] El-Damrawi, G.; Muller-Warmuth, W. *J. Non. Cryst. Solids*, 1992, 146, 137.
- [6] 陈全庆、顾章玲等,特种玻璃,1987,4,1.
- [7] Van Wullen, L.; Muller-Warmuth, W. *Solid State NMR*, 1993, 2, 279.
- [8] 福格尔, W. 著,谢于琛译,玻璃化学,北京:轻工业出版社,1988.

## MICROSTRUCTURE OF PHASE SEPARATION IN SODIUM BOROSILICATE GLASSES AS STUDIED BY NMR

Ren Hailan Yue Yong Ye Chaohui -

(*Laboratory of Nuclear Magnetic Resonance and Atomic and Molecular Physics, Wuhan,  
Institute of Physics and Mathematics, The Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071*)

Yuan Qihua Feng Jinyang

(*Advanced Materials Institute, Ceramic Institute, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070*)

$^{29}\text{Si}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{11}\text{B}$  MAS NMR were employed to study the microstructure of phase separation in  $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  glasses. The component points of the glasses were located in the immiscible region of  $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  equilibrium diagram. The temperatures of thermal treatment and the components of the glasses were different, and the differences in their microstructure were studied. The results show that the glasses whose component point is on the abnormal line have the most degree of immiscibility. When the component point is fixed, the lower the temperature of thermal treatment is, the higher the transformation rate of boron from  $[\text{BO}_3]$  to  $[\text{BO}_4]$  is. The results have provided the important information about the microstructure of phase separation in the glasses.

**Keywords:** sodium borosilicate phase separation microstructure NMR