

② 151-157

第2期  
1999年3月无机化学学报  
CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRYVol. 15, No. 2  
March, 1999

进展与评述

## 固体 NMR 在玻璃微结构研究中的应用

任海兰 岳勇 叶朝辉

(中国科学院武汉物理与数学研究所, 武汉 430071)

TQ171.1

核磁共振(NMR)是探测物质微结构的有力手段,本文简要介绍了固体 NMR 技术在玻璃微结构研究中的应用,尤其是近年来的新进展,包括硅酸盐玻璃、硼酸盐玻璃、磷酸盐玻璃以及含铝的氧化物玻璃等玻璃体系。

关键词: 固体核磁共振 玻璃 微结构  
分类号: O641.13 O613.72

NMR 结构

## 0 引言

核磁共振(NMR)是探测物质微结构的有力手段。近二十年来,随着固体高分辨 NMR 技术的飞速发展,影响谱线分辨率的各类固体中的相互作用可有效地消除或减小,谱线分辨率大大提高,同时,各种信号增强技术的发展,使可测试核的数目不断增大。NMR 能给出的信息量随着其技术的发展大大增加,这一情形同样发生在将 NMR 技术应用于玻璃微结构研究的领域<sup>[1]</sup>。

玻璃是一种近程有序、远程无序的物质状态,它在材料科学和技术上有着重要的地位。对于晶体的结构可用衍射技术(包括 X-射线衍射、中子衍射)来给予解决。对于玻璃结构,已有许多研究手段得以应用,如振动光谱技术(包括红外光谱、激光-拉曼光谱),能谱技术(包括光电子能谱、俄歇电子能谱),这些测试技术能给出玻璃中原子间成键及化合态的信息,但难以给出局部单元结构的精细描述。由于 NMR 是以特定的共振核为探针,针对被测核的局部结构环境,从而可以从原子水平获得体系的微结构及化学信息,相对来说其测试受原子无序度影响较小,可给出其他测试方法难以给出的重要信息,对于组分复杂及高度扭曲的结构的研究尤显出其优势。

核磁共振的参数及可给出的信息包括:从化学位移参数,可获得材料中共振核周围化学环境的信息,从而推知与其成键的原子种类及配位数;从共振谱线的线型与线宽,可获得体系中的原子有序度信息,鉴别物质的晶相与非晶相;共振核各种弛豫参数的测量,可给出体系结构的动态信息;对于自旋  $I > 1/2$  的四极核,从四极偶合常数及不对称因子的大小,可分析原子所

收稿日期:1998-02-20。 收修改稿日期:1998-05-18。

国家自然科学基金资助项目(No. 29873065)。

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 在玻璃微结构研究中的应用

处的化学环境对称状态及相应电场梯度的分布;新发展的二维谱技术更可从新的角度提供新的信息,如二维化学位移相关谱<sup>[3]</sup>、二维各向同性/各向异性化学位移相关谱<sup>[4]</sup>、多量子跃迁二维谱<sup>[5]</sup>等,可给出玻璃的中程结构的信息以及有关原子之间键长及键角分布的信息。

本文以硅酸盐、硼酸盐、磷酸盐等典型玻璃体系为例,介绍了固体 NMR 在这些玻璃体系结构研究中的进展。

## 1 应用研究

### 1.1 硅酸盐玻璃

硅酸盐玻璃的一个重要特征是 Si 作为网络形成体,以  $[\text{SiO}_4]$  四面体形式存在。如果我们将 Si 的化学环境表示为  $\text{Si}^{(n)}$  ( $n=1,2,3,4$ ), 其中  $n$  为每个  $[\text{SiO}_4]$  周围与 O 相连的 Si 的数目,即  $[\text{SiO}_4]$  中的桥氧的数目,则纯  $\text{SiO}_2$  玻璃中 Si 的化学环境可表示为  $\text{Si}^{(4)}$ , 即每个  $[\text{SiO}_4]$  中的四个 O 都为桥氧,其  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 谱是在  $-110$  ppm 附近的宽峰<sup>[7]</sup>。若在纯  $\text{SiO}_2$  玻璃中加入碱金属或碱土金属的氧化物,可使  $[\text{SiO}_4]$  中的桥氧数目减少,形成  $\text{Si}^{(n)}$  ( $n<4$ ) 的结构单元。对于典型的二元碱硅酸盐玻璃, NMR 可以清楚地给出  $\text{Si}^{(n)}$  的分布,如图 1 为在  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  玻璃体系中  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 谱随玻璃组成的变化<sup>[8]</sup>。可以看出,随着玻璃中  $[\text{SiO}_4]$  的桥氧数目的增加,即随  $n$  的增大,  $^{29}\text{Si}$  的化学位移向低频方向移动,此外图中每个  $^{29}\text{Si}$  NMR 谱线都是由不同的  $\text{Si}^{(n)}$  谱线重叠而成,如果认为对于每一个  $n$ , 其  $\text{Si}^{(n)}$  谱线都是一个高斯线型,则通过对实验谱线的分峰拟合,可以得到不同的  $\text{Si}^{(n)}$  在玻璃网络结构中的分布情况<sup>[9]</sup>。

由于  $\text{Si}^{(n)}$  的分布反映的只是硅酸盐玻璃的近程结构,而玻璃的中程结构也是人们所关心的一个问题,即  $n$  不同的  $\text{Si}^{(n)}$  之间是如何连接的,是以各自的网络延展还是互相交错地连接在一起?核磁共振技术的新发展使直接探测玻璃的中程结构成为可能。如图 2 给出  $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$  玻璃的二维  $^{29}\text{Si}$  化学位移相关(COSY)-MAS-NMR 谱( $^{29}\text{Si}$  富集的玻璃样品),其中交叉峰  $a, b$  的存在,直接证明了  $\text{Si}^{(4)}-\text{O}-\text{Si}^{(3)}$  连接的存在。但从二维实验只能得到这种中程结构存在的定性结果,不能进行定量分析,如何获得  $\text{Si}^{(n)}-\text{O}-\text{Si}^{(m)}$  连接的定量分布仍是未来研究中富有挑战性的一个课题。

### 1.2 硼酸盐玻璃

在硼酸盐玻璃网络中,硼原子有  $[\text{BO}_3]$  和  $[\text{BO}_4]$  两种配位形式,其中  $[\text{BO}_4]$  由于对称性较高,四极偶合常数小于 1 MHz,因而其二阶四极作用对谱线影响较小,表现为较对称的  $^{11}\text{B}$  NMR

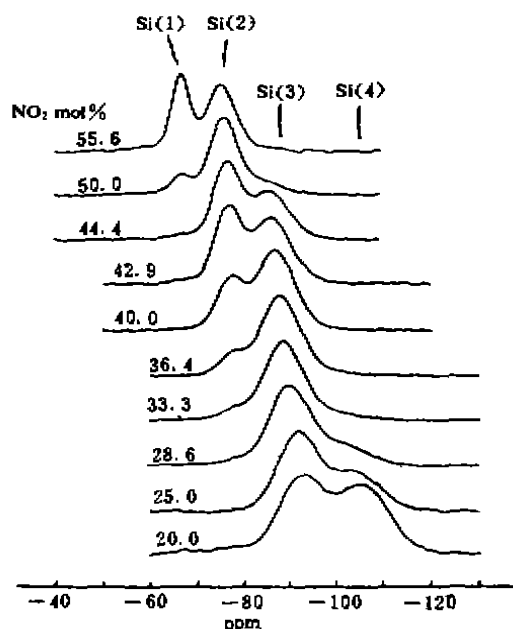


图 1  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  玻璃体系中  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 谱随组成的变化

Fig. 1 compositional dependence of  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra in  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  glass system

共振线型,而 $[\text{BO}_3]$ 对称性较差,四极偶合常数约为 2.6 MHz,表现为一个复杂的二阶四极线型。在 $^{11}\text{B}$  MAS NMR 谱中, $[\text{BO}_3]$ 和 $[\text{BO}_4]$ 的各向同性化学位移很相近,所以仅从化学位移很难分辨两种信号。

早期 P. J. Bray 用 $^{11}\text{B}$  CW NMR(连续波 NMR)方法对一系列的硼酸盐玻璃进行了定性和定量分析,给出了玻璃网络结构随玻璃组成变化的理论模型<sup>[10]</sup>,但这一方法的灵敏度较低。与此同时,常规的傅立叶变换静态 NMR 技术只有在合适的磁场强度下才能给出满意的结果,我们给出以下例子,如图 3 为在不同磁场条件下 0.2 AgI-0.3Ag<sub>2</sub>O-0.5B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 玻璃的 $^{11}\text{B}$  NMR 谱<sup>[11]</sup>,图 a 是在低磁场下的测量结果,中心对称的峰来自 $[\text{BO}_3]$ 信号,中心峰两侧展开的两个宽峰则是来自 $[\text{BO}_4]$ ,其展宽和畸变是由于 $[\text{BO}_4]$ 受大的二阶四极效应的影响。尽管 $[\text{BO}_4]$ 峰的一部分与 $[\text{BO}_3]$ 峰重叠在一起,但仍可以分辨两种不同配位产生的信号。在图 b 中,

由于磁场强度增加,而二阶四极效应与磁场强度成反比,使 $[\text{BO}_3]$ 中的 B 所受的二阶四极效应减弱,其共振线宽度窄化,反而造成 $[\text{BO}_3]$ 和 $[\text{BO}_4]$ 的共振峰重叠在一起而无法分辨。这一结果表明,有时在静态条件下,低磁场有利于分辨 $[\text{BO}_3]$ 和 $[\text{BO}_4]$ 两种配位状态。

高磁场和高转速 MAS NMR 条件可以消除或减小二阶四极效应,使 NMR 谱线得以窄化,人们想出了各种办法来分辨 MAS NMR 谱中由于 $[\text{BO}_3]$ 和 $[\text{BO}_4]$ 化学位移相近造成的谱峰重叠,并发现选择合适的偏魔角条件使样品旋转,可有效地分辨 $[\text{BO}_3]$ 和 $[\text{BO}_4]$ ,例如对 Pyrex 硼酸盐玻璃的研究<sup>[12]</sup>,图 4 表明在 8.45T 和  $\theta=54.7^\circ$  的魔角条件下, $[\text{BO}_3]$ 和 $[\text{BO}_4]$ 的信号分辨不好,而在 3.52T 和  $\theta=75^\circ$  的偏魔角条件下,两者的共振线得以很好地分辨。最近人们发展了一种新的方法,称之为卫星跃迁谱(SATRAS)<sup>[13]</sup>,由于这里四极卫星线的二阶位移是中心跃迁二阶位移的两倍,因而在卫星线的旋转边带中可以分辨来自 $[\text{BO}_3]$ 和 $[\text{BO}_4]$ 的不同信号。如图 5 所示,图 a 是中心跃迁, $[\text{BO}_3]$ 和 $[\text{BO}_4]$ 的信号重叠在一起,图 b 是卫星跃迁的第 13 个旋转边带,从中可以清楚地分辨 $[\text{BO}_3]$ 和 $[\text{BO}_4]$ 的信号<sup>[14]</sup>。这一方法除了可给出不同结构的硼的可靠定量以外,还可提供准确的化学位移和四极偶合信息,但应用这一技术需要满足极其稳定的转速和在旋转边带范围内的均匀激发两个条件。

### 1.3 磷酸盐玻璃

磷酸盐玻璃可用与硅酸盐玻璃十分相似的方法来研究,即根据磷氧四面体周围的桥氧数目  $n$  将 P 的结构单元表示为  $\text{P}^{(n)}$  ( $n=1,2,3$ ),如图 6 为在  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$  玻璃体系中 $^{31}\text{P}$  MAS NMR 谱随玻璃组成的变化,图中标的  $\text{Q}^n$  相当于  $\text{P}^{(n)}$ ,未标注的峰为旋转边带<sup>[15,16]</sup>。

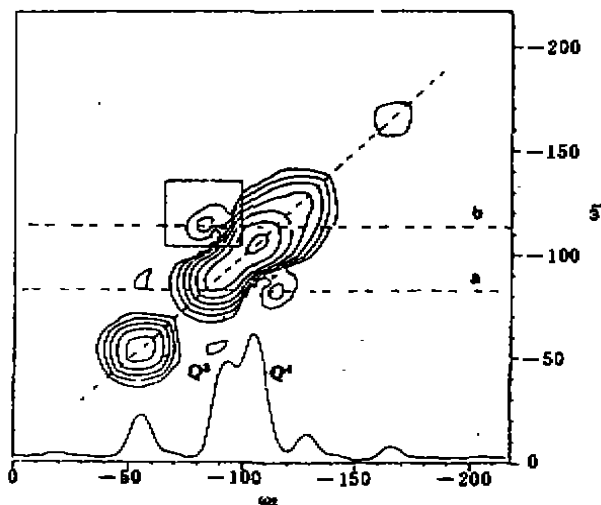
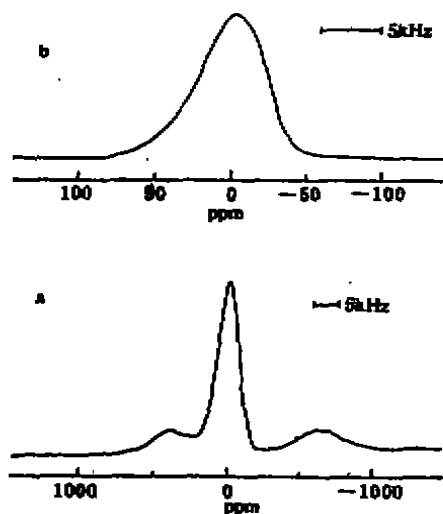


图 2  $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$  玻璃的二维 $^{29}\text{Si}$ 化学位移相关谱

Fig. 2 Two dimensional  $^{29}\text{Si}$  COSY spectroscopy of  $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$  glass



$a$ : 28.88 MHz  $b$ : 128.38 MHz

图3 不同磁场强度下 0.2AgI-0.3Ag<sub>2</sub>O-0.5B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 玻璃的<sup>11</sup>B NMR 谱

Fig. 3 <sup>11</sup>B NMR spectra of 0.2AgI-0.3Ag<sub>2</sub>O-0.5B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass under different value of magnetic field

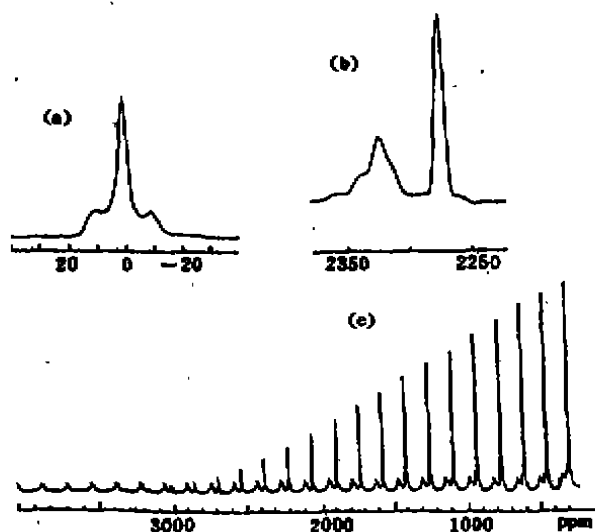


图5 0.33Li<sub>2</sub>O-0.67B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 玻璃的<sup>11</sup>B 卫星跃迁 NMR 谱

Fig. 5 <sup>11</sup>B SATRAS NMR results of 0.33Li<sub>2</sub>O-0.67B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass  
 $a$ . Central transition,  $b$ . 13th sideband (down-field) of the satellite transition,  $c$ . Downfield part of the satellite transition spinning sideband spectrum

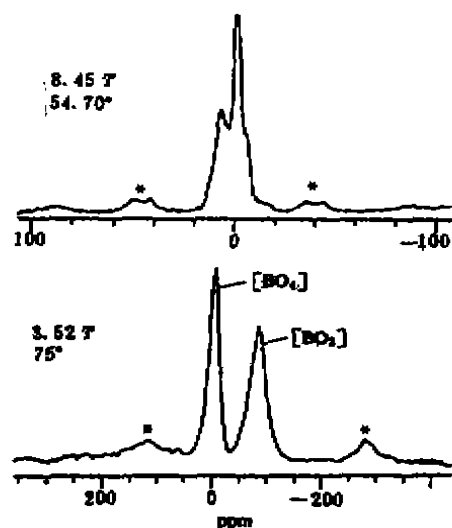


图4 不同实验条件下 Pyrex 硼酸盐玻璃的<sup>11</sup>B MAS NMR 谱

Fig. 4 <sup>11</sup>B MAS NMR spectra of Pyrex borate glass under different experiment condition

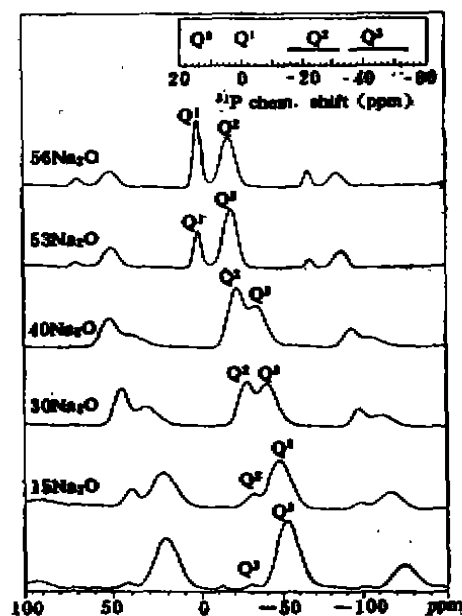


图6 Na<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 玻璃体系中<sup>31</sup>P MAS NMR 谱随组成的变化

Fig. 6 Compositional dependence of <sup>31</sup>P MAS-NMR spectra of Na<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass system

有学者用在前面硼酸盐玻璃中提到的二维化学位移相关谱技术来检测磷酸盐玻璃的中程结构, 证明了  $P^{(2)}-O-P^{(3)}$  连接的存在<sup>[17]</sup>。此外, 二维变角化学位移相关谱 (VACS) 可以建立  $^{31}P$  各向同性和各向异性化学位移的相关。如图 7 所示, 其中图 *b~e* 中的四个一维  $^{31}P$  MAS NMR 谱均显示为位于 3 ppm 的主峰 (来自于  $P^{(1)}$ , 即  $P_2O_7^{4-}$  结构) 以及 23.6 ppm 的肩峰 (来自于  $P^{(2)}$ , 即  $PO_4^{3-}$  结构), 各向同性化学位移分布的存在造成了这两个信号的展宽, 表明了玻璃的长程无序结构, VACS 可以恢复这两个信号的化学位移各向异性 (CAS) 信号, 由于  $P$  的 CSA 信息与  $P=O$  键键长密切相关, VACS 实验结果使人们能估计这一参数的分布情况。此外, 由于  $P^{(1)}$  共振的化学位移张量元素与它在  $P^{(1)}$  各向同性化学位移分布范围内的位置有关, 较高场的化学位移具有较大的各向异性, 因而  $P^{(1)}$  的共振峰位于最高场的展宽对应着一部分结构更加扭曲的  $P^{(1)}$ , 可见 VACS 技术使得 MAS NMR 谱中严重重叠的峰的分析成为可能, 使之成为研究玻璃中自旋  $I=1/2$  核的有力手段。

#### 1.4 氟化物玻璃中的 Al

Al 元素是一种常见的元素,  $^{27}Al$  是 NMR 中灵敏度较高的核之一, 常用来作为局部微结构的探针, 但由于  $^{27}Al$  ( $I=5/2$ ) 为四极核, 核四极相互作用会影响其化学位移及谱线的分辨, 同时其结构参数与  $^{27}Al$  核在结构中的环境对称性有关。一般情况下, Al 存在  $AlO_4$ 、 $AlO_5$ 、 $AlO_6$  三种配位状态, 其化学位移分别位于 60、30、0 ppm 附近<sup>[18,19]</sup>, 其中  $AlO_5$  由于环境不对称、四极作用较大, 谱线较宽, 往往难以观测到。由于 Al 化学环境的多样性及四极相互作用的影响,  $^{27}Al$  MAS NMR 线型与样品转速密切相关, 例如图 8 为不同转速下铝硅酸盐玻璃的  $^{27}Al$  NMR 谱, 随样品转速增加,  $^{27}Al$  信号的分辨率反而降低<sup>[20]</sup>, 这是因为  $^{27}Al$  的四极偶合常数有一个宽的分布, 在低转速时, 只有最对称 (具有最小的四极偶合常数) 的 Al 的信号被

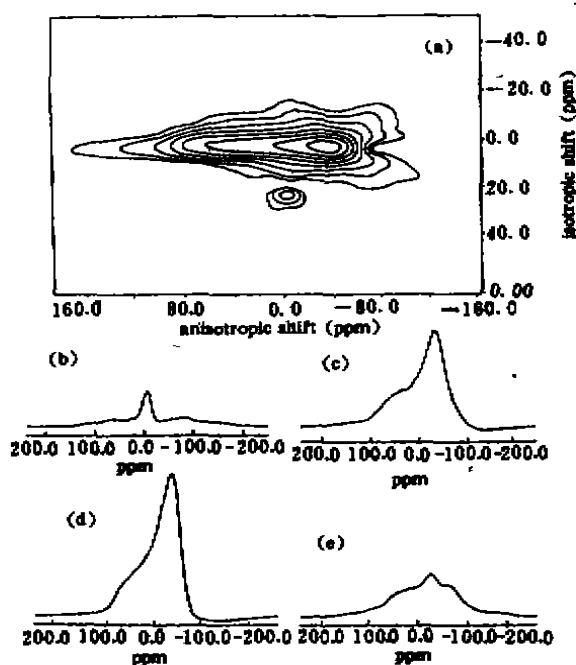


图 7 0.41Ag<sub>2</sub>O-0.39AgI-0.2P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 玻璃的  $^{31}P$  VACS NMR 谱

Fig. 7  $^{31}P$  VACS NMR results of 0.41Ag<sub>2</sub>O-0.39AgI-0.2P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass

a. A overall contour plot, b~e. Slices through VACS spectrum at isotropic shifts of b 23.6 ppm, c 8.1 ppm, d 3.3 ppm, and e -7.3 ppm

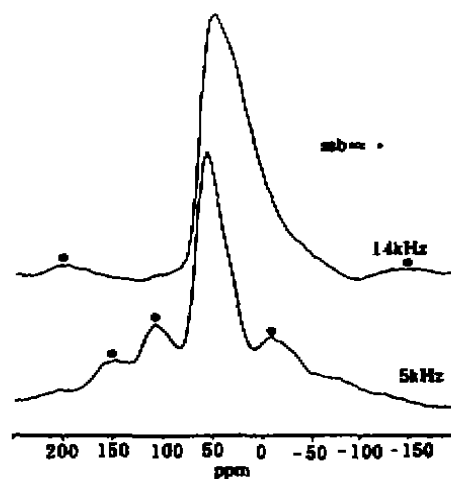


图 8 不同转速下 0.15CaO-0.35Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.5SiO<sub>2</sub> 玻璃的  $^{27}Al$  NMR 谱

Fig. 8  $^{27}Al$  NMR spectra of 0.15CaO-0.35Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.5SiO<sub>2</sub> glass at different spinning speed

窄化,而其他的 Al 仅对基线上的大宽包有贡献,随着转速的增加,越来越多的具有较大的四极偶合常数的 Al 对 MAS 的中心峰有贡献,而且对于这样大的四极偶合常数, MAS 只能部分消除其二阶四极作用,这样 MAS 中心峰的总宽度增加。这一结果表明对于 $^{27}\text{Al}$  MAS NMR,高场高转速的应用只有达到能足以克服不同 Al 配位的四极展宽造成的谱线重叠时,才能起到提高谱线分辨率的效果。此外新技术 SATRAS 应用于 $^{27}\text{Al}$ ,取得了很好的分辨效果<sup>[21]</sup>,在其卫星跃迁的旋转边带中可以清楚地分辨在中心峰中重叠的不同的 Al 的配位。

## 2 结束语

固体 NMR 作为探测物质微结构的有力工具,已在玻璃结构研究领域获得广泛的应用,并已得到了许多其他研究手段难以获得的宝贵信息。但应该认识到,任何一种测试手段都有各自的优势及各自的局限性,要深入探测物质的结构,一方面是各种技术的联合应用,另一方面是这些技术各自潜力的最大发挥,固体 NMR 正是这样一种在发展中的有着巨大潜力的技术,而且对于玻璃、纳米等非晶材料的研究,它比衍射技术更为有用。我们相信随着科学技术的进步, NMR 可提供的信息将日益丰富,在玻璃结构研究领域将充分发挥其作用,其重要性也必将日益为人们所认识。

## 参 考 文 献

- [1] Eckert H. *Prog. NMR spectroscopy*, **1982**, *24*, 159.
- [2] Eckert H. *NMR Basic Principles and Progress*, **1984**, *33*, 127.
- [3] Knight C. T. G., Kirkpatrick R. J., Oldfield E. *J. Non-Cryst. Solids*, **1990**, *116*, 140.
- [4] Farnan I., Grandinetti P. J., Baltberger J. H. et al *Nature*, **1982**, *358*, 31.
- [5] Zwanziger J. W., Olsen K. K., Tagg S. L. *Phys. Rev. B*, **1993**, *47*, 14618.
- [6] Gleason K. K. *Concepts Magn. Reson.*, **1993**, *5*, 199.
- [7] Dupree E., Pertlifer R. F. *Nature*, **1984**, *308*, 523.
- [8] Maekawa H., Maekawa T., Kawamura K. et al *J. Non-Cryst. Solids*, **1981**, *127*, 53.
- [9] Schramm C. M., de Jong B. H. W. S., Parziale V. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 4396.
- [10] Bray P. J., Gravina S. J., Hintenlang D. H. *Magn. Reson. Rev.*, **1988**, *13*, 263.
- [11] Hayashi S., Hayaminu K. *J. Non-Cryst. Solids*, **1989**, *111*, 214.
- [12] Schramm S., Oldfield E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 980.
- [13] Kunath G., Lasso P., Steuernagel S. *Solid State NMR*, **1992**, *1*, 261.
- [14] Van Wullen L., Muller-Warmuth W. *Solid State NMR*, **1993**, *2*, 279.
- [15] Brow R. K., Kirkpatrick R. J., Turner G. L. *J. Non-Cryst. Solids*, **1980**, *118*, 39.
- [16] Brow R. K., Tallant D. R., Hudgens J. J. et al *J. Non-Cryst. Solids*, **1984**, *177*, 221.
- [17] Jager C., Feike M., Born R. *J. Non-Cryst. Solids*, **1994**, *180*, 91.
- [18] Brow R. K., Kirkpatrick R. J., Turner G. L. et al *J. Am. Ceram. Soc.*, **1993**, *76*, 1430.
- [19] Bunker B. C., Kirkpatrick R. J., Brow R. K. et al *J. Am. Ceram. Soc.*, **1991**, *74*, 1430.
- [20] McMillan P. F., Kirkpatrick R. *J. Am. Mineral.*, **1992**, *77*, 898.
- [21] Jager C., Muller-Warmuth W., Mundus C. et al *J. Non-Cryst. Solids*, **1992**, *148*, 209.

## APPLICATIONS OF SOLID STATE NMR IN MICROSTRUCTURE STUDIES OF GLASSES

REN Hai-Lan YUE Yong YE Chao-Hui

(*Wuhan Institute of Physics and Mathematics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071*)

Nuclear magnetic resonance (NMR) is a powerful technique in microstructure studies of material. Applications of Solid State NMR in microstructure studies of glasses are briefly introduced in this article. NMR are used to investigate the microstructure of different glass systems, including silicate glasses, borate glasses, phosphate glasses and oxide glasses containing alumina.

**Keywords:** NMR glass microstructure