

# 铌硼酸盐玻璃网络结构的研究\*

王中才 隋秉凯 王世焯

(中国科学院长春光学精密机械研究所)

刘汉兴

(吉林省化学纤维研究所)

## 摘 要

用径向分布函数和红外光谱分析方法研究了 $2\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{K}_2\text{O}$ 和 $1.5\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 45\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{K}_2\text{O} \cdot 0.5\text{TiO}_2$ 等玻璃的网络结构。得出了铌原子和硼原子的配位数分别为5.8~5.6及3或4。

在原子分布函数 $g(r)$ 和径向分布函数 $RDF(r)$ 曲线中得出了Nb-O键平均键长为1.92~1.88Å。位于3.11, 3.17和3.85Å的其它峰分别是Nb-B, O-O, 和Nb-Nb原子对间的距离。红外光谱表明每种玻璃对应的各吸收峰, 归结为 $=\text{B}-\text{O}(1440 \text{ 和 } 1220\text{cm}^{-1})$ ,  $\equiv\text{B}-\text{O}(1040 \text{ 或 } 920\text{cm}^{-1})$ , Nb-O(870、730 $\text{cm}^{-1}$ )及Nb-O-B(1330 $\text{cm}^{-1}$ )的键振动。也就是说, 在网络结构中六配位的铌原子与四配位和三配位的硼原子是共存的。这里, 四配位的硼分数 $N_4$ 决定于 $\text{K}_2\text{O}$ 和 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 的含量。而且与布雷用核磁共振法在 $\text{B}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}$ 系统玻璃中的研究结果相符。

最后, 在对实验数据的分析和计算的基础上提出了NBK玻璃网络结构的一个可能的模型。认为铌硼酸盐玻璃的网络结构是由 $\text{NbO}_6$ 、 $\text{BO}_4$ 和 $\text{BO}_3$ 共同组成的六节和四节环状结构单元元所构成的。

## 一、前 言

关于 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 在玻璃生成中的作用及其存在的结构状态, 迄今尚无统一的结论。

虽然Zachariasen将 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 和 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 等一同划为能够生成玻璃的氧化物, 但未对原理作进一步阐述。有的作者则认为 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 是网络外体<sup>[1]</sup>或中间体<sup>[6]</sup>, 说法不一。1974年日本京都大学T.Kokubo等研究了 $\text{R}_2\text{O}-(\text{Nb或Ta})_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系统玻璃生成, 得出了铌以 $\text{NbO}_6$ 与 $\text{AlO}_4$ 组成了玻璃网络结构的结论<sup>[3]</sup>。1981年东京大学Itaru.Yasui等用滚压淬火法研究 $\text{Li}(\text{Nb}_{0.8}\text{P}_{0.2})\text{O}_3$ 玻璃与离子电导, 测定出Nb离子的配位数为6<sup>[4]</sup>。其他工作者也有类似的看法<sup>[5][7]</sup>。

根据作者近年来对铌、硼、镧、锌氧化物玻璃<sup>[6]</sup>和 $\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{X}_2\text{O}_3$ ( $\text{X}=\text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$ )- $\text{K}_2\text{O}$ ( $\text{ZnO}$ )系统玻璃生成与性质<sup>[2]</sup>的研究, 发现向系统中, 引入 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 能显著地扩大 $\text{B}_2\text{O}_3=\text{La}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ 系统玻璃生成范围, 与 $\text{X}_2\text{O}_3$ 等氧化物形成玻璃的能力和性质也比较特殊。从而在实验及计算的基础上, 论证了铌原子在玻璃结构中所赋存的状态为偏铌酸盐, 配位数为应为4和6。

\* 本文曾在1983年12月昆明中国硅酸盐学会全国光学玻璃和玻璃专业委员会年会上作了宣讲。

本工作的目的，在于测定铌硼酸盐玻璃的有关参数和了解其结构特征。

## 二、实验样品与仪器

1) 玻璃样品是用分析纯的  $H_3BO_3$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $K_2CO_3$  和  $TiO_2$  为原料。每次配制300g玻璃。在电炉里用铂金坩埚熔化，于1100~1200℃之间搅拌均匀，浇注在铁模上成型。退火后，加工成所需要的试样。

2) 使用的仪器设备有：日本理学2037(38)型X射线衍射仪；岛津204型红外光谱仪和日立公司M160型电子计算机；自制的排液失重密度计（精度为 $2 \times 10^{-4}$ ）。

## 三、玻璃网络结构的分析及模型

### 1. X射线衍射图案分析

为了获得准确的径向分布函数，首先以相同条件对  $B_2O_3$  玻璃和  $2Nb_2O_5 \cdot 4B_2O_3 \cdot 4K_2O$  (NBK) 及  $1.5Nb_2O_5 \cdot 4.5B_2O_3 \cdot 3.5K_2O \cdot 0.5TiO_2$  (NBKT) 玻璃，分别进行了非常细致的X射线扫描。具体条件是：扫描速度为0.5°或0.2°/分；扫描范围为4°~100°；每点的累计计数大于 $10^4$ ；2θ角在40°以后， $CuK_2$ 或 $MoK_2$ 的入射线束发散角由1°改为2°；单色器放置在衍射束一方；每一试样测定两次，其散射强度取其平均值。同时测定背景散射曲线。

从图1结果可以看出，铌硼酸盐玻璃的X射线散射合量 $I_{exp}$  (2θ) 与 $B_2O_3$ 玻璃有着明显差别。第一峰所在位置预示了散射中心原子与最近邻原子间距是不同的。因为 $B_2O_3$ 玻璃X射线衍射特征是清楚的，这里只分析NBK和NBKT玻璃X射线衍射图案。

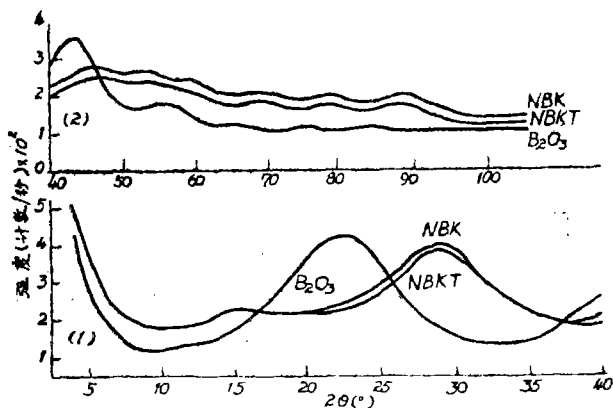


图1 NBK、NBKT玻璃和 $B_2O_3$ 玻璃衍射强度与衍射角2θ关系，曲线(1)入射线束发散角为1°，曲线(2)为2°。

我们第一步把测得的强度 $I_{exp}$  (2θ) 表示为变量 $K = 4\pi \sin\theta/\lambda$ 的函数，同时作系统校正

$$I_{cor}(K_j) = \frac{I_{exp}(K_j) - I_{comp}(K_j) - I_{air}(K_j)}{A(K_j) \cdot PL(K_j)}$$

( $K_j$ )表示 $K$ 轴上等间隔分布点，式中各校正因子分别用文献[8.9]等方法求得。校正后的

强度  $I_{co}(K_j)$  是相干衍射强度，单位是任意的，随着实验条件而变化。必须换算成以电子单位表示的平均每一原子的衍射强度  $I_{eu}(K_j)$ 。即

$$I_{eu}(K_j) = \beta I_{co}(K_j)$$

其中， $\beta = [\langle f^2 \rangle_{(k_0)} + I_{comp(k_0)}] / I_{exp(k_0)}$ ，称为归一化常数。与Wagner计算方法相比较<sup>[10]</sup>，相差很小，其偏差可以忽略； $K_0$ 是散射角为 $100^\circ$ 时，原子散射因子和实测强度的标记。

所求出的  $I_{eu}(K_j)$  曲线如图2所示。

第二步由

$$I_{eu}(K_j) = \langle f \rangle^2(K_j) + \langle f^2 \rangle(K_j) \int_0^\infty 4\pi r^2 [\rho_{(r)} - \rho_0] \frac{\sin K_j r}{K_j r} dr$$

通过付氏变换求径向分布函数。这里首先给出的是总干涉函数  $S(K_j)$  定义形式：

$$S(K_j) = [I_{eu}(K_j) - \langle f \rangle^2(K_j) + \langle f^2 \rangle(K_j)] / \langle f^2 \rangle(K_j)$$

于是， $RDF_{(r)} = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{\pi r}{2} \int_0^\infty K_j [S(K_j) - 1] \sin K_j r dK_j$ 。

原子配对分布函数  $g_{(r)} = \rho_{(r)} / \rho_0$ ；配位数

$$N = 2 \int_{r_1}^{r_2} RDF_{(r)} dr$$

其中： $\langle f \rangle = \sum_{i=1}^l m_i f_i$ ； $\langle f^2 \rangle = \sum_{i=1}^l m_i t_i^2$ ； $m_i$  和  $t_i$  分别为试样中第  $i$  类原子的分数和散射因子； $\rho_{(r)}$  是径向密度函数， $\rho_0$  是原子平均密度， $\rho_0 = d \cdot N / \sum m_i \cdot M_i \times 10^{24}$ ， $M_i$  是原子量， $N$  是阿佛加德罗常数， $d$  是玻璃试样密度。

用适当的计算程序和  $\Delta K_j = 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ ， $\Delta r = 0.01 \text{ \AA}$  的计算结果分别示于图3、4、5。

1) 在  $I_{eu}(K_j)$  和  $S(K_j)$  函数曲线中，NBK 和 NBKT 玻璃均具有一个位于 2 或  $2.1 \text{ \AA}^{-1}$  宽阔尖锐的 Nb—O 对衍射主峰。值得注意的是第二峰分裂为二至四个不明显的亚峰或称肩峰，见图 2 和 3。这种 X 射线衍射谱与 Nb—B 对和 O—O 对之间的相干衍射强度有关。已查明铌原子的第二近邻原子应具有一个更为刚性连接的原子位形。除了含  $\text{TiO}_2$  的玻璃第二峰分裂稍

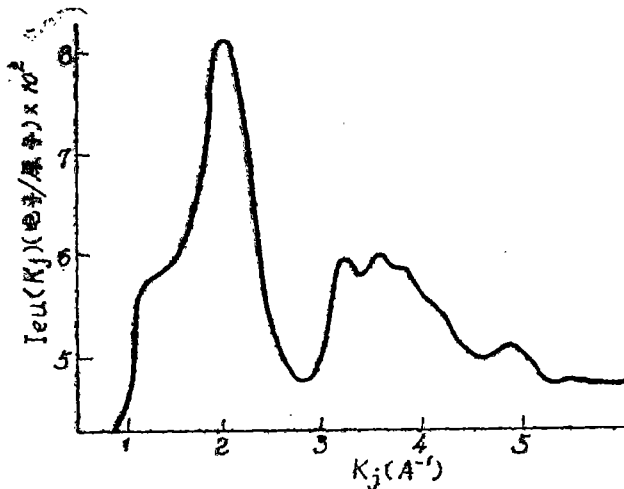


图 2 NBK 玻璃相干强度

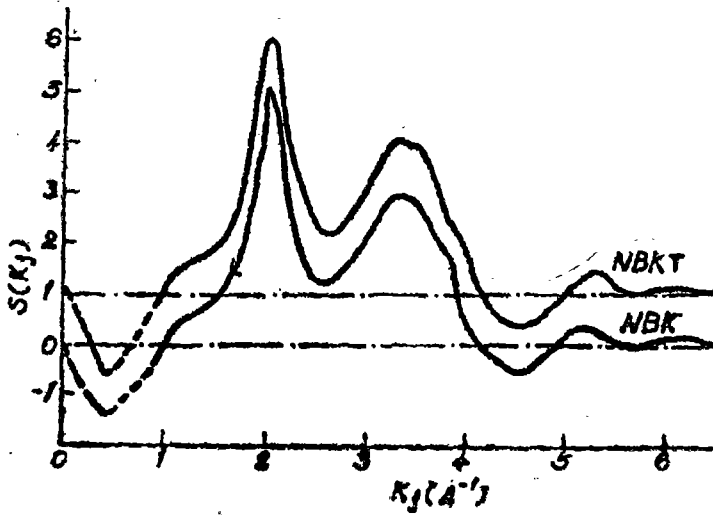


图3 NBK和NBKT玻璃的干涉函数

明显外, NBK和NBKT玻璃的结构因子是很相似的。表明了两种玻璃的结构特征也基本是一样的。

2) 图4的原子对分布函数 $g(r)$ 曲线已表明NBK和NBKT玻璃第一衍射峰( $r_1$ )均位于 $1.90\text{Å}$ , 非常尖锐, 几乎完全分解, 而且振荡迅速衰减。同时在 $r$ 大于 $15.4\text{Å}$ 时,  $g(r)$ 不表

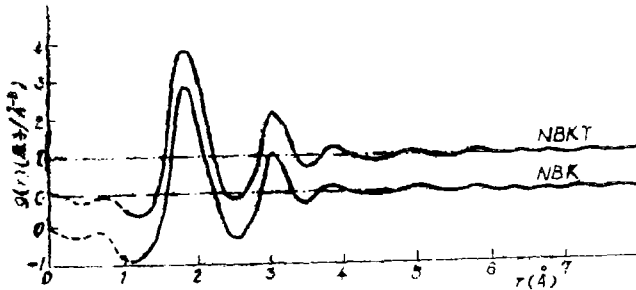


图4 原子径向分布函数NBK和NBKT玻璃

现出结构上偏离平均密度的渐近值( $g(r) = 1$ )。于是估算出玻璃结构无序参数 $\zeta = r_s/r_1 = 5.1$ 。这里 $r_s$ 是作为 $r$ 的范围, 当超出 $r_s$ 时认为玻璃短程有序消失。NBK和NBKT两种玻璃无量纲参数 $\zeta$ 值大体上与 $\text{SiO}_2$ 玻璃相当, 与玻璃组份无关; 分裂的第二峰的峰值均位于 $3.11$ 和 $3.17$ 及 $3.85\text{Å}$ 。根据 $\text{NbO}_6$ 的几何关系, 计算结果表明, Nb—O键的平均键长为 $1.92\text{Å}$ , 原子对间的距离分别为O—O =  $3.20$ , Nb—B =  $3.10$ , Nb—Nb =  $3.90\text{Å}$ 。

因此, 上述结果可解释为Nb—O对的完全分解, Nb—B对与O—O对的相关性重迭。

3) 由图5的 $RDF(r)$ 函数可知: NBK和NBKT玻璃最突的共同点是每个铌原子被相距 $1.90\text{Å}$ 的六个氧原子所包围 ( $5.82 \sim 5.60$ 平均值); 其次是, 在有序区内Nb、O、B三种原子位形是固定不变的。铌氧键平均键长分别为 $1.90$ 和 $1.91\text{Å}$ 。O—O对和Nb—Nb对间距分别为 $3.18$  ( $3.17$ )和 $3.85$  ( $3.80$ ) $\text{Å}$ 。

综上所述, 可以设想当氧化物玻璃有相近的 $\zeta$ 值时, 其结构无序可能是非常相似的。可是确定这些结论还需要更多的实验数据。

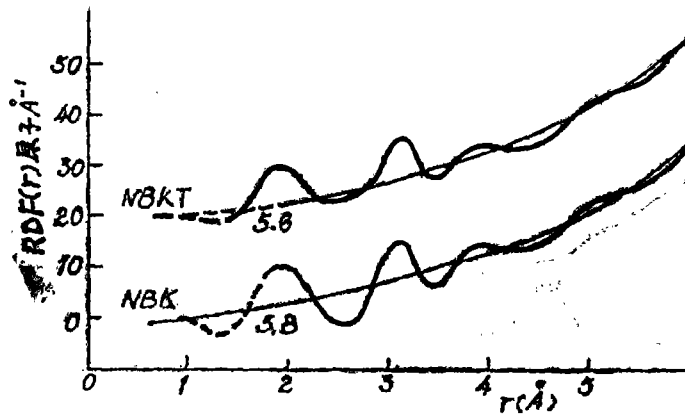


图5 NBK和NBKT玻璃的径向分布函数光滑曲线是平均原子密度 $4\pi r^2\rho$ 。

## 2. 红外光谱分析

在了解玻璃结构中  $Nb_2O_5$  分子化合键性质和  $B_2O_3$  的配位状态的实验中，我们测定了  $Nb_2O_5$  和铌硼酸盐玻璃的红外光谱。

从图6的结果可见：

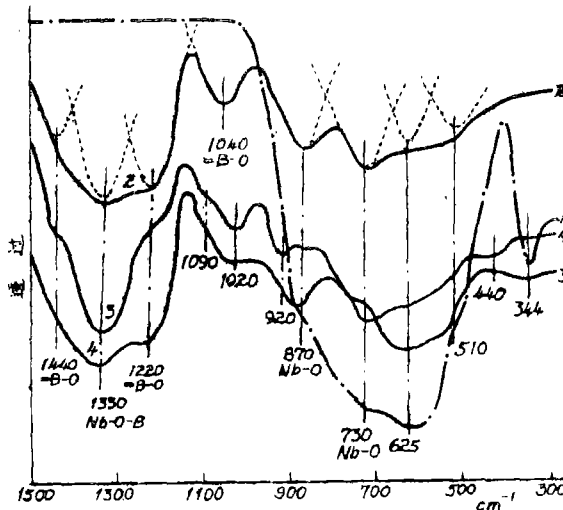


图6 玻璃和 $Nb_2O_5$ 的红外光谱. 1 =  $Nb_2O_5$ , 2 = NBK, 3 = NBKTS, 4 = NBKTSA  
(S =  $SiO_2$ , A =  $Al_2O_3$ )

1) 每种玻璃红外光谱均与 $Nb_2O_5$ 的不同。

铌氧键伸缩振动，在 $Nb_2O_5$ 中按单键，在 $900\sim 340\text{cm}^{-1}$ 之间应具有不同值。

铌硼酸盐玻璃的红外光谱中的峰值位于 $870$ 、 $730$ 、 $625$ 和 $344\text{cm}^{-1}$ 的吸收带是 $Nb-O$ 键的特性吸收，Roman光谱与此结果相同，见图7。 $1330\text{cm}^{-1}$ 应为 $Nb-O-B$ 键振动吸收。 $Nb-O$ 键吸收峰值波数的移动，很可能取决于网络结构中 $[SiO_4]$ 和 $[AlO_4]$ 等取代基的电负性，影响了 $Nb-O$ 振动频率改变而引起的。每种玻璃中的 $Nb-O-B$ 振动吸收峰比较固定是由于周围化学环境比较稳定所致。

2) 每种玻璃的红外光谱已表明， $BO_4$ 和 $BO_3$ 的特征吸收是共存的。其中，峰值位于

1220 $\text{cm}^{-1}$ 的吸收带是=B—O键的一个特征振动吸收。在NBKTS玻璃中,因 $\text{B}_2\text{O}_3$ 含量较高 $\text{K}_2\text{O}$ 含量又较低使 $\text{BO}_3$ 的比例增大。导致了=B—O键的另一个特征振动(1440 $\text{cm}^{-1}$ )吸收峰变得稍微明显; 峰值位于1040 $\text{cm}^{-1}$ 的吸收带是 $\equiv\text{B—O}$ 键的一个特征振动吸收。但在含 $\text{TiO}_2$ 和 $\text{SiO}_2$ 的玻璃中, 则移至920 $\text{cm}^{-1}$ , 并出现了 $\text{Ti—O}$ 、 $\text{Si—O}$ 、 $\text{Al—O}$ 键的振动吸收峰<sup>[12, 11]</sup>。

由钾铌硼酸盐玻璃生成规律可知<sup>[2]</sup>, 在 $\text{K}_2\text{O}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃基础上, 分别以4、10、20mol%的 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 和 $\text{K}_2\text{O}$ 同时取代 $\text{B}_2\text{O}_3$ , 所形成的 $\text{K}_2\text{O}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}_2\text{O}\cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 化合物均能与 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 生成稳定玻璃。在网络结构中,  $\text{BO}_4$ 和 $\text{BO}_3$ 共存比例取决于 $\text{K}_2\text{O}$ 和 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 的含量。其中四配位的 $\text{B}^{3+}$ 离子的分数 $N_4$ , 计算结果表明与P·J·Bray用NMR方法研究 $\text{K}_2\text{O—B}_2\text{O}_3$ 系统玻璃所得结果相符<sup>[17]</sup>, 详见图8。但是, 由于 $\text{NbO}_6 \rightleftharpoons \text{BO}_3$ 的作用, 分数 $N_4$ 可

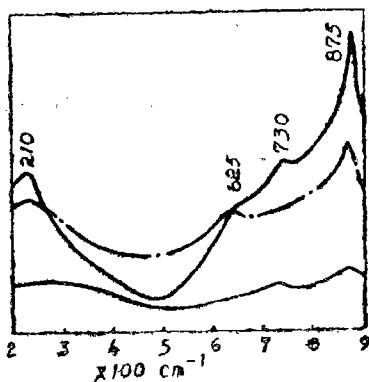


图7 NBK玻璃Roman光谱

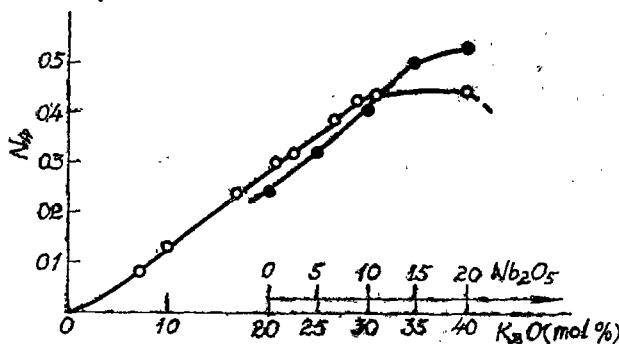


图8 四配位硼离子分数(○) $\text{B}_2\text{O}_3\text{—K}_2\text{O}$ ,  
● $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{—B}_2\text{O}_3\text{—K}_2\text{O}$ 系统玻璃

超过硼离子总数的一半。

### 3. NBK玻璃的结构模型

根据结构分析获得的有关参数, 设计了一种铌硼酸盐玻璃的可能模型。图9是NBK玻璃网络结构的示意图。

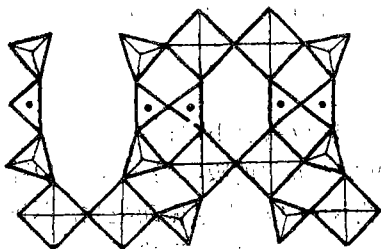


图9 NBK玻璃网络结构的一种可能模型

这个模型的基本特征是: NBK玻璃网络结构的有序单胞是由 $\text{NbO}_6$ 、 $\text{BO}_4$ 和 $\text{BO}_3$ 共同组成的六节和四节环状结构单元所构成。而六节环是网络基础, 若其中每含有一个Nb原子, 则在它的桥氧上衍生出一个四节环。 $\text{K}^+$ 离子充填在各环孔之中。

这时, NBK玻璃的网络单胞二维几何尺寸为:  $a = 11.58\text{\AA}$ ,  $b = 9.96\text{\AA}$ 。其结构参数为: Nb—O键长为1.90 $\text{\AA}$  (1.88~1.92的平均值)。O—O对, Nb—B对和Nb—Nb对之间距分别取3.17、3.11和3.85 $\text{\AA}$ ; 多面体间的键角, Nb—O—B $\equiv$ 间为 $167^\circ 26'$ , Nb—O—B $\equiv$ 间为 $160^\circ$ , =B—O—B $\equiv$ 间的键角 $158^\circ 54'$ , =B—O—B $\equiv$ 间为 $152^\circ 42'$ 。

## 四、结 论

由 $X_{rn}$ 和红外光谱分析所确定的结构参数,基本证实了铌硼酸盐玻璃网络结构是由 $NbO_6$ 与 $BO_4$ 和 $BO_3$ 共同组成六节和四节环状结构单元所构成的。无量纲结构无序参数 $\xi=5.1$ ,与玻璃组份无关。

### 参 考 文 献

- [1] 姜中宏; 硅酸盐学报, 1981, 九卷, 三期, 323.
- [2] 王中才等, ISG 1984年, 北京.
- [3] T.Kokubo et al.; J.Non-Cryst. Sol., 1974, 15, 329.
- [4] Itaru. Yasui et al.; J.Non-Cryst. Sol., 1982, 52, 283.
- [5] J.L.Mukherjee et al.; J.Mateials Science, 1978, 13, 851.
- [6] 王中才等; 硅酸盐通报, 1984, 2, 1.
- [7] M.Tatsumisago et al.; J.Non-Cryst. Sol. 1983, 56, 423.
- [8] Ruland. W, Br.J; Appl. Phys., 1964, 15, 1301.
- [9] 宫坂启象, <纤维と工业>1968, 1, No.1, 41.
- [10] Wagaer. C. N. J.; Liquid Metels Chem. and Physied S.V.Beer, New York Ve-  
kker, 1972, 257.
- [11] 干福熹等; 光学玻璃二版, 科学出版社, 1982, 32—42页.
- [12] Scott, Anderson; J.Am-Cer-Soc., 1955, 38, 370.
- [13] P.J.Bray, J.G.O'Keefe, Phys. Chem. Glasses, 1963, 4, 37.