

© Осипов А. А.^{*}, Еремяшев В. Е.^{*, **}, Мазур А. С.^{***}, Толстой П. М.^{***},
Осипова Л. М.^{*}

СТРУКТУРА ЦЕЗИЕВОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ ПО ДАННЫМ ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ

^{*} Институт минералогии УрО РАН,
Россия, 456317, Челябинская обл., Миасс, тер. Ильменский заповедник,
e-mail: 100123@mineralogy.ru

^{**} Южно-Уральский государственный университет,
Россия, 454080, Челябинск, пр. Ленина, 76

^{***} Ресурсный центр «Магнитно-резонансные методы исследования»
Научного парка СПбГУ,
Россия, 198504, Санкт-Петербург, Университетский пр., 26

В работе представлены результаты исследования локальной структуры ряда цезиевоборосиликатных стекол с различным соотношением оксидов цезия и бора при фиксированном содержании SiO_2 (50 мол. %) методом ^{11}B , ^{29}Si и ^{133}Cs MAS ЯМР спектроскопии. Определены доли атомов кремния в тройной и четверной координациях, а также концентрации различного типа силикатных Q^n единиц. Выполнено сравнение экспериментальных данных с предсказаниями модели Делла и термодинамического моделирования для натриевоборосиликатных аналогов исследованных стекол.

Ключевые слова: боросиликатные стекла, ЯМР спектроскопия, структура.

Введение. Стекла на основе оксидов бора и кремния нашли широкое практическое применение во многих отраслях промышленности. В частности, боросиликатные стекла используются в качестве матриц для иммобилизации радиоактивных отходов. Использование этих стекол в качестве матричных материалов обусловлено их высокой химической и физической стойкостью, хорошей стеклообразующей способностью, высокой емкостью по отношению к внедрению в них различных химических элементов, а также простотой синтеза и сравнительно низкой стоимостью исходных материалов. Оптимизация свойств боросиликатных стекол требует глубокого понимания их структуры, в особенности механизмов внедрения и распределения различных химических компонентов в неупорядоченной сетке стекла.

Одним из основных радионуклидов, присутствующих в отходах ядерных реакторов, является изотоп ^{137}Cs , поэтому в данной работе мы уделили особое внимание изучению структуры цезиевоборосиликатных стекол с фиксированным содержанием SiO_2 и варьируемыми концентрациями B_2O_3 и Cs_2O .

Традиционно при описании взаимосвязи строения и свойств стекол различного химического состава особое внимание уделяется их локальной структуре — типу и концентрации различных структурных единиц, образующих неупорядоченную сетку стекла [1—8]. Локальная структура боросиликатных стекол характеризуется присут-

Таблица 1
Номинальный состав (мол. %), температура стеклования T_g [9],
а также значения параметров $R = [\text{Cs}_2\text{O}]/[\text{B}_2\text{O}_3]$ и $K = [\text{SiO}_2]/[\text{B}_2\text{O}_3]$
изученных стекол

Образец	Состав, мол. %	T_g , °C	R	K
15Cs35B	15Cs ₂ O · 35B ₂ O ₃ · 50SiO ₂	569	0.43	1.43
25Cs25B	25Cs ₂ O · 25B ₂ O ₃ · 50SiO ₂	629	1.00	2.00
35Cs15B	35Cs ₂ O · 15B ₂ O ₃ · 50SiO ₂	508	2.33	3.33

ствием боратных тетраэдров $[\text{B}\text{O}_4]^-$ (O — мостиковый атом кислорода) и треугольников BO_3 , BO_2O^- , BOO_2^{2-} и BO_3^{3-} , а также кремнекислородных тетраэдров (так называемых Q^n единиц), различающихся по числу мостиковых атомов кислорода n . В данном исследовании акцент был сделан на количественном определении соотношения долей трех- и четырехкоординированных атомов бора и концентрации различного типа силикатных структурных единиц.

Экспериментальная часть. Номинальные составы (мол. %) изученных стекол, их условные обозначения и температуры стеклования (T_g), ранее определенные по данным дифференциальной сканирующей калориметрии [9], а также значения параметров $R = [\text{Cs}_2\text{O}]/[\text{B}_2\text{O}_3]$ и $K = [\text{SiO}_2]/[\text{B}_2\text{O}_3]$ (концентрация в мол. %), представлены в табл. 1. Стекла были синтезированы обычным методом заделки расплавов. В качестве исходных реагентов использовали реактивы SiO₂, B₂O₃ и Cs₂CO₃ квалификации «чда», «осч» и «хч» соответственно. Более подробно условия синтеза представлены в работе [9].

Измерение спектров ядерного магнитного резонанса (ЯМР) было выполнено на оборудовании ресурсного центра «Магнитно-резонансные методы исследования» Научного парка СПбГУ. Для регистрации спектров был использован спектрометр Bruker 400 МГц WB Avance III с индукцией внешнего постоянного магнитного поля 9.4 Тл, резонансной частотой 128.4, 79.5 и 57.5 МГц для ядер ¹¹B, ²⁹Si и ¹³³Cs соответственно. Частота вращения образцов под магическим углом (MAS) составляла 20 кГц. Для размещения предварительно растертого образца использовали ротор из оксида циркония диаметром 3.2 мм. Во всех случаях в ротор помещали примерно одинаковое количество вещества. Для возбуждения ядер использовали одноимпульсную последовательность импульсов длительностью 0.2, 2 и 5 мкс и временем задержки 2, 2.5 и 0.5 с для ядер ¹¹B, ²⁹Si и ¹³³Cs соответственно. Число накоплений составило 32, 32 000 и 512 для ¹¹B, ²⁹Si и ¹³³Cs соответственно. Химический сдвиг вычислялся как миллионная часть (млн⁻¹) относительно резонансной частоты реактивов H₃BO₃(¹¹B), (CH₃)₄Si(²⁹Si) и CsNO₃(¹³³Cs), взятых в качестве стандартов. Все спектры измеряли при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 показаны ¹¹B ЯМР спектры трех образцов. Несмотря на то что по мере замещения B₂O₃ оксидом цезия интенсивность сигналов убывает, все они содержат два не полностью разрешенных сигнала, которые соответствуют присутствию в структуре стекол атомов бора в тройной и четверной координациях. Узкий, симметричный и наиболее интенсивный пик в области -1 млн⁻¹ указывает на присутствие в структуре стекол тетраэдров $[\text{B}\text{O}_4]^-$, в то время как менее интенсивный, широкий сигнал сложной формы (за счет квадрупольного уширения второго порядка) соответствует атомам бора в тройной координации [3, 4, 7, 10, 11]. Концентрация четырехкоординированных атомов бора была вычислена через площади резонансных линий ($N_4 = [A_4/(A_4 + A_3)] \cdot 100\%$, A_4 и A_3 — площади резонансных линий, соответствующих атомам бора в тетраэдрической и тригональной координациях). При моделировании спектров формы линий предполагались анало-

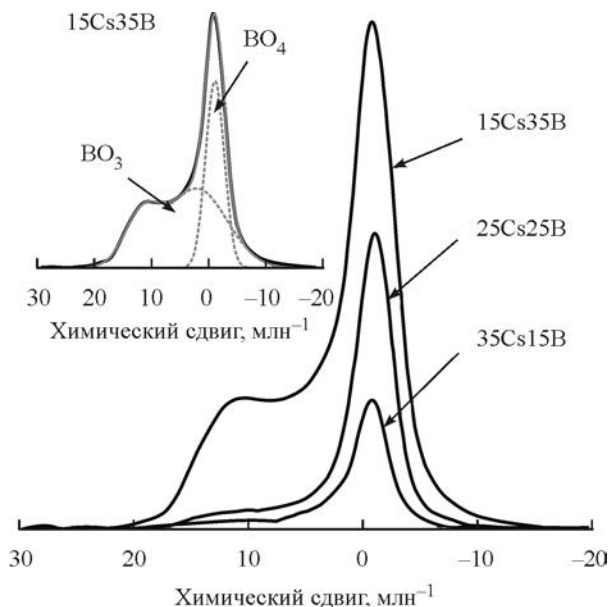


Рис. 1. ^{11}B ЯМР спектры изученных цезиевых боросиликатных стекол.

На вставке показан пример моделирования спектра стекла 15Cs35B.

гичными приведенным в работе [12]. Пример разложения спектра стекла 15Cs35B на компоненты A_4 и A_3 показан на вставке к рис. 1, полученные концентрации как функция параметра R представлены на рис. 2, a (поскольку концентрация трехкоординированных атомов бора связана с величиной N_4 простым соотношением $N_3 = 100 - N_4$, то эти данные на рисунке не показаны). Видно, что величина N_4 является немонотонной функцией R : она достигает максимума при $R = 1$, а затем начинает уменьшаться. На этом же рисунке для сравнения приведены концентрации боратных тетраэдров, рассчитанные в соответствии с моделью Делла (Dell) с соавторами [6, 13, 14]. Эта модель была разработана для описания строения натриевоборосиликатных стекол, однако, как было отмечено в работе [15], концентрация щелочных ионов оказывает намного более сильное влияние на локальную структуру стекол, нежели тип щелочного катиона, и поэтому такое сравнение вполне оправдано. Из рис. 2, a видно, что экспериментально определенные и рассчитанные значения N_4 меняются подобным образом, но при этом экспериментальные данные лежат ниже теоретических расчетов концентрации тетраэдров $[\text{B}\text{O}_4]^-$. Возможной причиной такого отклонения может быть более равномерное взаимодействие щелочного оксида с B_2O_3 и SiO_2 , чем это предполагается моделью Делла с соавторами [14, 16]. В этом случае даже при $R \leq R_{\text{max}}$ ($R_{\text{max}} = 0.5 + K/16$), где модель предсказывает $N_4 = R$ [6, 13, 14] (оксид-модификатор взаимодействует только с B_2O_3), не все количество, а только некоторая часть оксида-модификатора будет взаимодействовать с борокислородным каркасом, приводя к образованию тетраэдров $[\text{B}\text{O}_4]^-$, а оставшаяся часть будет реагировать с силикатной составляющей сетки стекла. Таким образом, можно ожидать существование Q^n единиц с $n < 4$ уже в стекле 15Cs35B, поскольку единственным результатом взаимодействия щелочного оксида-модификатора с кремнекислородным каркасом является его деполимеризация.

^{29}Si ЯМР спектры представлены на рис. 3, a . Сигналы имеют достаточно сложную форму, что предполагает сосуществование в структуре стекол Q^n единиц различного типа. Для того чтобы оценить концентрации различного типа структурных