

— XXVIII. Országos Tudományos Diákköri Konferencia —
— Kémiai és Vegyipari Szekció —
— Szeged, 2007. április 2–4. —

SZALAY ZSÓFIA

Bór- és vanádiumtartalmú foszfátüvegek szerkezete

Témavezető: Rohonczy János
ELTE Szervetlen Kémiai Tanszék



— Eötvös Loránd Tudományegyetem —
—Természettudományi Kar —

Tartalomjegyzék

Bevezetés.....	3
Üvegek jellemzői.....	4
Rendezetlen szerkezet üveges oxidokban	4
Az építőkövek szerkezete	4
Hálózatmódosítók.....	8
Üvegek NMR spektroszkópiája	10
Szilárd NMR spektroszkópia fontosabb jellemzői.....	10
NMR spektroszkópia lehetőségei üvegekben	12
Kísérleti rész.....	14
Eredmények.....	17
A vanadát redukciója.....	17
²³ Na MAS-NMR	18
⁵¹ V MAS-NMR	19
¹¹ B MAS-NMR	20
³¹ P MAS-NMR.....	22
Raman spektroszkópia.....	26
A vizsgált üvegek szerkezete	29
Borofoszfát üvegek	29
Vanadofoszfát üvegek.....	31
Borovanadofoszfát üvegek 5%-os vanádiumtartalommal.....	32
Borovanadofoszfát üvegek 50% vanádiumtartalommal	34
Összefoglalás.....	36
Köszönetnyilvánítás	37
Felhasznált irodalom	38
Mellékletek.....	40

Bevezetés

Az üvegek a legszélesebb körben alkalmazott vegyületek közé tartoznak. Felhasználásuk szempontjából legelterjedtebbek a szilikátüvegek, de más üvegeképző oxidok illetve sók üveges állapotai is ismertek.

A foszfátüvegek elterjedését gátolja, hogy kémiaiilag nem elég ellenállók, vízben oldódnak, bizonyos összetétel-tartományban még a levegő nedvességtartalmára is érzékenyek [1]. A szilikátüvegekhez képest alacsony üvegesedési hőmérsékletük, nagy hőtágulási koefficiensük, alacsony optikai diszperziójuk és speciális elektro-optikai tulajdonságaik ugyanakkor számos alkalmazási területet nyit számukra [2]. Használják ezeket üveg-fém szigeteléseknél [3], biokompatibilis anyagokban és kompozitokban [4], szilárd halmazállapotú ritkaföldfém-lézerforrások anyagául [5]. Elektromos- és ionvezetésük miatt alkalmazzák galvánelemek elektródjaként, illetve közegeként is [6, 7].

Éppen a széleskörű alkalmazási lehetőségek miatt vált fontossá a foszfátüvegek szerkezetvizsgálata, fizikai és kémiai tulajdonságaik megismerése és a gyakorlatban ezen ismeretek alkalmazása. Elméleti jelentőségüket növeli, hogy széles összetétel-tartományban elegyednek egyéb anyagokkal, így az üvegek szerkezetének mélyebb megismerésére is alkalmasak lehetnek [2].

„Foszfátüvegek” összefoglaló név alatt azokat az üvegeket értjük, amelyekben a rendezetlen hálózatot alapvetően P - O láncok alkotják. A már említett nagy elegyedési arány széles választékot kínál a teljes periódusos rendszerben. Kationok depolimerizálhatják a hálót [8, 9], nemfémes elemek helyettesíthetik vagy kiszoríthatják az oxigént a híd- és terminális helyzetben [10], más hálóképző oxidok kopolimerizálhatnak a foszfátokkal [11], és ezek mindegyikének hatása van az üveg szerkezetére és tulajdonságaira.

A továbbiakban olyan foszfátüvegekről lesz szó, amelyek kationként Na^+ iont, hálóképzőként a foszfát mellett borátot, illetve vanadátot is tartalmaznak. Ez a három anyag (V_2O_5 , P_2O_5 és B_2O_3) bázikus közegben gyakorlatilag minden arányban elegyedik, így az összetételük, és ezáltal tulajdonságaik széles skálán változhatnak. Az ilyen ötkomponensű üvegek szerkezetét vizsgáltuk szilárd NMR és Raman spektroszkópiával.

A dolgozatban először az üvegek fontosabb jellemzőit tekintjük át, majd a fő vizsgálati módszer, az NMR spektroszkópia idevágó részleteiről lesz szó. Ezt követi az elvégzett kísérleti munka bemutatása, majd az eredmények ismertetése és értéklése, azaz az üvegekben észrevehető összetételfüggő tendenciák értelmezése.

Üvegek jellemzői

Rendezetlen szerkezet üveges oxidokban

Az üvegek a kristályos anyagoktól abban különböznek, hogy szerkezetük nem írható le a Bravais-cellák eltolásával. Pontosabban, ezeknek nincs szabályos térbeli szerkezete, általában összetételük sem írható le egyszerű egész számokkal. Az egyes szerkezeti egységek általában kovalens, esetleg részben ionos kötésekkel kapcsolódnak egymáshoz, amelyekből összetételtől függő hosszúságú láncok, gyűrűk, térhálók alakulnak ki. Ezek hosszútávú szerkezete nem meghatározott, a részek egymáshoz viszonyított helyzete véletlenszerűen alakul ki, éppen ezért lesz a szerkezet rendezetlen.

Ezt a rendezetlen hálót azonban jól definiált elemek, építőkövek alakítják ki, amelyeknek összetétele és szerkezete jól ismert. Ezen atomcsoportok véletlenszerű sorrendje és egymáshoz viszonyított helyzete (elsősorban a torziós szögek változatossága) okozza az üveges szerkezetet [1].

Oxoanionok és oxidok esetén ezek az építőkövek olyan poliéderek, amelyek csúcsaiban oxigén atomok helyezkednek el, középpontjukban pedig az az elem található, amiről a részlet a nevét kapja. Például a szilikátüvegekben szilícium középpontú SiO_4 -tetraéderek vannak [13]. Ezekből a részletekből az amorf szerkezet oxigénhidakkal épül fel, azaz a szomszédos tetraéderek csúcsai közösek.

Az építőkövek szerkezete

Foszfátok

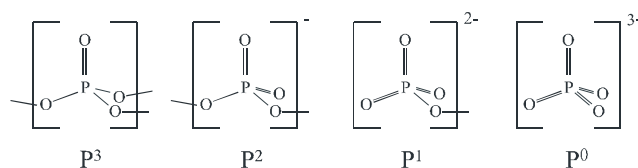
A foszfor kémiaijáról közismert, hogy bár többféle oxidációs állapota lehetséges, messze a leggyakoribb és legstabilabb oxidációs száma az öt. A foszfátüvegekben is ebben az oxidációs állapotban fordul elő.

A foszfátok már vizes oldatban is hajlamosak -P-O-P-O- láncok létrehozására, amint azt a polifoszfátok és polifoszforsavak nagy száma is mutatja. Szilárd halmazállapotban ez a hajlam még jobban megmutatkozik: az ötös oxidációs számú oxidok és foszfátsók közül egyedül az ortofoszfátoknak nincs oligomer szerkezete. A láncszerű és gyűrűs módosulatokban a foszforatomokat oxigénhíd köti össze (csak alacsonyabb oxidációs szám esetén fordulhat elő P-P -kötés) és a foszforatomhoz mindig kapcsolódik kettős kötéssel egy (terminális) oxigén [14].

Ez a szabály a foszfátüvegekben is érvényes. Itt a hálót kialakító építőkövek a PO_4 -tetraéderek. A foszforatomhoz kapcsolódó négy oxigén közül egy mindig terminális helyzetben van [15], a maradék három „egyszeres kötésű” oxigén lehet kötő vagy nemkötő helyzetben. Előbbiek a hídképző (kötő) oxigének, utóbbiakat negatív töltést hordozó oxigének is tekinthetjük, amelyek töltését a jelen lévő kationok egyenlítik ki. Ez a modell tehát háromféle oxigént különböztet meg: kötő, nemkötő és terminális helyzetűeket. Azonban ez egyáltalán nem konzisztens az ionok szerkezetéről alkotott képpel (töltés delokalizációja az azonos atomok között) és az infravörös spektroszkópiai eredmények is csak kétféle oxigén jelenlétét támasztják alá [16], tehát a nemkötő és a terminális oxigének teljesen egyenrangúak. A dolgozat ábráin az ilyen P – O kötésekre kétszeres, míg a kötő oxigénekre egyszeres kötés utal, de ezek a vegyértékvonalak nem jelentenek valódi kötésrendet.

A különböző számú kötő oxigén alapján négyféle foszfátot különböztethetünk meg az üvegekben, amelyeket n darab híd helyzetű oxigén esetén Q^n -nel jelölnek az irodalomban [17]. Ez a jelölés azonban csak olyan üvegekre értelmes, amelyekben csak egyféle hálóképző van, egyéb esetekben nincs tekintettel a különböző hálóképzőkre. Mivel a dolgozatban két-,

illetve három hálóképzőt tartalmazó üvegekről lesz szó, ehelyett a P^n jelölést érdemes használni, ahol n ugyanúgy az oxigénhidak számát jelenti, P pedig a hálóképző anyagi minőségére utal (1. ábra).



1. ábra Az üvegekben előforduló foszfát-tetraéderek. A „kettős” kötések a nemkötő oxigéneket jelölik.

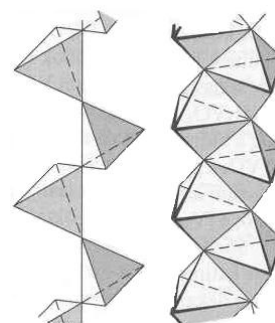
Ezek a szerkezeti részletek természetesen kristályos anyagokban is előfordulnak: a P^0 a trisó (Na_3PO_4), P^1 a nátrium-pirofoszfát ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$), a P^2 a nátrium-metafoszfát (NaPO_3), míg a P^3 a foszfor-pentoxid (P_4O_{10}) kristályrácsának alapját alkotja. Az üvegekben ezeknek – a szilikonok különböző számú Si – O kötést tartalmazó részleteihez hasonlóan – eltérő szerep jut: a P^3 láncelágazási pont, P^2 láncközi részlet, míg a P^1 a lánczáró csoport. A P^0 szerkezeti egység ilyen üvegekben ritkán fordul elő, mivel nem lehet lánc része.

Vanadátok

A vanádium maximális oxidációs száma, a foszforhoz hasonlóan, +5, azonban ez korántsem egyeduralgkodó, a +4-es állapot is stabil, különösen vanadilkation (VO^{2+}) formában. A foszfátokhoz hasonlóan 5-ös oxidációs állapotban polianionokat képez vizes és szilárd fázisban egyaránt, sőt ez a jellege sokkal erősebb, mint a foszfáté: míg utóbbinak viszonylag tömény oldatában is vannak ortofoszfát ionok, addig az ortovanadát ion csak nagyon híg, lúgos oldatban létezik, gyengén lúgos közegben már polimerizál (ennek köszönhetően az

oldat színe narancsból kékbe vált). Hasonlóképpen szilárd fázisban a vanádium minden oxidja és oxosója inkább polimer, mint oligomer.

A vanadátok a szerkezete jóval változatosabb, mint a foszfátoké. Mivel a vanádium már a negyedik periódusban van, atomtözege nagyobb, mint a foszforé. Emiatt a 4-es mellett sokkal nagyobb számban léteznek 5-ös és 6-os koordinációjú vegyületei. Oxigénnel ugyan képez kettős kötést, de ez sem annyira jellemző, mint a foszfor esetében. Erre jó példa, hogy míg a foszfor P_2O_5 összegképletű oxidja dimer molekulákat alkot (amelyben a foszfor koordinációs száma 4), addig ennek vanádium-analógja, a V_2O_5 , közös éleken kapcsolódó trigonális bipiramisokból álló láncokat képez (2. ábra). Ez a szerkezet azonban nem egyeduralkodó a vanádium kémiájában. Míg a foszfor esetében a metafoszfátok növekvő kationtartalma csak abban mutatkozik meg, hogy híd helyzetű oxigének helyett terminálisok alakulnak ki, addig a vanádium esetében egyúttal a koordinációs szám is változhat. A kristályos ammónium-metavanadátban (NH_4VO_3) már a metafoszfáthoz hasonló, csúcsaikon kapcsolódó tetraéderláncok vannak, de ismertek trigonális bipiramisos szerkezetű hidratált metavanadátok is (2. ábra).



2. ábra Az NH_4VO_3 tetraéde-rekből álló lánc (bal) és a $KVO_3 \cdot H_2O$ trigonális bipiramisos, V_2O_5 -hoz hasonló, szerkezete (jobb) [13].

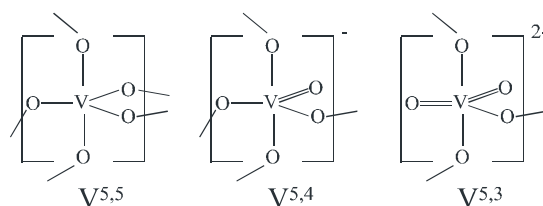
Hatos koordinációjú vegyületei ugyan ismertek a vanádiumnak, de kis atomsugara miatt ezek nem olyan stabilak, mint az eggyel nagyobb rendszámú króm esetében. Ilyen komplexeket inkább csak kis anionokkal (VF_6^-) illetve kétfogú ligandumokkal (O_2), képez. Oxidjai és oxoanionjai között hat (vagy több) oxigén csak datív kötással koordinálódhat a vanádiumhoz (pl. dekanadát ion $[V_{10}O_{18}]^{6-}$), csupa kétvegyértékű oxigén esetén a maximális koordinációs szám az ötös [13].

Az üvegekben ennek megfelelően a foszfátoknál tárgyalt csoportok mellett megjelenhetnek az ötös koordinációjú, trigonális bipiramisos szerkezetű vanádiumot tartalmazó csoportok is [18]. Hatos koordináció itt sem fordulhat elő, egyrészt a vanádium kis mérete miatt, másrészt azért, mert az üvegeket a 0,1% feletti oktaédes aniontartalom inhomogénné teszi. Például foszfátüveghez króm-trioxidot adva, 0,5%-os Cr-tartalomnál átlátszatlan, míg 0,1%-os krómtartalomnál átlátszó zöld üveget kaptunk. Ugyanezt mangán-dioxiddal megismételve mindkét esetben átlátszó lila üveget kaptunk. A jelenség azzal magyarázható, hogy a króm az oktaédes, a mangán pedig a tetraédes koordinációt preferálja, és az oktaéderek az üveg szerkezetébe nem tudnak nagy mennyiségben beépülni.

A különböző koordinációs állapotokat V^4 illetve V^5 szimbólumokkal fogjuk jelölni, ahol a felső indexben lévő szám jelenti a vanádiumhoz kapcsolódó oxigénatomok számát. Azaz, a foszfátoktól eltérően, nem a hídhelyzetű oxigének számát jelöljük. Ezeket, amennyiben szükséges, a következőképpen jelöljük: a $V^{4,2}$ egy négyes koordinációjú vanádium, amely két híd helyzetű oxigénhez kötődik.

A vanádium lehetséges ötös koordinációjú szerkezeti egységei a 3. ábrán láthatók.

A feltüntetett szerkezetek közül az itt tárgyalt üvegekben döntően azok fordulnak elő, amelyekben az O/V arány 3 (kisebb mennyiségben a többi is jelen lehet), tehát a továbbiakban – külön jelzés nélkül – a V^4 jelölés a $V^{4,2}$ szerkezetnek, míg a V^5 a $V^{5,4}$ részletnek felel meg.

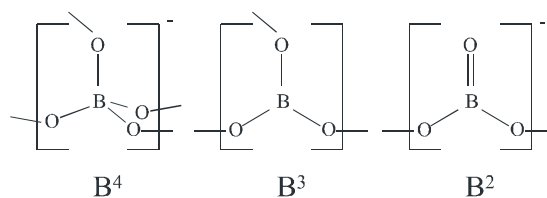


3. ábra A vanádium lehetséges ötös koordinációjú szerkezetei. A négyes koordinációjú egységek szerkezete megegyezik a foszfátoknál ábrázolttal.

A vanádium az üvegekben nem csak hálóképzőként, hanem kationként is szerepelhet. Mivel ötös oxidációs állapota magas hőmérsékleten nem stabil (például hevítésre a V_2O_5 levegőn redukálódik), szerkezetek meghatározásánál ezt is figyelembe kell venni [19]. A 4-es oxidációs számú vanádium VO^{2+} formában stabil, amely a vanádium d^1 -es elektronállapota miatt színes, tehát jelenléte könnyen észlelhető az üveg színe alapján.

Borátok

A bór kémiáját döntően az határozza meg, hogy vegyértékhéján csak három elektron van, ugyanakkor koordinációs szférája csak négy ligandummal válik telítetté. Különösen erős kötéseket alakít ki olyan elektronban gazdag elemekkel, mint a fluor, a nitrogén és az oxigén. Mivel a bórra kettős kötés kialakítása nem jellemző, oxigénnel képzett vegyületeinek (bór-oxidok és borátok) széles skáláján kétféle konfiguráció fordul elő: a trigonális planáris BO_3 -csoport és a tetraéderes BO_4 -csoport. Ezek általában oligomer háló részeként fordulnak elő, a szabad B – O csoport ritka, négyes koordinációjú bór esetén pedig egyáltalán nem fordul elő [12]. A bór lehetséges állapotait mutatja a 4. ábra.

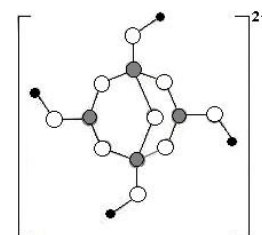


4. ábra A bór lehetséges koordinációs állapotai és alkalmi jelölésük

A bór szilárdfázisú kémiáját az említett három csoport által kialakított térhálók, láncok és gyűrűk határozzák meg. Ezen túl, a borátok kémiájának második alapszabálya, hogy a szomszédos egységek kizárólag egy oxigénen keresztül kapcsolódhatnak, tehát nem ismert közös

élen, vagy lappal kapcsolódó csoportot tartalmazó vegyület. A legbonyolultabb szerkezetek akkor jönnek létre, amikor a sík elrendezésű BO_3 és a tetraéderez BO_4 -egységek kapcsolódnak össze egyetlen közös oxigéne keresztül. Ilyen például a bórax ($\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), ahol két BO_3 - és két BO_4 -csoport alkot gyűrűt, utóbbi kettő még egy oxigénhídon keresztül is összekapcsolódik (5. ábra).

A térhálós kristályos vegyületek ismeretében egyáltalán nem meglepő, hogy a borátok kiemelkedően jó üvegeképzők (a kristályos bór-trioxidot csak 1937-ben sikerült előállítani az üvegesedés miatt). Ma is széles körben alkalmaznak borátadalékok szilikátüvegekben is (Pyrex üveg) [13].



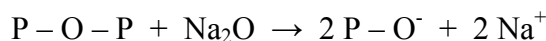
5. ábra A bórax szerkezete két BO_3 és két BO_4 egységgel, a nyolc kristályvíz nélkül [13].

Éppen erős térhálóképző hajlama, valamint terminális oxigén kialakítására való kis affinitása miatt a bór lokális környezete általában tercier trigonális planáris vagy kvaterner tetraéderez lehet. Előbbi esetben a csoport lokális töltése 0, míg tetraéderez -1, tehát várhatóan az üvegek kationtartalma is befolyásolja a kétféle boráttegység arányát. Ezeket a továbbiakban, a foszfátokhoz hasonlóan, B^3 illetve B^4 szimbólumokkal fogjuk jelölni. Előfordulhat még a BO_3^- csoport is, habár kevésbé stabil. Ez, a szokott jelöléssel, a B^2 csoport.

Hálózatmódosítók

A tiszta oxidokból készült üvegeknek számos hátrányos tulajdonsága van. Ezek közül a foszfátüvegek esetében talán a legfontosabb, hogy a nagy elektronegativitású oxigénekhez kapcsolódó központi atom többnyire parciális pozitív töltésű, ugyanakkor az oxigének nem elég nagy méretűek, emiatt ezek az üvegek higroszkóposak [1]. Térhálós szerkezetük miatt lassan oldódnak vízben, és üvegesedési hőmérsékletük is magas.

Tulajdonságaik javíthatók, ha a térhálós szerkezetet valamilyen más oxiddal (általában alkáli-, alkáliföldfém-, vagy cink-oxid) elbontjuk az alábbi szilárd vagy olvadék fázisú reakció szerint [8, 9]:



Ekkor az üvegek nedvesség-érzékenysége csökken: a metafoszfát-üvegek nem érzékenyek a levegő nedvességére, míg az ultrafoszfátok (ld. alább) már harminc perc alatt jelentős mennyiségű vizet kötnek meg. Ennek az az oka, hogy a kis elektronegativitású ion bevitelével $\text{P} - \text{O} - \text{P}$ kötésrendszereket $\text{P} - \text{O} - \text{M}$ rendszerre cseréltünk, amelyeknél az $\text{O} - \text{M}$ kötés gyakorlatilag ionos, tehát a kötés elektronpárja az oxigéne lokalizálódik, ezáltal a szomszédos foszfor atomon is nő az elektronsűrűség.

Az ilyen üvegek vízben is gyorsabban oldódnak, mivel a térháló helyét láncok és gyűrűk veszik át, azaz kevesebb kötés hidrolízise is elégséges az oldáshoz. Ugyanezzel magyarázható az üvegesedési hőmérséklet növekvő alkálitartalom hatására tapasztalható csökkenése: a láncképzéshez szükséges dehidratáció alacsonyabb hőmérsékleten megy végbe, mint a hálóképzésé [1].

Az üvegek kationtartalmának jellemzésére az oxidok formális móltörtjét használják ($x M_2O \cdot (1-x) P_2O_5$). Másik, ezzel ekvivalens mennyiség az $R = [O]/[P]$ atomarány. Ezek értéke szerint a biner foszfátokat és a foszfátüvegeket a következő csoportokba lehet sorolni [1]:

- üveges P_2O_5 , ahol $x = 0,0$, illetve $R = 2,5$. Ezeket Q^3 tetraéderek hálója alkotja.
- *ultrafoszfátok*, ahol $0,0 < x < 0,5$, illetve $2,5 < R < 3,0$. Q^2 és Q^3 egységek építik fel, ezek aránya a pontos összetételtől függ.
- *metafoszfátok*, ahol $x = 0,5$, illetve $R = 3,0$. Ezek Q^2 tetraéderek láncából állnak.
- *polifoszfátok*, ahol $0,5 < x < 1,0$, illetve $3,0 < R < 3,5$. Q^2 és Q^1 egységek építik fel, azaz a kationtartalommal csökkenő hosszúságú láncokból állnak.
- *pirofoszfátok*, ahol $x = 1,0$, illetve $R = 3,5$. Ezek a difoszfátok. Üveges állapotban Q^1 egységeken kívül Q^2 és Q^0 is előfordulnak bennük.
- $1,0 < x < 1,5$ ($3,5 < R < 4,0$) állapotnak nincs külön neve. Az ebbe az összetétel-tartományba eső üveg szerkezete a pirofoszfátokéhoz hasonló, de bennük egyre több a Q^0 egység.
- *ortofoszfátok*, ahol $x = 1,5$, illetve $R = 4,0$. Izolált Q^0 tetraéderek alkotják, általában kristályos állapotban ismertek.

Az ilyen üvegek szerkezete is leírható egymással oxigénhídon át kapcsolódó oxoanionok láncaként vagy hálójaként, amelyekben a hálómódosító kationok az így kialakuló üregekben helyezkednek el. A kation anyagi minőségének hatása van az üveg oldhatóságára, üvegesedési hőmérsékletére, ezáltal gyakorlati alkalmazhatóságára. A kisméretű kationoknál ugyanis az üveg szerkezetét alapvetően az oxoanionháló határozza meg és az így kialakuló töltéseket semlegesítik a Na^+ illetve Li^+ ionok, de csak lazán kötődnek, ezért ezek ionvezetők [20]. Ezzel szemben a nagyobb alkálifémek, mint a K^+ , Rb^+ és Cs^+ nagyobb ionsugaruk miatt már nem férnének el az oxidháló által meghatározott lyukakban, ezért ezeket már nem lehet úgy modellezni, mint az előbbieket, hanem már a háló kialakításánál is figyelembe kell őket venni.

Üvegek NMR spektroszkópiája

Szilárd NMR spektroszkópia fontosabb jellemzői

Az NMR spektroszkópia oldott és szilárd anyagok szerkezetének vizsgálatára alkalmas módszer. A kétféle halmazállapotban az alapjelenség – mágneses térben a spinállapotok közötti energiakülönbség mérése – azonos, a spektrumok kialakulásában, felvételében és kiértékelésében azonban már jelentős különbségek vannak. Ezek a különbségek nagyrészt abból erednek, hogy a szilárd anyagokban az atomok és a molekulák kötötten helyezkednek el, így jól definiált szomszédsági viszonyok vannak. A rácsban a kölcsönhatások irányfüggése nem átlagolódik ki, és a távolságfüggő effektusok (például a dipoláris csatolás) jelentősége is megnő az oldatokhoz képest. A legjelentősebb különbséget a kémiai árnyékolás és a kvadrupol csatolás irányfüggése valamint a dipoláris csatolás megjelenése okozza [21].

A kémiai árnyékolást, mint a térbeli elektronfelhő mágneses térre gyakorolt perturbáló hatását, matematikailag egy másodrendű tenzor írja le. Ennek sajátértékeiből képzett, a jelalakot leíró mennyiségek az izotróp kémiai eltolódás (ν_{iso}), az árnyékolás anizotrópiája ($\Delta\delta$) és aszimmetriája (η). Az első az átlagos kémiai eltolódás, az oldatban megszokott jelentéssel bír: a mag kémiai környezetét írja le. Az anizotrópia a jel szélességére utal, értéke általában 10 és 1000 ppm között van. Az aszimmetria alapvetően a spektrumban a jel alakját írja le, ez alapján lehet következtetni a mag körüli elektronfelhő szimmetriájára (gömb-szimmetrikus esetben értéke 1, egyébként 1-nél kisebb) [22].

Az $\frac{1}{2}$ -nél nagyobb spinű magoknál sajátos jelalakot okoz a kvadrupol kölcsönhatás. Ez, a kémiai árnyékoláshoz hasonlóan másodrendű tenzorral írható le, amelynek spurja nulla. Ez utóbbi miatt oldatoknál csatolásként nem jelenik meg, és szilárd fázisban is elég két paraméterrel jellemezni: a C_Q kvadrupol csatolási állandóval és a kölcsönhatás aszimmetriáját jellemző η_Q mennyiséggel.

Ez a két kölcsönhatás már önmagában sokszorosára növeli a jelek félértékszélességét az oldatokhoz képest. További kiszélesedési effektus okoznak a dipoláris csatolások. A kötött helyzetekből fakadóan ugyanis minden mag elég hosszú ideig tartózkodik ugyanazon atomok környezetében. Márpedig a spinnel rendelkező magok egymás energiaszintjeit a távolság függvényében felhasítják, ami itt azt jelenti, hogy a sok szomszéd hatására minden jel sokfelé hasad. Ez általában olyan mértékű, hogy az egyes jelek összefolynak és mindez csak a jelek kiszélesedésében mutatkozik meg. Az oldat NMR-ben ez az effektus az állandóan változó távolságok és irányok miatt nem jelenik meg [23].

A széles jelek hátrányosak egyrészt azért, mert az intenzitás a jel alatti területtel arányos, így a jel/zaj viszony kisebb, mint oldatban, másrészt a jelek nem válnak el jól egymástól. A MAS (*magic angle spinning*) technikánál a mintát nagy sebességgel forgatják, ezáltal az anizotróp kölcsönhatások jelentős mértékben kiátlagolódnak. Amikor forgatás tengelye a mágneses tér irányával $54,7^\circ$ -os szöget zár be („*magic angle*”), akkor a kölcsönhatások elsőrendű anizotrópiája megszűnik és ennek eredményeképp a jelek a statikus spektrumnál lényegesen élesebbek és keskenyebbek lesznek. Ugyanakkor a forgatás miatt a jeltől a frekvenciának megfelelő távolságban megjelennek az ún. forgási oldalsávok. Ezek intenzitása megfelel a statikus porspektrum adott helyen mérhető intenzitásának (tehát az anizotróp kiszélesedés tartományán kívül nem jelennek meg) [24].

A minta „*magic angle*” körüli forgatásakor is megmarad a kvadrupol kölcsönhatás másod- és magasabbrendű része, ennek átlagolására másik tengely körül kell forgatni a mintát. Erre többféle módszert dolgoztak ki (DAS – *dinamic angle spinning*, DOR – *double rotation*, illetve VAS – *variable angle spinning*), ezek mindegyikéhez speciális mérőfejre van szükség. A másodrendű kvadrupol kölcsönhatások MQMAS és STMAS kétdimenziós NMR technikákkal is elnyomhatók, az ilyen mérések azonban nagyon időigényesek. [25]

A kvadrupol magok másik kellemetlen tulajdonsága, hogy T_2 relaxációs idejük nagyon rövid lehet, ez pedig a jelek további kiszélesedéséhez vezet, akár olyan mértékig, hogy azok detektálhatatlanná válnak. Szilárd NMR esetén a spin-spin relaxációs idők eleve rövidebbek, mint oldatban, mivel a fononrezgések a spinek inkoherenssé válását gyorsítják [22].

A T_2 relaxációs idővel ellentétben a T_1 relaxációs idő nem csökken, hanem nő az oldatokban mérthez képest. A spin-rács relaxációnak ugyanis oldatban a legfontosabb mechanizmusa, hogy a dipoláris oldószermolekulák forgásával keletkező, a B_0 -lal nem párhuzamos mágneses tér átbillenti a spineket. Mivel szilárd állapotban szabadon mozgó dipólok nincsenek, e helyett a mechanizmus helyett lassabbak lépnek színre. A relaxációs idők ennek megfelelően jellemzően néhány perc nagyságrendbe esnek (oldatban kb. 0,5 s). Emiatt a mérések ideje jelentősen megnőhet [21].

A túlzottan lassan relaxáló anyagok relaxációs ideje paramágneses relaxációgyorsítókkal csökkenthető. Ezek olyan, többnyire d-mezőbeli fémek vegyületei, amelyek párosítatlan elektront tartalmaznak d-pályáikon, tipikusan Cr(III) és Mn(IV)-vegyületek. Ezek mind a T_1 , mind a T_2 relaxációs időt csökkentik, tehát a rövidebb mérés ára a jelek kismértékű kiszélesedése.

NMR spektroszkópia lehetőségei üvegekben

Az üvegek szerkezetének meghatározásánál az NMR spektroszkópia meglehetősen hatékony módszernek bizonyult a diffrakciós mérések mellett (pordiffrakció, fényszóródás). Már az egydimenziós spektrumokból is pontos információk nyerhetők az egyes csoportok konnektivitásáról [2].

Fontos információk nyerhetők az üvegek szerkezetéről ^{17}O NMR spektroszkópiával, mivel az oxigéntől egy kötésre lévő csoportok különbözőségére vagyunk kíváncsiak. Például biner foszfátüvegekben kétféle oxigént különböztethetünk meg: híd helyzetűt (két kapcsolódó foszforatommal) és terminális helyzetűt (egy kapcsolódó foszforral és egy közeli Na-atommal). Turner rendszerek, mint például borofoszfátok esetén már legalább háromféle híd ($\text{P}-\text{O}-\text{P}$, $\text{B}-\text{O}-\text{P}$ és $\text{B}-\text{O}-\text{B}$) és két terminális helyzetű ($\text{B}-\text{O}$ és $\text{P}-\text{O}$) oxigén fordulhat elő, és esetenként még a különböző foszfát- vagy borátcsoportok között is különbséget lehet tenni. Ilyen méréseket mind foszfát, mind borofoszfát üvegek esetében végeztek is [26, 27] de ezekhez ^{17}O -ben dúsított mintára van szükség, mivel az NMR-aktív mag természetes gyakorisága alacsony.

A hálóképző elemek NMR-e sokkal elterjedtebben használható üvegek szerkezetének meghatározására. Ez elsősorban abból adódik, hogy a különböző koordinációs számú egységek a viszonylag széles jelek ellenére is jól elkülöníthetők. Ezen túl a központi atom oxigénjeinek minőségétől (tehát híd vagy terminális helyzetétől) is jelentősen függhet az adott atom árnyékoltsága, és így kémiai eltolódása. Például a foszfátüvegek esetében a Q^0 -foszfátok eltolódása $+12 - +14$, a Q^1 $-5 - +5$, a Q^2 $-32 - -15$, míg a Q^3 csoportoké -55 és -35 ppm között van [2].

Ezek az értékek biner foszfátüvegekre értendők tetszőleges kationnal, más hálómódosítók esetében az értékek csak irányadók. A különböző távolságra lévő csoportok az adott csoport jelére különböző mértékben hathatnak: a kémiai eltolódást alapvetően a koordinációs szám határozza meg (adott oxidációs szám esetén). Például ^{11}B NMR-ben a BO_4 csoportok jelei -5 és -2 ppm között, míg a BO_3 csoportok jelei $+4$ és $+10$ ppm között jelentkeznek, a kapcsolódó csoportoktól függetlenül [28]. A következő szint, a közvetlenül kapcsolódó csoportok száma, amelyek a koordinációs szám alapján kialakuló eltolódást még képesek módosítani. Ezt jól mutatják a különböző helyzetű foszfátok imént említett jellemző eltolódásértékei. Ezzel körülbelül azonos, vagy valamivel kisebb változást okoz a híd helyzetű oxigénekhez kapcsolódó csoport anyagi minősége, amint azt a későbbiekben látni fogjuk. Az ezekhez kapcsolódó, „második”, csoportok már csak a jel finom változását (csúszását) okozzák, míg

az ennél is távolabbi csoportok hatása már csak nehezen észlelhető, többnyire csak a jelek kiszélesedésében mutatkozik meg [2].

Az üvegek NMR spektroszkópiás szerkezetvizsgálatának többféle lehetséges iránya van: lehet egy- és (pszeudo) kétdimenziós méréseket végezni vagy szisztematikus vizsgálatot folytatni egydimenziós spektrumok felvételével. Előbbiek a pontosabb asszignáción túl a csoportok és atomok egymáshoz viszonyított helyzetéről, konformációjáról is felvilágosítást nyújthatnak. Például változó kontaktidejű $^{23}\text{Na} \rightarrow ^{31}\text{P}$ CP-MAS kísérlettel vizsgálták borofoszfátüvegekben a Na – O – P szomszédságot [29], valamint kétkötéses J-csatoláson illetve dipoláris csatoláson alapuló REDOR, RFDR és DQ-MAS mérésekkel foszfor és vanádium vagy bór relatív távolságát határozták meg [30-32]. Ez utóbbi méréseknél a pulzusprogramot a MAS forgatási sebességgel kell szinkronizálni, ezért kellően nagy teljesítményű gerjesztő tekercsre van szükség.

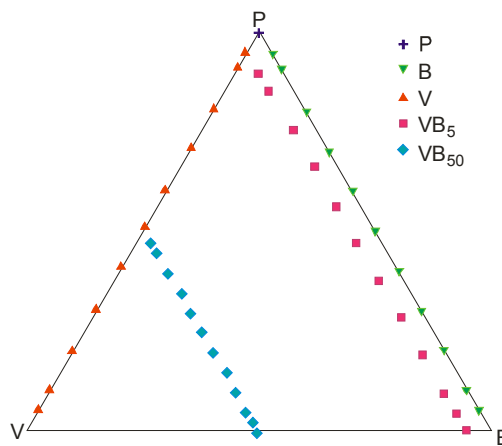
Ezek hiányában mi az első módszert választottuk, azaz üvegsorozatokat készítettünk és az összetétel és a spektrumok változásának párhuzamba állításával asszignáltuk a csúcsokat és ebből vontuk le a szerkezetre vonatkozó következtetéseket. Ennek, a kisebb műszerigény mellett az az előnye a kétdimenziós technikával szemben, hogy a teljes sorozat tanulmányozásával a szerkezet meghatározásán túl további, a tendenciából fakadó következtetések is levonhatók. A közeljövőben MQMAS kísérletek és T_1 relaxációs idő mérések elvégzését is tervezzük, a szerkezet pontosabb megismerése érdekében.

Kísérleti rész

Az alábbi üvegsorozatokot készítettük el:

- P-sorozat: a foszfátüvegek tanulmányozására – referenciának – $\text{Na/P} = 1,0$, $\text{Na/P} < 1$ és $\text{Na/P} > 1$ összetételnek megfelelő üvegek
- B-sorozat: borofoszfát-üvegek, amelyekben a bórtartalom 5 – 95% között változik
- V-sorozat: vanadofoszfát-üvegek, amelyeknél a vanádiumtartalom 5 – 95% között van
- VB_5 és VB_{50} -sorozatok: ezek olyan borovanadofoszfát-üvegek, amelyeknél a vanádiumtartalom 5, illetve 50%, a bórtartalom pedig a maradék 5 – 100 százaléka.

Az arányok mólszázalékban értendők és a hálóképzőkre vonatkoznak (azaz a nátrium és az oxigén nem számít bele). A VB sorozatban a bórra illetve foszforra vonatkozó arányok a B + P mennyiségre vonatkoztatva értendők, és nem az összes hálóképzőre. Az összetételre a továbbiakban is ennek megfelelően fogunk utalni. A P-sorozat kivételével a Na és az összes hálóképző aránya $1 \pm 0,01$, tehát alapvetően metafoszfátok. Az elkészített üvegekben a hálóképzők arányát a 6. ábrán látható diagram szemlélteti.



6. ábra Az elkészített üvegek összetétele a PVB-síkon. A nátrium mennyisége minden üvegben megegyezik a hálóképzők összes mennyiségével.

Az így kapott üvegekben permanganometriás titrálással meghatároztuk a vanádium spontán redukciójának mértékét. Az üvegek szerkezetét ^{31}P , ^{11}B , ^{23}Na és ^{51}V NMR spektrumuk alapján határoztuk meg. A pontosabb kép érdekében felvettük Raman-spektrumukat is.

Preparatív munkák

Az üvegeket előállítására $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 , B_2O_3 , NH_4VO_3 illetve az ultrafoszfátok esetében $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ -t használtunk (mindegyik Reanal, *pro anal.*). A kiindulási kristályos anyagokat elporítottuk, majd porcelántégelyben hevítettük. A CO_2 , H_2O és NH_3 eltávolítására a kemence hőmérsékletét először 300°C -on tartottuk 100 percig, majd 600°C -on újabb 100 percig és csak ezután melegítettük fel az olvadáshoz szükséges 900°C -ra. A kellő keveredés biztosítására az olvadékot ezen a hőmérsékleten tartottuk 1-2 órán át. Ezután a viszkózus olvadékokat két acéllap között *kvencseltük*, összetörtük, majd ledaráltuk. A további vizsgálatokhoz achátmozsárban a minták egy részét elporítottuk [33].

Az eddig leírtaktól csak a magas bórtartalmú üvegeknél kellett eltérni, mivel ezeknél az olvadék viszkozitása túl nagy volt 900°C-on és nem lehetett kiönteni a tégelyből, ezért tovább melegítettük kb. 1100°C-ig.

Az üvegek pontos összetétele az 1. táblázatban látható.

P-sorozat			V-sorozat				B-sorozat			
jele	x(Na)	x(P)	jele	x(Na)	x(P)	x(V)	jele	x(Na)	x(P)	x(B)
P1	0,5000	0,5000	V1	0,5005	0,4731	0,0263	B1	0,4973	0,4735	0,0292
P2	0,4408	0,5592	V2	0,5046	0,4548	0,0448	B2	0,4982	0,4540	0,0479
P3	0,5849	0,4151	V3	0,5003	0,3988	0,0970	B3	0,5006	0,3983	0,1011
			V4	0,5042	0,3539	0,1462	B4	0,4971	0,3503	0,1526
			V5	0,4999	0,3022	0,1993	B5	0,5005	0,2995	0,2000
			V6	0,4985	0,2537	0,2417	B6	0,5010	0,2503	0,2487
			V7	0,4988	0,2046	0,2965	B7	0,4989	0,1974	0,3037
			V8	0,5115	0,1468	0,3418	B8	0,4986	0,1494	0,3519
			V9	0,5019	0,0969	0,4012	B9	0,5013	0,1009	0,3978
			V10	0,5068	0,0501	0,4431	B10	0,5003	0,0502	0,4495
			V11	0,5026	0,0246	0,4728	B11	0,5005	0,0251	0,4744

VB ₅ -sorozat					VB ₅₀ -sorozat				
jele	x(Na)	x(P)	x(B)	x(V)	jele	x(Na)	x(P)	x(B)	x(V)
VB ₅ 1	0,4993	0,4500	0,0259	0,0248	VB ₅₀ 1	0,5020	0,2365	0,0122	0,2493
VB ₅ 2	0,5011	0,4258	0,0473	0,0257	VB ₅₀ 2	0,4978	0,2249	0,0276	0,2497
VB ₅ 3	0,5015	0,3761	0,0983	0,0240	VB ₅₀ 3	0,5019	0,1996	0,0490	0,2494
VB ₅ 4	0,5001	0,3326	0,1428	0,0245	VB ₅₀ 4	0,4990	0,1746	0,0769	0,2495
VB ₅ 5	0,4983	0,2844	0,1923	0,0250	VB ₅₀ 5	0,4985	0,1493	0,1019	0,2503
VB ₅ 6	0,5020	0,2366	0,2367	0,0248	VB ₅₀ 6	0,5004	0,1255	0,1248	0,2493
VB ₅ 7	0,4996	0,1904	0,2843	0,0257	VB ₅₀ 7	0,5001	0,0999	0,1503	0,2497
VB ₅ 8	0,5014	0,1426	0,3312	0,0249	VB ₅₀ 8	0,4980	0,0751	0,1770	0,2499
VB ₅ 9	0,4999	0,0951	0,3800	0,0251	VB ₅₀ 9	0,4990	0,0498	0,2008	0,2504
VB ₅ 10	0,4997	0,0478	0,4275	0,0250	VB ₅₀ 10	0,5024	0,0253	0,2224	0,2499
VB ₅ 11	0,5001	0,0237	0,4514	0,0248	VB ₅₀ 11	0,4998	0,0128	0,2390	0,2484
VB ₅ 12	0,4995	0,0000	0,4751	0,0254	VB ₅₀ 12	0,4994	0,0000	0,2496	0,2510

1. táblázat Az elkészített üvegek összetétele (a számításból kimaradtak az oxigének)

Titrlálás

A vanádium redukciójának mértékét permanganometriás titrlással határoztuk meg. Az üvegek ismert (0,2 - 0,4 g) tömegű részletét 20%-os kénsav-oldatban feloldottuk és 0,02M KMnO₄-oldattal titráltuk [19].

NMR és Raman spektroszkópia

A szilárd NMR méréseket Bruker DRX500-as készüléken, BL-4 típusú 4 mm rotorátmérőjű MAS mérőfejjel, 11,744 T téren végeztük. A ³¹P mag spinje 1/2, rezonanciafrekvenciája 202,404 MHz, külső referencia 85%-os H₃PO₄-oldat. A ¹¹B mag spinje 3/2, rezonanciafrekvenciája 160,460 MHz, másodlagos külső referenciaként szilárd NaB(C₆H₅)₄-t (-9,2 ppm a BF₃·Et₂O-hoz képest [34]) használtunk. A ²³Na mag rezonanciafrekvenciája

132,293 MHz, spinje $3/2$, a referencia 0,1M NaCl-oldat. Az ^{51}V mag rezonanciafrekvenciája 131,464 MHz, spinje $7/2$, a másodlagos standard szilárd NH_4VO_3 (VOCl_3 -hoz képest -570 ppm [35, 36]) volt. A MAS forgatási frekvencia 8, illetve 10 kHz, az ^{51}V spektrumok esetében 12 kHz volt. A mérések során nagy teljesítményű (300 W), 3 μs -os pulzusokat alkalmaztunk. A relaxációs szünetek hossza két pulzus között 5 s volt.

A ^{11}B NMR spektrumoknál a szilárd mérőfej bór-nitrid-tartalma -50 és 50 ppm között számottevő alapvonalhíbat okozott, amelyet vakminta (85%-os H_3PO_4) mérése során kapott alapvonaltorzulás kivonásával korrigáltunk.

A kapott spektrumok fontosabb paramétereit (ν , $\Delta\delta$, η , C_Q , η_Q és a félértékszélesség) a vanádium kivételével görbeillesztéssel határoztuk meg: a P és a Na esetén a teljes spektrumra illesztettünk (utóbbinál a kvadrupol csatolást elhanyagoltuk), a bór-NMR-nél csak a centrális jelre (így $\Delta\delta$ és η értéket nem kaptunk). A BO_3 -jelek kivételével mindegyik leírható a legegyszerűbb, tehát másodrendű kvadrupol csatolást nem tartalmazó modellel (annak ellenére, hogy a Na $3/2$, a B $5/2$ spinű). A spektrumszimulációkat és görbeillesztéseket a Bruker BioSpin GmbH TopSpin 1.4 programjának Solid Lineshape Analysis moduljával végeztük.

A Raman spektrumokat Bruker IFS 55 FRA 106/S készüléken vettük fel szilárd halmazállapotban. A gerjesztő Nd-YAG lézer frekvenciája 9636 cm^{-1} .

Eredmények

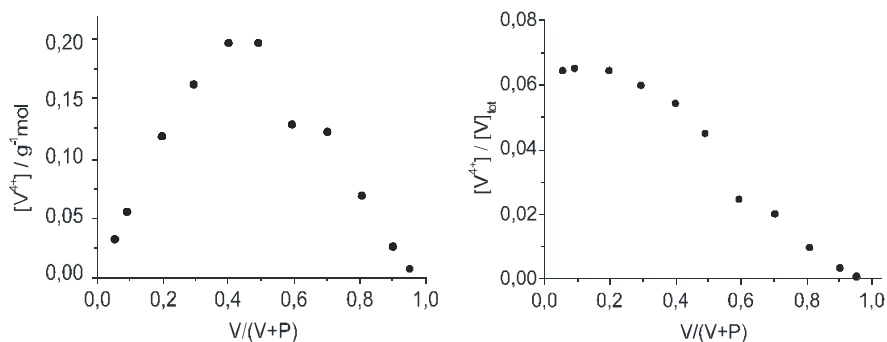
A spektrumok szerkezetének leírására az egyes csoportok jelölésére a korábban bemutatott szimbólumokat fogjuk használni. Amennyiben nem megállapítható a központi atom híd helyzetű oxigénjeinek száma (vagy koordinációs száma), akkor a felső indexet elhagyjuk (például ha egy csoport B^4 vagy B^3 is lehet, a közös jelölés B).

Mivel spektrumokat az is befolyásolja, hogy az egyes oxigénhidak milyen csoporthoz kapcsolódnak, ezeket a csoport jele után soroljuk fel. Például a P^2BP egység egy olyan P^2 foszfátot jelöl, amelyhez egy borát és egy másik foszfát kapcsolódik, pontosabban egyikről sem tudunk. Több azonos egység esetén az összegképletelnél szokásos módon, alsó indexben jelöljük a csoportok számát (pl. P^2P_2).

Ha a kapcsolódó egységet nem lehet megállapítani, akkor nem írunk helyette semmit. Például a B^3V olyan borátot jelöl, amelynek három oxigénjéből egyhez (ismeretlen koordinációs számú) vanadát kapcsolódik, a másik kettőhöz pedig nem meghatározható, hogy mi.

A vanadát redukciója

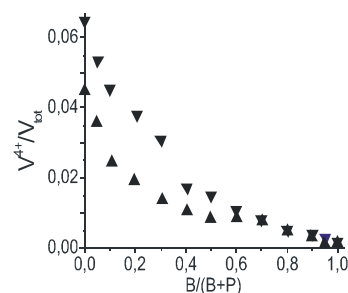
A vizsgált üvegek közül a P és B sorozat tagjai mind színtelenek (kivéve a B9-es, ami fehér, tehát nem homogén üveg. Ezzel a mintával a továbbiakban nem foglalkozunk.), a vanádiumot tartalmazók színesek: a V sorozatban V1 zöld, majd fokozatosan sötétednek végül V9-től (80% $NaVO_3$) kezdve barnák. Ezt a színt nyilvánvalóan a vanádiumnak tulajdoníthatjuk [37]. Az ötös oxidációs állapotú vanádium oldatban színtelen, szilárd állapotban a rács miatt színes is lehet (például a V_2O_5 narancssárga). Üveges állapotban, mivel többnyire kovalens kötésekkel írható le a rendszer, a d^0 állapotú vanádiumnak szintén színtelennek kell lennie. Ezek szerint a kapott színt nem ez, hanem a magas hőmérsékleten redukcióval keletkező négyes oxidációs számú vanádium okozza. Ez már oldatban is színes, vizes közegben sárgásbarna illetve kék lehet (a pH-tól függően).



7. ábra A vanadátredukció aránya (balra) és a vanadilkoncentráció (jobbra) a V-sorozatban a vanádiumkoncentráció függvényében

Ugyanakkor a VB₅ és a VB₅₀ sorozatban az üvegek színe a növekvő bórtartalommal egyre világosodik. A VB₅₀ sorozat tagjai kb. 50% bórtartalomig barnásfeketék, majd fokozatosan barnába világosodnak, a VB₅₀12-es üveg már vörös. Ugyanez a folyamat a VB₅ sorozatban sokkal látványosabb: sárga, sötét-, majd világoszöld színűek a növekvő bórtartalommal, míg végül a 95 és a 100% bórt tartalmazó üvegek gyakorlatilag színtelenek. Ez a jelenség nem magyarázható a vanádium-koncentráció változásával, hiszen azt végig konstans értéken tartottuk. Ettől függetlenül a szín eltűnése a VO²⁺ eltűnését, tehát a vanádium redukciójának visszaszorulását jelzi.

A permanganometriás titrálás eredményei alapján a V⁴⁺/V arány az egyes üvegekben a vanádium koncentrációjának növekedésével csökken (7. ábra). A redukált vanadát aránya minden üvegben 7% alatt van. A négyes oxidációs számú vanádium mennyisége 40 és 50%-os vanádiumtartalom között maximális, 0,2 mol/g. A borovanadofoszfát üvegekben a bórtartalommal a vanádium redukciója látványosan csökken mind 5, mind 50%-os vanádiumtartalomnál (8. ábra). Magas bórtartalom esetén a két sorozatban a redox-arány nagyjából azonos.

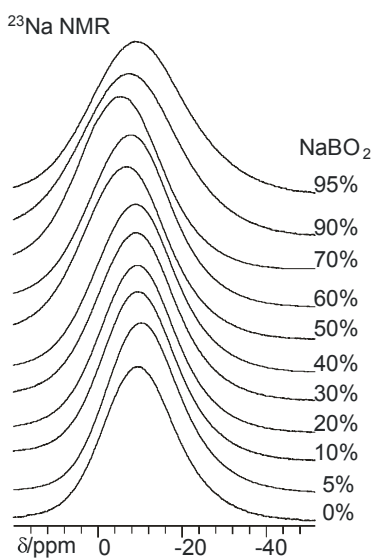


8. ábra A vanadátredukció mértéke a VB₅ (▼) és a VB₅₀ (▲) sorozatban a borát koncentráció függvényében

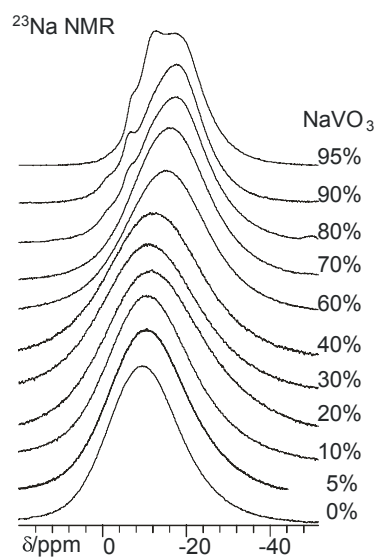
²³Na MAS-NMR

A vizsgált foszfátüvegek ²³Na-spektrumai egyetlen széles jelet tartalmaznak. Ennek eltolódása -8 és -18 ppm közé esik. A jel szélessége 50 ppm körüli, η a kis anizotrópia (CSA) miatt nem határozható meg. A kvadrupol csatolás hatása nem látszik, ami alapján szimmetrikus árnyékolás tételezhető fel.

A B sorozat spektrumain a borát móltörtjének növekedésé



9. ábra A B sorozat ²³Na NMR spektrumai.

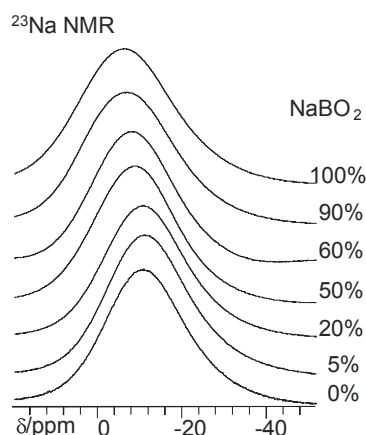


10. ábra A V sorozat ²³Na NMR spektrumai.

vel a kémiai eltolódás enyhén nő, tehát a Na⁺ ionok árnyékoltsága csökken (9. ábra).

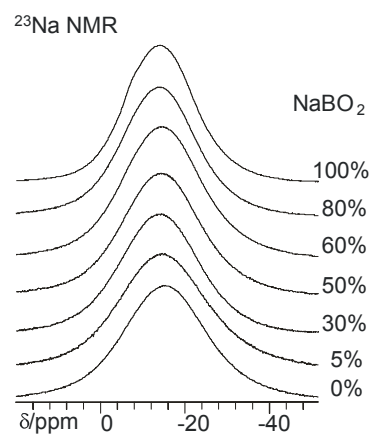
A V sorozat spektrumainál (10. ábra) pont ellentétes effektus figyelhető meg, mint a borofoszfátoknál: a vanádiumtartalom növekedésével a nátrium kémiai eltolódása csökken. A

fekete üvegek (90% feletti vanadát tartalom) spektrumában további jelek jelennek meg, ezek utalhatnak inhomogenitásra.



11. ábra A VB₅ sorozat néhány tagjának ²³Na NMR spektruma.

A VB sorozatok spektrumain (11., 12. ábra) az történik, ami az előbbiek alapján várható. Mivel a vanádium koncentrációja változatlan, a bóré nő, a jelek eltolódása nő, habár kisebb mértékben, mint a tiszta borofoszfát-üvegeknél. A VB₅-sorozatban jelek eltolódása nagyobb, mint a VB₅₀-sorozatban.



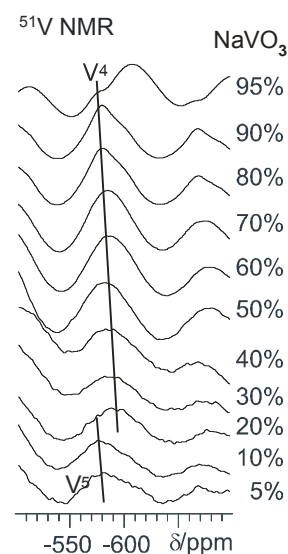
12. ábra A VB₅₀ sorozat néhány tagjának ²³Na NMR spektruma.

⁵¹V MAS-NMR

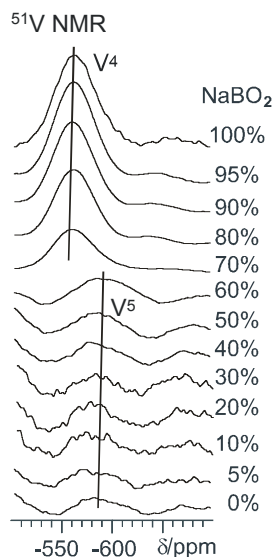
Az üvegek ⁵¹V NMR-spektrumában nagyon széles jeleket kaptunk, amelyeknél nincsen alapvonal-elválás (még 28 kHz-es forgatásnál sem [19]). Ezen túl a jelek anizotrópiája olyan nagy, hogy az analóg-digitál konverter mérési tartományába (80 kHz) nem fért be a teljes tartomány. Ezek a körülmények a paraméterillesztést is lehetetlenné teszik, csak kvalitatív értelmezésre van lehetőség.

A spektrumokban alapvetően kétféle jel figyelhető meg: alacsony vanádiumtartalomnál egy széles, kis intenzitású jel kb. -580 ppm-nél, valamint a magasabb vanádiumtartalmú üvegeknél megjelenik egy valamivel keskenyebb és intenzívebb jel -600 és -570 ppm között [38]. A szélesebb, -580 ppm-es jel a VO₅ csoporthoz rendelhető (habár a V₂O₅ jele -629 ppm-nél jelenik meg). A keskeny jel az NH₄VO₃ -570 ppm-es jeléhez van közel (magas vanádiumtartalomnál), tehát ez a tetraéderez csoportok jele.

A híd helyzetű oxigénekhez kapcsolódó csoportok észlelhető módon nem befolyásolják a kémiai eltolódást, csak a jel csúsztatást okozzák, tehát ezekből a spektrumokból csak a vanádium koordinációs számára lehet következtetni.



13. ábra Vanadofoszfát üvegek ⁵¹V NMR spektruma.



14. ábra 5% vanádium tartalmú borovanadofoszfát üvegek ^{51}V NMR spektruma.

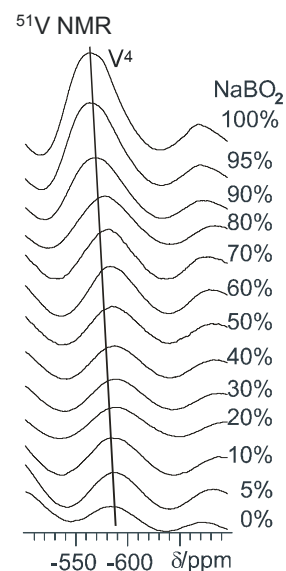
A V sorozat esetében (13. ábra) a V^4 jelei kb. 20-30%-os vanádiumtartalom környékén jelennek meg, és 90%-os vanádiumtartalomnál már gyakorlatilag uralják a spektrumot.

A V11-es minta (95% NaVO_3) spektrumában a nagy intenzitású jel ötös koordinációjú vanádiumra utal, az üveg gyaníthatóan nem homogén (figyelembe véve, hogy a ^{23}Na -spektrumból is erre következtethetünk).

A VB_5 sorozat spektrumaiban (14. ábra) a V^4 jelek sokkal élesebbek, gyakorlatilag elhanyagolható mellettük a V^5 csoportok jele 70%-os bórtartalom felett. Ezek a spektrumok az intenzív V^4 jeleknek megfelelően lettek fázisolvá, ezért az eltolódásértékük más, mint a V-sorozatban.

50%-os vanádiumtartalomnál (15. ábra) a V^4 és a V^5 csoportok jelei közötti váltás nem várható, mivel már a bört nem tartalmazó mintában is csak 4-es koordinációjú vanádium volt. A V^4 csoportok jelének eltolódása 40%-os bórtartalomig állandó, majd e felett növekszik. A jelek nagyon szélesek, ami a magas 4-es oxidációs számú vanádium-tartalomnak tulajdonítható (ezek az üvegek mind sötétek).

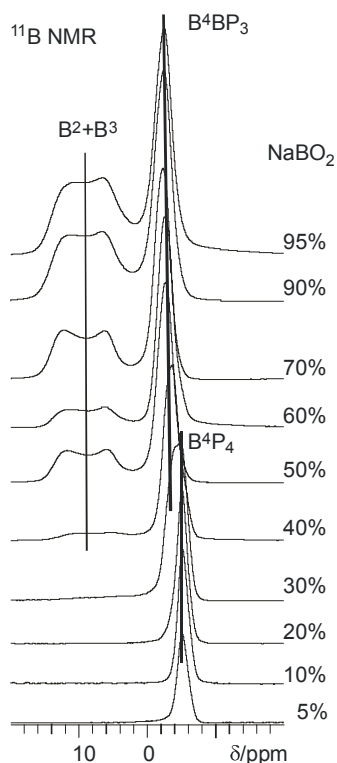
A négyes oxidációs számú vanádium jele a spektrumokban nem jelenik meg, mivel a V^{4+} paramágneses, tehát gyors relaxációja miatt még ezeknél is többször szélesebb jelet adna, ami elveszik az alapvonalban. A csúcsok ilyen nagymértékű kiszélesedése viszont valószínűleg ezek jelenlétének köszönhető.



15. ábra 50% vanádium tartalmú borovanadofoszfát-üvegek ^{51}V NMR spektruma.

^{11}B MAS-NMR

A ^{11}B NMR spektrumokban (16, 18 és 19. ábra) a vanádiumnál sokkal keskenyebb jeleket kaptunk. A -5 és -2 ppm közötti, keskeny, nagy anizotrópiájú jel a B^4 , a +4 és +11 ppm közötti, gyakorlatilag forgási oldalsáv-mentes jelek pedig a B^3 csoportokhoz rendelhetők [39, 40]. Ez utóbbi esetben viszonylag nagy kvadrupol csatolás figyelhető meg, ami megerősíti azt a feltételezést, hogy ezen jelek a kevésbé szimmetrikus BO_3 csoportokhoz tartoznak [27].



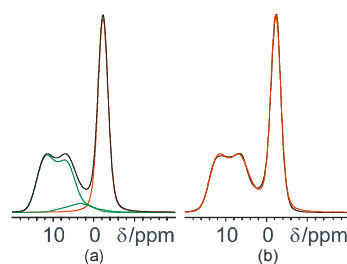
16. ábra A borofoszfát üvegek ^{11}B NMR spektruma.

A B^3 -jelekről a boroszilikátok és az alacsony Na-tartalmú borofoszfátok esetében megállapították, hogy két külön jelre bonthatók, amelyek szimmetriaparamétere egymástól eltérő [41]. Ezek a jelek, átfedésük miatt, csak görbeillesztéssel különíthetők el. Ezt elvégezve, a kétféle eltolódás 14 és 16, illetve 9 és 11 ppm közé adódik. Az első jel szimmetriaparamétere 0,2-nél kisebb, a másodiké 0,8-nél nagyobb. Az illeszkedés egy példája látható az 17. ábrán.

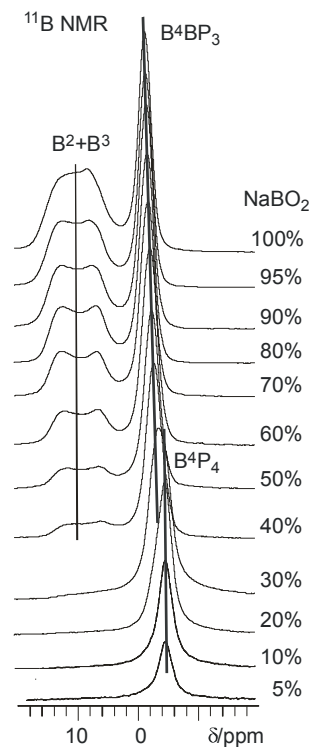
A szimmetria alapján a 15 ppm körüli jel a három híd helyzetű oxigént tartalmazó (B^3), míg a 10 ppm körüli a két híd és egy terminális oxigént tartalmazó (B^2) síkháromszöges csoporthoz rendelhető [27]. Ezt a feltételezést erősíti az is, hogy az üveges B_2O_3 spektrumában csak az előbbi jelentkezik. Mint már az előzőekben szó volt róla, a B–O terminális kötés nem túl kedvező, ezért csak a kevés foszfort tartalmazó üvegekben

fordul elő. Ennek megfelelően a 10 ppm körüli jel intenzitása a foszfortartalom növekedésével csökken.

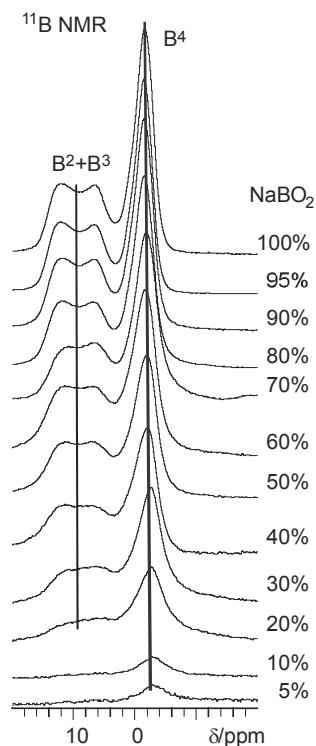
A BO_4 -csoport rezonanciajele kétféle eltolódással fordul elő: alacsony bórtartalomnál -5 ppm, míg magas bórtartalomnál -2 ppm körül. Az összetételek alapján megállapítható, hogy előbbi a B^4P_4 , utóbbi pedig a B^4BP_3 csoporthoz tartozik [27]. A kettő közötti váltás a B, VB_5 és VB_{50} sorozatoknál más bór-aránynál történik (30, 30 illetve 70%-os B/(B+P) aránynál, de a bórtartalom az összes hálóképzőhöz képest 30% körül van).



17. ábra A spektrumillesztés egy példája (B10). (a) az illesztett spektrum (fekete) és az egyes jelek: a zöldek a kétféle BO_3 -hoz, a piros a B^4 -csoportoz tartozik. (b) a mért (fekete) és a számított (piros) spektrum.



18. ábra A VB_5 sorozat ^{11}B NMR spektrumai.



19. ábra A VB₅₀ so-rozat ¹¹B NMR spektrumai.

A VB₅ sorozatban (18. ábra) a B² csoport jele VB₅₅ mintában megjelenik, majd a 6-os, a 7-es és a 8-as mintából (50 – 70% NaBO₂) hiányzik és csak a 9-esnél jelenik meg újra. Ennek okaira a szerkezet részletes értelmezésekor térünk vissza.

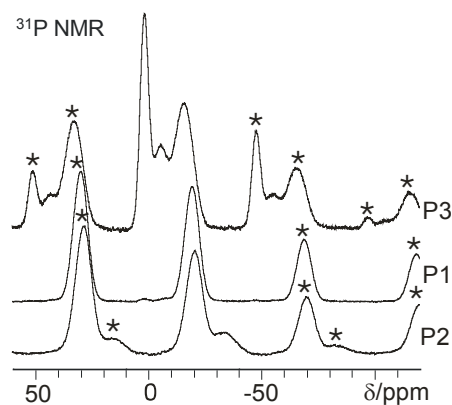
A három spektrumsorozat közötti további különbség, hogy a B⁴-jelek a VB₅₀ sorozatban szélesebbek a magas V⁴⁺-tartalom miatt. Emiatt, valamint az alacsony bórtartalom miatt a sorozat első néhány spektruma nagyon zajos. Ezen kívül, a B⁴ csoport jelének intenzitása a B² és B³ együttes intenzitásához képest a VB₅₀ sorozatban nagyobb, a B sorozatban kisebb, tehát gyakorlatilag a vanádiumtartalom növelésével a B⁴ csoportok száma nőtt.

³¹P MAS-NMR

A ³¹P NMR spektrumokban a foszfor jó polarizálhatósága miatt az összes többinél jelentősebb különbségek jelentkeznek a kémiai eltolódásokban az eltérő összetételű üvegeknél [42].

A P-sorozat spektrumaiból (20. ábra) megállapítható, hogy a P³P₃ csoport jele -34 és -33 ppm között, a P²P₂ csoporté -19 és -20 ppm között van, a P¹P csoporté pedig 0 és 2 ppm között van. Ezek az adatok megegyeznek az irodalomból ismerttel [2]. Mindhárom jel anizotrópiája kb. 130 ppm, η értéke viszont a csoportok különböző szimmetriája miatt lényegesen különböző: a P¹ csoporté 0, míg a P² és P³ csoportoké 0,4 körüli.

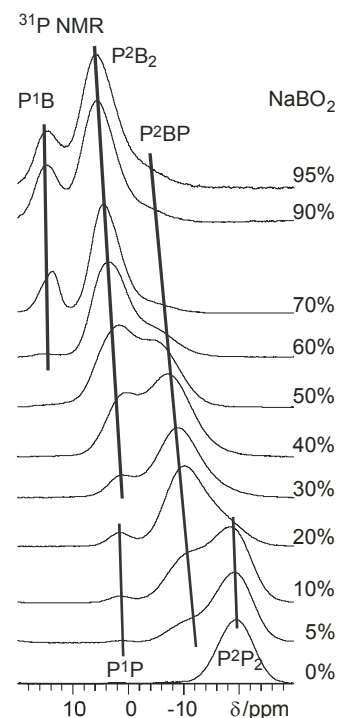
A P3 üveg spektrumában a harmadik, -10 ppm környéki jel feltételezhetően az üveg nedvesedésére utal. Ennek megfelelően a minta ¹H spektrumában kevés vízre utaló keskeny, kis intenzitású jelet kaptunk.



20. ábra Biner foszfátüvegek ³¹P NMR spektruma. A nátriumtartalom felfele haladva nő. A *-gal jelölt csúcsok forgási oldalsávok.

A B-sorozat spektrumainak (21. ábra) értelmezése csak a ^{11}B NMR-spektrumok ismeretében lehetséges. A kémiai eltolódások alapján a következő jelcsoportokat tudjuk megkülönböztetni:

1. -19 ppm környékén a kis B-tartalmú mintáknál egy csökkenő intenzitású jel.
2. -13 és -1,5 ppm közötti jelek. Ez a teljes sorozaton végigvonul és folyamatosan nő az eltolódása. Azt sem lehet kizárni, hogy ezek többféle jelből állnak, amelyek eltolódáskülönbsége olyan kicsi, hogy nem lehet őket egymástól elválasztani.
3. +1,2-+1,7 ppm között jelentkező jelek alacsony bór-tartalomnál, kis intenzitással.
4. +1 és +6 ppm közötti jelek közepes bór-tartalomnál. Ezek eltolódása és intenzitása is látványosan nő a bór-tartalom növekedésével. Ugyanakkor félértékszélességük látványosan csökken.
5. végül a 15 ppm környéki jelek magas bór-tartalomnál. Ezek eltolódása gyakorlatilag azonos, minden összetétel-nél 14,7 ppm.



21. ábra A borofoszfát üvegek ^{31}P NMR spektruma az azonosított csúcsok megjelölésével.

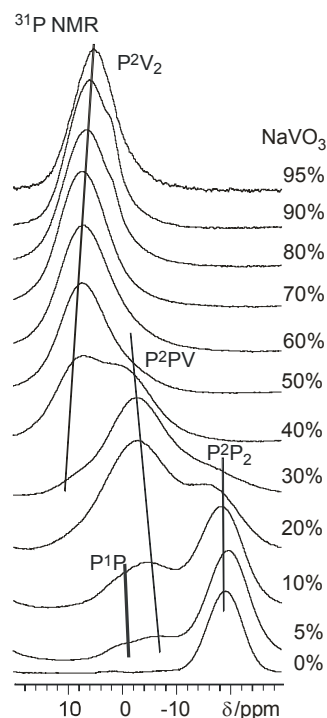
Az összetételek, valamint a P-sorozat spektrumának ismeretében egyértelmű, hogy az 1. jel a P^2P_2 -csoporthoz tartozik. Alacsony bór-tartalomnál ezen kívül csak P^1P és P^2BP csoportok képzelhetők el (esetleg még P^1B , de nem valószínű). Ennek megfelelően a 3. jel a P^1P , a 2. pedig a P^2BP -csoportnak felelnek meg. A bór koordinációs száma a foszfortartalom csökkenésével folyamatosan változik, ez okozhatja az utóbbi jel eltolódásának növekedését.

A maradék két jel P^1B vagy P^2B_2 csoportokhoz tartozhat, mivel a bór-tartalom növekedésével az ilyen típusú csoportok mennyisége nő. A 2. jel példáján láthattuk, hogy a bór koordinációs számának változása a foszfor-spektrumban a kémiai eltolódás „csúszásában” jelentkezik, és semmiképpen nem okoz 10 ppm különbséget. Ennek következtében a két jel nem a bór, hanem a foszfor oxigénhídjainak számában különbözik: az 5 ppm körüli a P^2B_2 , míg a 14 ppm körüli a P^1B .

A V-sorozatban (22. ábra) a jelek félértékszélessége nagyobb, mint a B- illetve P-sorozatban, ami a paramágneses V^{IV} relaxációgyorsító hatásának tudható be. Ennek ellenére a jelek még mindig jól elkülönülnek.

Az alábbi jelsorozatokat különböztethetjük meg:

1. -19 ppm környékén alacsony vanádiumtartalomnál jelentkező, csökkenő intenzitású jel, amely ismét a P^2P_2 csoporthoz tartozik.
2. +0,5 és +1,5 ppm között kis, enyhén növekvő intenzitású jel alacsony vanádiumtartalomnál, amely a B-sorozathoz hasonlóan a P^1P csoporthoz rendelhető. Ennek csúsztatása a V^{4+} jelenlétével magyarázható (mint „nagy méretű kation”, megváltoztatja a kémiai eltolódást).
3. -2 és -7 ppm közötti, növekvő intenzitású jel kb. 50%-ig, növekvő vanádiumtartalommal párhuzamosan növekvő kémiai eltolódással.
4. 40% vanádiumtartalomtól jelentkező, növekvő intenzitású jelsorozat +7 és +4 ppm között, a vanádiumtartalom növekedése mellett csökkenő eltolódással.
5. 80%-os vanádiumtartalomtól +1,4 ppm körüli jel, amelynek intenzitása nem túl nagy, inkább az előző jel vállaként jelenik meg.



22. ábra A vanadofoszfátüvegek ^{31}P NMR spektruma.

A 3. jel, a B-sorozathoz hasonlóan, ismét az egyszer szubsztituált P^2 csoporthoz rendelhető az üvegek összetétele alapján. A jel csúsztatása itt inkább nem a $V^5 - V^4$ átalakulásnak, hanem a V^{IV} koncentráció növekedésének illetve a második kapcsolódó atom változásának tulajdonítható.

A 4. jel, az összetételek alapján (kb. 40%-os V-tartalomnál jelenik meg, 60%-tól gyakorlatilag egyetlen jel és végig megmarad) a P^2V_2 csoporthoz rendelhető. Ennek csúsztatása már a $V^5 - V^4$ átalakulásnak tulajdonítható.

Az 5. jel vélhetően a minták inhomogenitása miatt jelenik meg. A ^{23}Na spektrumokban is ezeknél a mintáknál jelentek meg a fő jel mellett kisebb jelek és az ^{51}V spektrumban is a 11-es mintánál volt a tendenciától elütő, V^5 csoporthoz rendelhető jel.

A VB_5 sorozat spektrumain (23. ábra) alapvetően a B-sorozathoz hasonló jelekre lehet számítani, mivel a vanádium koncentrációja meglehetősen kicsi. Semmi esetre sem várható P^2V_2 csoport jele, mivel ennek a kialakulási valószínűsége nagyon csekély. A magas bór-tartalmú üvegek spektruma a várakozásoknak megfelelően gyakorlatilag megegyezik a vanádiumot nem tartalmazó B-sorozat hasonló bór-tartalmú spektrumaival, azaz itt is megle-

nik a 14 és 15 ppm közötti P^1B és az 5 ppm körüli P^2B_2 jelsorozat. Jelentős különbség azonban, hogy ezek intenzitásaránya megváltozott. Ezeken kívül egyértelműen azonosítható még a -19 ppm környékén alacsony bórtartalomnál megjelenő P^2P_2 jel. Az illesztések alapján a következő, további jelsorozatok jelennek meg a közepes bórtartalmú üvegekben:

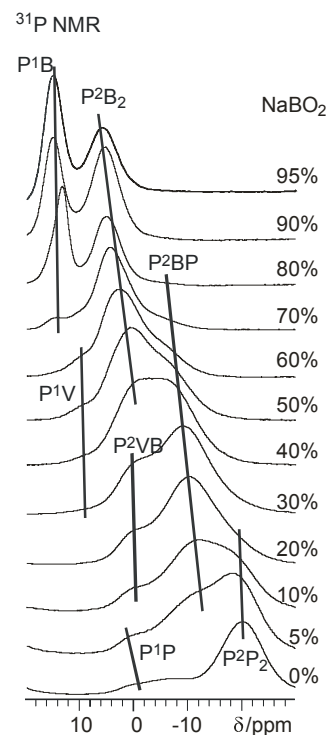
1. -7 és -13 ppm közötti jel 10 és 70% közötti bórtartalomnál
2. 0 ppm körüli jel a sorozat elején.
3. 1 ppm-nél a bórtartalom növelésével növvő intenzitású jel
4. 10 ppm-nél 40 - 60% bórtartalomnál kis intenzitású, széles jel.

Az első jelsorozat a B-sorozatnál tapasztaltak alapján a P^2PB csoportnak felel meg, és ez a megállapítás az összetételnek is megfelel. Szintén a B-sorozatnál tapasztaltak alapján a 0 ppm körüli jel a P^1P .

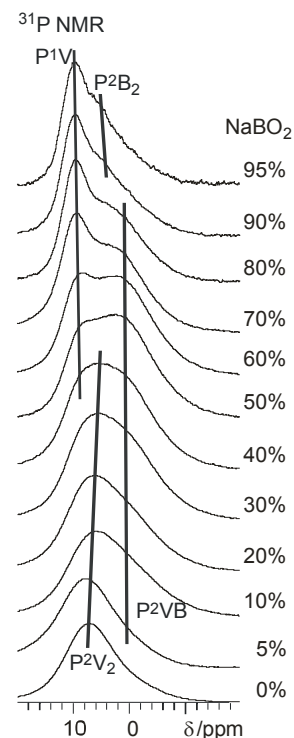
A V-sorozat spektrumai alapján a P^2PV csoport jele -10 és -2 ppm között várható. A spektrumnak ugyanebben a tartományában vannak a P^2PB csoportok jelei is, ezért ezek csak alacsony bórtartalomnál észrevehetőek, de ott sem igazán láthatók a jelek szélessége miatt. A maradék két azonosítatlan jel a 10 ppm körüli P^1V és az 1 ppm körüli P^2VB lehet. Ez utóbbi helyét veszi át fokozatosan a már említett P^2B_2 csúcs, ami közeli eltolódásértéke miatt látszólag növeli a jel intenzitását.

A VB_{50} sorozat ^{31}P spektrumai (24. ábra) az előbbieknél várhatóan sokkal egyszerűbbek. Az 50%-os vanádiumtartalom miatt ugyanis végig feltételezhető, hogy a foszfátcsoport két szabad kötéséből egyet vanadátcsoport foglal el, ami a szabadsági fokok számát jelentősen lecsökkenti. A spektrumban összesen négy jelsorozat figyelhető meg:

1. 7 ppm környékén alacsony bórtartalomnál egy fokozatosan csökkenő intenzitású jel.
2. -1 ppm körül a bórtartalom növekedésével egyre határozottabb vállként megjelenő jel.



23. ábra Az 5% vanádiumtartalmú borofoszfát üvegek ^{31}P NMR spektruma az azonosított csúcsokkal.



24. ábra Az 50% vanadátartalmú üvegek ^{31}P NMR spektruma

3. 5 ppm környékén, magas bórtartalomnál egy fokozatosan növekvő intenzitású jel.
4. 10 ppm környékén, magas (80% feletti) bórtartalomnál viszonylag éles jel.

Az első két jel az üvegek összetétele alapján könnyen azonosítható: az első a P^2V_2 , míg a második a P^2VB csoportok jelei. A másik két csúcs azonosítása már nem ennyire egyértelmű. A B-sorozatból ismert a P^1B eltolódása (15 ppm), tehát ennek jelenléte kizárható. Így már csak két lehetőség marad: P^1V és P^2B_2 . Meglepő, hogy közel azonos mennyiségű vanádium és bór esetén a foszfor nagy valószínűséggel két borátcsoporthoz kapcsolódik, de a spektrumok egyértelműen ezt támasztják alá, hiszen a B és a VB_5 sorozat spektrumaiban is 5 ppm a P^2B_2 csoport eltolódása. A 10 ppm körüli jelet a VB_5 sorozatban is a P^1V csoportnak asszignáltuk, és ez itt is megtehető.

Raman spektroszkópia

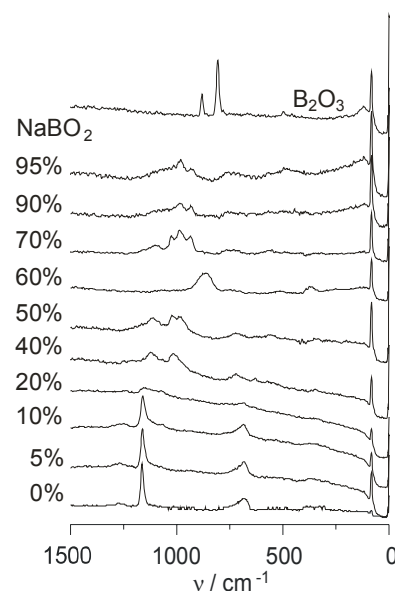
Az üvegek Raman spektrumaiban elsősorban az elem - oxigén nyújtási és az elem - oxigén - elem rezgési módusoknak megfelelő jeleket kaphatunk. Ezek a különböző elemekre különböző frekvencián jelentkeznek, így a terminális és híd helyzetű oxigének jól vizsgálhatók.

A vizsgált üvegek közül azonban a V-sorozat, valamint a VB-sorozatok kis bórtartalmú tagjainál (50%-ig) a minták fluoreszcenciája miatt a nem elég intenzív Raman-sávok nem láthatók. További problémát jelentett, hogy a B₄, VB₅₅, VB₅₆, VB₅₀₆ és a VB₅₀₈ üvegek semmilyen jelet nem adtak, csak a Rayleigh-szórás jelent meg a spektrumokban.

A várakozásoknak megfelelően a spektrumokban 1500 cm^{-1} felett semmilyen jelet nem kaptunk. Alacsony frekvencián, 100 cm^{-1} környékén minden spektrumban éles, viszonylag intenzív csúcs jelentkezik, amelyet a szilárd rács fononrezgéseinek tulajdoníthatunk.

A többi csúcs intenzitása ennél és a fluoreszcenciánál jóval kisebb és szélesebb. A nagy félértékszélesség arra enged következtetni, hogy a távolabbi csoportok változása kis mértékben befolyásolja a rezgési frekvenciát.

A B sorozat spektrumaiban (25. ábra) a magas foszfortartalmú mintákban 1180 cm^{-1} -nél megjelenő éles jel a P – terminális O kötés rezgése [43]. Ennek intenzitása gyengül,



25. ábra A borofoszfátok Raman-spektruma.

frekvenciája csökken, félértékszélessége nő, ahogy a bórtartalmat növeljük. Az e mellett (1050 cm^{-1}) kinövő, szintén csökkenő frekvenciájú jelcsoport, amelynek intenzitása viszont

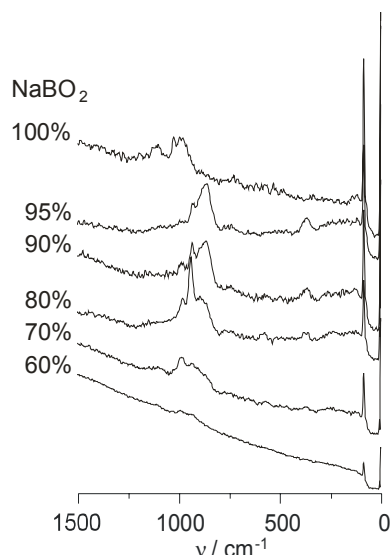
fokozatosan nő a B^2 – terminális O kötéshez rendelhető. Ez három csúcsra bontható, amelyek a B^2P_2 , B^2PB és a B^2B_2 csoportokhoz rendelhetők. A három jel együtt legjobban a B8 spektrumában látható. A nagyobb frekvenciájú jel (mivel ez jelenik meg alacsonyabb bórtartalomnál) a B^2P_2 csoporté, amely ezek szerint 40 és 90%-os bórtartalom között van jelen. A középső, ami másodsorra jelenik meg, a B^2PB csoport jele lehet csak. Ez elkülönülő csúcsként a B6 mintánál (50% borát) jelenik meg, és végig megmarad. A harmadik, legkisebb frekvenciájú csúcs a B^2B_2 csoporté. Ez 70% bórtartalomtól van jelen, intenzitása fokozatosan nő.

A szögrezgések tartományában gyakorlatilag egyetlen jel jelenik meg 680 cm^{-1} -nél, amelynek frekvenciája növekvő bórtartalommal nő. Ez kezdetben a P – O – P szögrezgéshez rendelhető [1] (mivel a P1 biner foszfátüvegben is jelen van), majd ezek helyét átveszik a B – O – P, végül a B – O – B rezgések, ennek köszönhető a frekvencia növekedése.

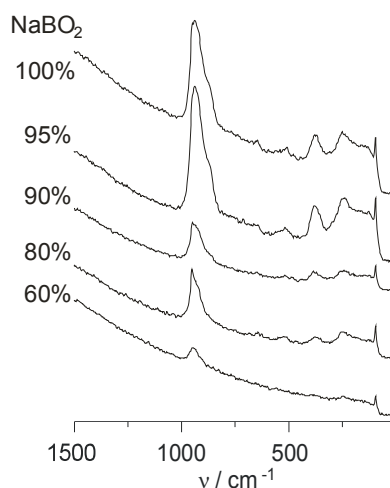
A VB sorozatokban, a fluoreszcencia miatt, csak az 50% feletti bórtartalmú minták Raman spektrumait lehetett felvenni.

A VB₅-sorozat spektrumait (26. ábra) egyértelműen a borofoszfátoknál azonosított B^2 – O rezgések uralják. Az alacsonyabb foszfortartalmú üvegeknél (mivel a foszfát és a vanadát mennyisége már hasonló) figyelembe kell venni a vanadát-borát szomszédosságokat is. A B^2P_2 jele az utolsó minta kivételével minden üvegben jelen van 970 cm^{-1} -nél, intenzitása csökken. A B^2PB jele 940 cm^{-1} -nél VB₅7-nél (60% NaBO₂) még kis intenzitású, igazán éles a VB₅8-as üvegnél lesz, majd intenzitása csökken a csökkenő foszfortartalommal. A B^2B_2 -ként asszignált jel (860 cm^{-1})

intenzitása a bórtartalom növekedésével nő. A vanádium jelenlétének tulajdonítható a 730 cm^{-1} frekvenciánál jelentkező kis intenzitású rezgés, valamint az 1100 cm^{-1} -nél lévő jel megjelenése. Mindkettő intenzitása nő a bórtartalom növekedésével. Utóbbi, frekvenciája alapján a B^2BV csoport előbbiekben tárgyalt B – O rezgésének, előbbi pedig a vanadátok vanádium – terminális oxigén rezgésének tulajdonítható. Az NMR spektrumok alapján itt



26. ábra Az 5% vanadát-tartalmú borofoszfát üvegek Raman spektruma.



27. ábra Az 50% vanadát-tartalmú borofoszfát üvegek Raman spektruma.

egyértelműen a V^4 csoportról van szó, ezt a feltételezést az NH_4VO_3 hasonló csúcsa is bizonyítja. A VB_{50} sorozatban (27. ábra) a Raman-vonalak intenzitása sokkal nagyobb, mint az előzőeknél, amit a zajszint csökkenése is mutat. A kötésrezgések közül az alacsony foszfortartalom miatt a P – O jelei már nem jelennek meg. A fluoreszcencia és a szomszédos nagy intenzitású csúcs miatt a V – O rezgés jelei szintén nem láthatók. A legintenzívebb csúcsot 940 cm^{-1} -nél a B^2BV és a B^2BP csoportok közös jele adja. Ennek intenzitása a növekvő bórtartalommal fokozatosan nő. A mellette lévő, valamivel kisebb intenzitású, szintén növekvő intenzitású jel a B^2B_2 csoport jele 860 cm^{-1} -nél.

Ezekben a spektrumokban viszonylag intenzíven megjelennek a szögrezgek is. A B^3 csoport 680 cm^{-1} -es rezgésén kívül három jelsorozat jelenik meg 495 , 357 és 230 cm^{-1} frekvenciával. Ezek a vandátcsoporthoz tulajdoníthatók és a különbséget a vanadáthoz kapcsolódó csoportok változása okozza. A pontos asszignációt zavarja a fluoreszcenciának köszönhető nagy alapvonalhiba. A 357 cm^{-1} -es jel már a VB_5 sorozatban is megjelenik, a másik kettő azonban elveszik a zajban.

A vizsgált üvegek szerkezete

Borofoszfát üvegek

A ^{23}Na NMR spektrum alapján a Na-jel kémiai eltolódása a bórtartalom növekedésével nő, azaz az árnyékolás csökken, tehát itt a borát elektronszívó csoportként viselkedik. Ezt igazolja az is, hogy a ^{31}P spektrumban is ugyanez a hatás figyelhető meg: a nagyobb bórtartalmú üvegekben az egyes csoportok (P^2B_2 , P^2PB , P^1B) kémiai eltolódása nagyobb.

Az alacsony bórtartalmú üvegekbe egyértelműen a BO_4 csoportok épülnek be, ezek kötik össze a polifoszfát láncokat. Mindkét csoport töltése -1, tehát átlagosan mindegyikre kell jutnia egy Na^+ kationnak, hogy a töltését kompenzálja. Ez az összegképlet alapján teljesül is.

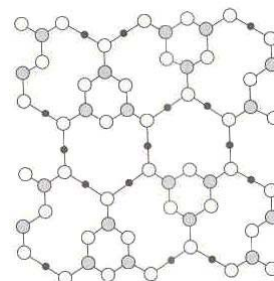
A bórtartalom növelésével, 30%-os bórtartalom környékén, megjelennek a BO_3 csoportok és a B^4BP_3 csoportok jelei a bór spektrumban, a Raman spektrumból pedig a B^2BP csoportok jelenlétére következtethetünk. A BO_3 csoport, az előbbiekkal ellentétben semleges is lehet (B^3), tehát az összegképlet alapján hozzá tartozó Na^+ ionok az eddigi modellt felboríthatják: valamelyik, eddig csak egy negatív töltésű csoport egyik O-hídját elhasítva depolimerizálják a hálót. A reakciót formálisan a következő egyenlet írja le (P itt tetszőleges hálóképzőt, sőt hálórészletet jelölhet):



Ennek megfelelően a B^3 csoport kialakulásával párhuzamosan létre kell jönnie egy P^1 vagy egy BO_4^{2-} csoportnak. Utóbbi nyilván kevésbé kedvező, hiszen a bór számára kedvezőtlen a terminális oxigén kialakulása [44], mint arról már korábban is szó esett. Tehát a BO_3 -csoportok megjelenésével párhuzamosan meg kell jelennie a P^1 -csoportnak is. Ez így is van, sőt már az 5%-os bórtartalmú üvegben is van a P^1 -nek megfelelő jel a ^{31}P NMR spektrumban. Ebből arra lehet következtetni, hogy BO_3 csoport már kezdettől van, csak mivel nagyon széles jele lenne a ^{11}B NMR spektrumban, nem emelkedik ki az alapvonalból.

Természetesen az is előfordulhat, hogy a fenti reakcióban a B csoportra kerül a töltés, ennek azonban így kicsi a valószínűsége, mivel a szóba jövő atomok (jelen esetben a foszfor) oxoanionjai jobban elviselik a negatív töltést, mint a borát.

Ezek szerint, hiába telítetlen a bór hármas koordinációs számnál, mégis kedvezőbb magas bórtartalomnál, mint a



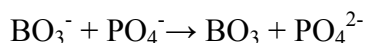
28. ábra Az ortorombos metabórsav szerkezete. A BO_4 egységek helyett csak trigonális bóratomok kapcsolódnak össze, amelyek $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_3$ összegképletű egységeket alkotnak. [13]

négyes koordináció, még akkor is, ha jelen vannak a BO_4 töltését kompenzáló kationok. Az ugyanis nem meglepő, hogy a B_2O_3 stabil üveges illetve kristályos módosulataiban a bór hármas koordinációjú (mint azt a felvett ^{11}B NMR spektrum is mutatja), hiszen csak így lehet semleges, és felelhet meg a sztöchiometriának. Viszont a kristályos metabórsavban, ahol elvileg lehetőség lenne csupa négyes koordinációjú bór kialakítására, ott sem ez történik (28. ábra).

De miért is ilyen kedvezőtlen két boráttetraéder kapcsolódása? A BO_4^- csoportban, a PO_4^- -tal ellentétben nincsen egy terminális oxigén sem (mivel akkor a bór körül már több, mint négy elektronpár lenne, ami a második periódusban lehetetlen), ezért a felesleges negatív töltés a híd helyzetű oxigéneken oszlik el. Ha két ilyen csoport összekapcsolódik, akkor a közös oxigéneken az elektronsűrűség olyan nagy lesz, hogy kedvezőbb, ha helyette kialakul egy hármas koordinációjú bór terminális oxigénnel. A folyamatot a következő sematikus reakcióegyenlet írja le:



A keletkező BO_3^- , amíg kellő mennyiségű P^{2-} áll rendelkezésre, továbbreagál az alábbi reakcióban:



Tehát P^1 keletkezik. Viszont a foszfortartalom csökkenésével ez a reakció háttérbe szorul, és ezért nő meg az aszimmetrikus B^2 mennyisége, ami a ^{11}B NMR spektrumban is tapasztalható. Tehát azt mondhatjuk, hogy a bórkoncentráció növekedése miatt kialakuló $\text{B}^4 - \text{B}^4$ kötések instabilak, ezért inkább $\text{B} - \text{O}$ kötés bomlik és megjelennek a B^3 (illetve B^2) csoportok. Azaz, a B^4 csoport erős oxidion-donor, azaz Lux-bázisként viselkedik.

A $\text{B}^4 - \text{B}$ kapcsolat kedvezőtlen voltát mutatja az is, hogy a ^{11}B NMR spektrum tanúsága szerint a négyes koordinációjú bór csak kétféle kémiai környezetben fordul elő: B^4P_4 és B^4BP_3 formában. Előbbi asszignációja nyilvánvaló, hiszen kis bórkoncentrációnál csak ez jelenhet meg. Utóbbit pedig az magyarázza, hogy amennyiben $\text{B}^4\text{B}_2\text{P}_2$ egységhez tartoznának, akkor kellene lenni átmeneti B^4BP_3 csúcsnak. Alacsony Na-tartalmú borofoszfátokra ^{17}O NMR méréssel megállapították, hogy a -2 ppm körüli jel, a feltételezéseknek megfelelően a B^4BP_3 csoporthoz tartozik [27]. A kapcsolódó B koordinációs száma, az előzőek alapján három. Tehát az üvegekben nem fordul elő a B^4B_2 egység (a két borát koordinációs száma is bármi lehet). Ennek feltételezhető oka, hogy a BO_4 csoport töltését a BO_3 csoportok, főleg ha azok is negatív töltésűek, nem, vagy csak rosszul tudják delokalizálni, ezért a másik két csoportra (az egyszerűség kedvéért tételezzük fel, hogy ez foszfát), parciálisan nagyobb elektronsűrűség kerülne. Ez a foszfátcsoportnak nem kedvező, ezért inkább viszi a negatív töltést a híd

helyzetű oxigénnel együtt (mint oxidion akceptor Lux-Flood-sav) és kialakul egy P^1 csoport, vagy, amennyiben van elég B^3BP_2 illetve B^3P_3 csoport, azokhoz koordinálódhat (és így kialakul a kedvezőbb B^4BP_3 vagy B^4P_4). A másik lehetséges bomlási út, hogy a $B-O-B$ kötések hasadnak el a már ismerttetett okok miatt.

(A leírt sematikus reakciók természetesen mindenhol olvadékfázisban játszódnak le, a kialakult szerkezet csak ezek következménye.)

Vanadofoszfát üvegek

Vanadofoszfát üvegekre az itt alkalmazotthoz hasonló vizsgálatot végeztek Montagne és munkatársai [19], úgy hogy a $NaPO_3$ -hoz fokozatosan növekvő mennyiségű V_2O_5 -ot adtak, és ezeket olvasztották össze. Azaz a Na/P arányt tartották 1-nek, az általunk használt $Na/(V+P) = 1$ feltétellel szemben. Ők is a vanádium redukcióját tapasztalták, amit a közeg savasságával magyaráztak. Ebből kiindulva, az általunk előállított üvegek, mivel több Na_2O -t (Na_2CO_3 -t) tartalmaznak, bázikusabbak, tehát a vanádiumnak kisebb mértékben kell redukálnia bennük. Ezt a titrálási adatok is alátámasztják, olyannyira, hogy nem csak a redukció mértéke csökkent, hanem 50% foszfortartalom alatt a redukált kationok mennyisége is. Ez is igazolja az említett feltételezést, hogy a vanadát redukcióját a közeg savassága segíti. A vanadofoszfát és a borofoszfát üvegek szerkezete közötti különbségek abból adódnak, hogy a vanádium - terminális oxigén közötti kötés sokkal stabilabb, mint a bór esetében és az ötös koordinációjú vanadátcsoportok egymáshoz sokkal stabilabban kapcsolódnak, mint a négyes koordinációjú borátok [18], ezért szerkezetük egyszerűbben értelmezhető.

A ^{51}V -spektrumok alapján megállapítható, hogy kb. 10% vanádiumtartalomig nincsen detektálható mennyiségű V^4 , utána koncentrációja nő, 30%-tól gyakorlatilag nem észlelhető a V^5 csoport jele. $Na/P = 1$ esetén szintén 33%-os vanádiumtartalomtól már csak a V^4 jele detektálható. Tehát a közeg valamivel nagyobb bázicitása nem befolyásolja a $V^4 \rightarrow V^5$ átalakulást jelentős mértékben. Azt is figyelembe kell azonban venni, hogy ilyen összetételeknél a két sorozat között még nincs jelentős különbség, a mi mintáinkban csak kb. 1,2-szerese a Na_2O mennyisége az említett cikkben szereplő üvegeknek.

Az általunk vizsgált üvegekben tehát 20% vanádiumtartalomig V^5 fordul elő, és a 90%-os V -tartalmú üvegnél gyakorlatilag egyeduralgokodóvá válik a négyes koordináció. A ^{31}P NMR spektrumok alapján annyi állapítható meg, hogy a P^2 csoportokhoz kapcsolódó foszfátok fokozatosan vanadára cserélődnek nagyjából a statisztikai alapon várható összetételeknél: 30%-nál P^2PV , 50%-tól P^2V_2 . Alacsony vanádiumtartalomnál megjelenik a P^1P -csoport jele is, ami annak köszönhető, hogy a vanádium redukciója következtében a hálóképzők

mennyisége csökken, a kationoké viszont nő, emiatt a kettő aránya a polifoszfát tartományba tolódik, ami a láncvégi foszfátcsoportok (P^1) mennyiségének jelentős növekedéséhez vezet.

A borofoszfátokhoz hasonlóan alacsony vanádiumtartalomnál itt is a nagyobb, ötös koordinációs számmal (VO_5^- -csoportként) épül be a vanadát (ez a „savas” közegben előforduló forma, amint látjuk oxidion-donor), amely négy híd helyzetű oxigéneken keresztül kapcsolódik kezdetben csupa foszfát-, majd részben vanadátcsoportokhoz. A P^2PV -ként asszignált csoport eltolódása a vanádiumtartalommal nő, ennek ugyanaz az oka, mint a bór esetében, hogy a V koordinációs száma megváltozik. A V spektrumok alapján is itt következik be ez az átalakulás, és kristályos anyagokra is azt tapasztalták, hogy ha foszfátot vanadára cserélnek, a szomszédos foszfátok árnyékolása csökken [45].

Más a helyzet a P^2V_2 csúcissorozat esetében. Itt egyrészt a vanádium spektrum sem mutat $V^5 \rightarrow V^4$ átalakulást, másrészt a foszfát fogyásával a vanádiumok is egyre érzékenyebbek lesznek a hozzájuk kapcsolódó foszfátok számára, így itt az eltolódás csökkenését egyértelműen a „második egységek” megváltozása okozza. Mivel ezek távolabb vannak, az árnyékolásra is kisebb hatással vannak, ezért az eltolódásváltozás itt lényegesen kisebb, mint a koordinációszám-változás esetében.

Amint látható, a vanádium koordinációs számának csökkenése a foszfor árnyékolásának nagy mértékű csökkenését, míg a kapcsolódó csoportok foszfátról vanadára cserélése kis mértékű növekedését okozza. Ez egybevág azzal, hogy a ^{23}Na NMR spektrumokban a jel eltolódása fokozatosan csökkent, azaz a Na^+ ionok árnyékolása nőtt, ahogy a „környező” foszfátok vanadára cserélődtek. Ezek szerint ebben a rendszerben a vanadát, a (semleges trigonális) boráttal ellentétben, (gyenge) elektronküldő csoportként viselkedik.

Borovanadofoszfát üvegek 5%-os vanádiumtartalommal

A VB_5 sorozat üvegeinek szerkezeténél a vanádium, mivel koncentrációja alacsony, csak kis hatással van a szerkezetre. Ennek megfelelően a Raman-spektrumokban lényeges változás nem történik. Az NMR spektrumokban a borofoszfátokhoz képest észlelhető különbségek alapvetően két, a vanadofoszfátok alapján ismert jelenség köré csoportosíthatók: a vanádium, mint hálóképző feltűnése, és a redukált vanádium miatt az új (felesleges) kation megjelenése köré. Alacsony (5%) vanádiumtartalomnál ezek hatására még nem veszik el a borofoszfátokra jellemző összetett szerkezet, sőt, azt inkább tovább bonyolítja, hogy a vanadát is kétféle koordinációs számmal fordulhat elő.

A bór-spektrumokban a várakozásoknak megfelelően jelentős formai különbség nem tapasztalható az 5% vanádiumtartalom hatására, még a B^4BP_3 és a B^4P_4 közötti váltás is ugyanabban a tartományban történik meg (30% környékén).

Borovanadofoszfát üvegek 50% vanádiumtartalommal

A vanádiumtartalom növelése az üvegekben a szerkezet egyszerűsödését vonta maga után. A sorozat Raman-spektrumai egymáshoz nagyon hasonlítanak, tehát az elem – oxigén kötésekkel nem történik nagyobb változás magas bórtartalomnál. A sorozat spektrumaiban a jelek lényegesen szélesebbek, mint az 5%-os vanádiumtartalomnál. Ez a paramágneses V^{4+} mennyiségének növekedésével magyarázható. Hiába alacsonyabb ugyanis a redox-arány ezekben az üvegekben, mint a VB_5 -sorozatban, az összes vanádium mennyisége így is tízszeres, tehát a vanadilkoncentráció is többszöröse az előzőnek. Ennek köszönhető, hogy ebben a sorozatban az üvegek színe ugyan világosodik, de megmarad.

Az NMR spektrumok (főleg a ^{31}P NMR) kevésbé összetettek, mivel az 50%-os vanádiumtartalom gyakorlatilag biztosítja, hogy a P^2 csoportok egyik híd helyzetű oxigénje statisztikusan mindig vanadáthoz kapcsolódjon. Ennek megfelelően az alacsony összetételeknél jellemző folyamat a $P^2V_2 \rightarrow P^2VB$ szubsztitúció a ^{31}P spektrum alapján. Ehhez képest érdekes jelenség, hogy a magasabb (90% feletti) bór-koncentrációknál megjelenik a P^2B_2 csoport jele. A várakozásoknak inkább az felelne meg, ha a P^2VB csoport intenzitása fokozatosan nőne, hiszen ez a statisztikailag valószínű modell.

Ugyanebben a tartományban indul meg az ^{51}V spektrum alapján a V^4 csoport jelének nagymértékű csúszása is. A borofoszfát üvegek ^{31}P NMR spektrumainál láttuk, hogy a foszfát-borát szubsztitúció az „központi csoport” eltolódásának növekedését okozza. Ennek megfelelően a vanadát-jelek eltolódását feltételezhetően a $V^{4,2}$ csoporthoz híd helyzetű oxigénnel kapcsolódó foszfátok borátra cserélődése okozza.

Magas bórtartalomnál a foszfátcsoportok gyakorlatilag izoláltan helyezkednek el a borovanadát hálóban. Mivel a bór számára az a kedvező, ha három, vagy négy hídkötést tud kialakítani, a vanádiumnak viszont csak kettőre van lehetősége, azonos mennyiségek esetén a bór – foszfor kötés valószínűsége másfél-, kétszerese lesz a bór – vanádium kötés valószínűségének. Emiatt a foszforspektrumban az intenzívebb, P^2B_2 jelet látjuk, ez eltakarja a P^2VB csoport jelét is. Ami a láncvégeket illeti, ott nem a statisztikus súly számít (mivel a P^1B csoport egyáltalán nem jelenik meg), hanem az, hogy kedvezőbb, ha a láncvégi csoporthoz vanadát kapcsolódik, mint ha borát.

A ^{11}B NMR spektrumok eltolódása jelentősen megváltozott: a $-2,7$ ppm körüli eltolódás inkább a B^4BP_3 csoport eltolódásához van közel ($-2,5$ ppm), mint a B^4P_4 -hez ($+5$ ppm). Ebből azonban nem az következik, hogy a borátok egymáshoz kapcsolódva épülnek be, inkább az, hogy a $\text{B}^4\text{P}_n\text{V}_{4-n}$ csoport eltolódása ehhez esik közelebb (mivel a legkisebb bórtartalmú üvegben is több a vanádium, mint a foszfor, feltételezhető, hogy a B^4 tetraédernek legalább két hídkötését vanadáttal alakítja ki). A B^4 jelének csúszása is a $\text{B}^4\text{P}_2\text{V}_2 \rightarrow \text{B}^4\text{P}_1\text{V}_3$ átalakulásnak tulajdonítható, mivel a többi spektrumban (a B és a VB_5 sorozatban) ilyen csúszás alapvetően nem tapasztalható (és ez a szubsztitúció, ellentétben a $\text{B} \rightarrow \text{P}$ szubsztitúcióval, lehetséges, mivel a vanádium elvisel még egy negatív töltést vagy terminális oxigént). Mivel az ^{51}V NMR spektrum tanúsága szerint a vanádium nagyrészt V^4 formában van jelen, a bórtartalom növekedésével ki kell alakulnia $\text{B}^4 - \text{B}$ kötéseknek is (mivel a bórral való hídkötések valószínűsége nagyobb a négy illetve három híd helyzetű oxigén miatt), ezek jele 80%-os bórtartalom felett jelenik meg.

Összefoglalás

A dolgozatban olyan borát, vanadát és foszfát hálóképzőt tartalmazó üvegek szerkezetét vizsgáltuk ^{31}P , ^{11}B , ^{51}V és ^{23}Na MAS NMR valamint Raman spektroszkópiával, amelyekben a hálóképzők és a hálómódosítók aránya 1, azaz átlagosan minden „hálópontra” egy negatív töltés jut.

A borofoszfát üvegek szisztematikus vizsgálata során megállapítottuk, hogy a trigonális borát elektronszívó csoportként viselkedik. A bór kétféle koordinációs számmal, három szerkezettel fordul elő. Alacsony bór-tartalom esetén főleg négy oxigénhidat alakít ki (ez a forma oxidion donor), a foszfát-tartalom csökkenésével megjelennek a savasabb, hármass koordinációjú borátok is. A semleges B^3 csoport jelenléte azzal magyarázható, hogy a borátetraéderek kapcsolódása illetve bór - terminális oxigén kapcsolat kialakulása kedvezőtlen folyamatok. A lokálisan semleges hármass koordinációjú, három oxigénhidat kialakító bór (B^3) miatt a magasabb bór-tartalmú üvegekben megjelennek a pirofoszfát egységek is.

A vanadofoszfát üvegekben a vanádium kettős szerepét állapítottuk meg: egyrészt hálóképzőként, másrészt magas hőmérsékleten lejátszódó redukciója miatt potenciális hálómódosítóként is szerepelhet. Utóbbira a láncvégi csoportok megjelenéséből, valamint az üvegek színéből lehetett következtetni, és ezt a feltételezést a titrálások eredményei is megerősítették. Hálóképzőként kétféle koordinációs számmal fordulhat elő, amelyek közötti átmenet az üvegek Na-tartalmától csak kis mértékben függ.

A kétféle rendszer keveréséből keletkező borovanadofoszfát üvegek két sorozatánál megfigyeltük, hogy a nagy mennyiségű borát csökkenti a vanádium redukcióját. Emellett magas bór-tartalomnál a vanádium inkább négyes koordinációs számmal fordul elő. Mindkét jelenség a nátrium-metaborát (NaBO_2) erős bázicitásával, oxidion-donor tulajdonságával magyarázható, tehát a vanadát redukciója elsősorban savas közegben, ötös koordinációból játszódik le.

Mindegyik üvegsorozatra jellemző, hogy a foszfátcsoportok viszonylag nagy számban szerepelnek lánczáró csoportként, mivel ez a helyzet sem a borát, sem a vanadát számára nem kedvező, viszont mindkét adalék bevitelével az ilyen csoportok száma megnő.

A továbbiakban újabb üvegsorozatok vizsgálatával szeretnénk pontosítani a felvázolt szerkezetet. Ehhez állandó bór-, illetve foszfát-tartalom mellett vizsgálnánk a vanadát szubsztitúcióját. Másik célunk, hogy a kész üvegek tulajdonságait, elsősorban oldhatóságát, vizsgáljuk.

Köszönetnyilvánítás

Köszönetet mondok témavezetőmnek, Rohonczy Jánosnak a lelkes témavezetésért és a rengeteg hasznos tanácsért. Köszönet illeti Magyarfalvi Gábort a Raman-spektrumok felvételében nyújtott segítségért, valamint Sztáray Bálintot és Mörtl Máriát a preparatív munka eszközeinek biztosításáért.

Felhasznált irodalom

- [1] R. K. Brow, *Journal of Non-Crystalline Solids* **263&264** 1 (2000)
- [2] R. J. Kirkpatrick, Brow, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **5** 9 (1995)
- [3] R. K. Brow, D. R. Tallant, *Journal of Non-Crystalline Solids* **222** 396 (1997)
- [4] J. A. Wilder, *Journal of Non-Crystalline Solids* **38&39** 879 (1980)
- [5] J.H. Campbell, T.I. Suratwala, *Journal of Non-Crystalline Solids* **263&264** 318 (2000)
- [6] A. Mekki, G. D. Khattak, D. Holland, M. Chinikhota, L. E. Wenger, *Journal of Non-Crystalline Solids* **318** 193 (2003)
- [7] J. E. Garbarczyk, M. Wasiucioneck, R. Machowski, W. Jakubowski, *Solid State Ionics* **119** 9 (1999)
- [8] J. R. Van Wazer, K. .A. Holst, *Journal of the American Chemical Society* **72** 639 (1950)
- [9] J. R. Van Wazer, Phosphorus and its Compounds, vol. 1. *Interscience, New York*, 1958
- [10] F. Munoz, L. Pascual, A. Durán, L. Montagne, G. Palavit, R. Berjoun, R. Marchand, *Journal of Non-Crystalline Solids* **324** 142 (2003)
- [11] N. H. Ray, *Physics and Chemistry of Glasses* **16** 75 (1975)
- [12] RK.Brow, Glass Structure (1) (jegyzet) http://web.umr.edu/~brow/PDF_structure1.pdf
- [13] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, Az elemek kémiája, *Universitas, Budapest*, 1999.
- [14] T. Abe, in: M. Grayson, E. F. Griffith (ed.): Topics in Phosphorus Chemistry vol. 11. *Wiley, New York*, 1983
- [15] C. Martin, *European Journal of Solid State Chemistry* **28** 163 (1991)
- [16] R. K. Brow, R. J. Kirkpatrick, G. L. Turner, *Journal of Non-Crystalline Solids* **116** 39 (1990)
- [17] F. Liebau, in: M. O'Keefe, A. Navrotsky (ed.): Structure and Bonding in Crystals II. *Academic Press, New York*, 1981
- [18] U. Hoppe, R. Kranold, J. .M. Lewis, C. D. O'Brien, H. Feller, S. Feller, M. Affatigato, J. Neufeind, A. Hannon, *Physics and Chemistry of Glasses* **44** 272 (2003)
- [19] G. Tricot, L. Montagne, L. Delevoye, G. Palavit, V. Kostoj, *Journal of Non-Crystalline Solids* **345&346** 56 (2004)
- [20] S. Giri, C. Gaebler, J. Helmus, M. Affatigato, S. Feller, M. Kodama, *Journal of Non-Crystalline Solids* **347** 87 (2004)
- [21] M. Mehring: Principles of High Resolution NMR in Solids, *Springer-Verlag, Berlin*, 1983.
- [22] K. Schmidt-Rohr, H. W. Spiess: Multidimensional Solid-State NMR and Polimers, *Academic Press, London*, 1994
- [23] R. Schurko: Introductory Solid State NMR Notes
<http://mutuslab.cs.uwindsor.ca/schurko/ssnmr/>

- [24] S. P. Brown, L. Emsley: Solid State NMR in: T. Vo Dinh, G. Gauglitz (ed.) Handbook of Spectroscopy (Methods). Wiley, New York, 2003. Interneten elérhető: <http://physweb.spec.warwick.ac.uk/nmr/pub2003.html>
- [25] Rohonczy J.: Szilárd anyagok szerkezetvizsgálata MQMAS NMR módszerrel. A kémia újabb eredményei **95 Akadémiai Kiadó, Budapest, 2005.**
- [26] M. Zeyer, L. Montagne, V. Kostoj, G. Palavít, D. Prochnow, C. Jaeger, *Journal of Non-Crystalline Solids* **311** 223 (2002)
- [27] M. Zeyer-Düsterer, L. Montagne, G. Palavít, C. Jaeger, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **27** 50 (2005)
- [28] S. Koeker, P. S. Neuhof, J. F. Stebbins, *Journal of Non-Crystalline Solids* **293-295** 440 (2001)
- [29] S. Prabakar, R. U. Wenslow, K. T Mueller, *Journal of Non-Crystalline Solids* **263&264** 82 (2000)
- [30] C. Jaeger, P. Hartmann, R. Witter, M. Braun, *Journal of Non-Crystalline Solids* **263&264** 61 (2000)
- [31] M. Zeyer, L. Montagne, C. Jaeger, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **23** 136 (2003)
- [32] K. K. Olsen, J. W. Zwanziger, P. Hartmann, C. Jaeger, *Journal of Non-Crystalline Solids* **222** 199 (1997)
- [33] A. K. Varshneya, Fundamentals of Inorganic Glasses, *Academic Press, New York, 1994*
- [34] M. R. Hansen, T. Vosegaard, H. J. Jakobsen, J. Skibsted, *Journal of Physical Chemistry* **108** 586 (2004)
- [35] H. Eckert, *Journal of Physical Chemistry* **93** 6796 (1989)
- [36] S. Hayakawa, T. Yoko, S. Sakka, *Journal of Solid State Chemistry* **112** 329 (1994)
- [37] V. Sudarsan, S. K. Kulshreshtha, *Journal of Non-Crystalline Solids* **258** 20 (1999)
- [38] O. B. Lapina, A. Shubin, D. Khabibulin, V. V. Terskikh, P. R. Bodart, J. P. Amoureux, *Catalysis Today*, **78** 91 (2002)
- [39] Y. H. Yun, R. J. Bray, *Journal of Non-Crystalline Solids* **30** 45 (1978)
- [40] S. J. Hwang, C. Fernandez, J. P. Amoureux, J. Cho, S. W. Martin, M. Pruski, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **8** 109 (1997)
- [41] A. N. Cormack, B. Park, *Physics and Chemistry of Glasses* **41** 272 (2000)
- [42] M. Villa, M. Scagliotti, G. Chiodelli, *Journal of Non-Crystalline Solids* **94** 101 (1987)
- [43] J. Swenson, A. Matic, A. Brodin, L. Börjesson, W. S. Howells, *Physics Review B* **58** 11331 (1998)
- [44] S. Kroeker, J. F. Stebbins, *Inorganic Chemistry* **40** 239 (2001)
- [45] Hudalla, Eckert, Dupree, *Journal of Physical Chemistry* **100** 15986 (1996)

Mellékletek

A spektrumillesztések eredményei

Az eltolódások és az árnyékolási anizotrópia értékei mindenhol ppm-ben, a C_Q MHz-ben szerepel, η -nak és η_Q -nak nincs mértékegysége. Az intenzitások csak spektrumon belüli összehasonlításra alkalmas relatív értékek, ezért ahol csak egy jel volt, ott nem adtuk meg.

P-sorozat

		P ¹ P	P ² P ₂	P ³ P ₃	Na
ν	P1	-	-19,54	-	-8,90
	P2	-	-20,62	-32,81	-10,37
	P3	1,64	-16,33	-	-6,29
I _{rel}	P2	-	0,90	0,14	-
	P3	1,05	0,64	-	-
Δδ		-103	-141	-129	-32
η		0,1	0,5	0,4	1,0

B-sorozat

		P ¹ P	P ¹ B	P ² P ₂	P ² PB	P ² B ₂	B ⁴ _s	B ⁴ _{as}	B ³ _{as}	B ³ _s	Na
ν	B1	1,38	-	-19,49	-12,29	-	-5,16	-	-	-	-9,66
	B2	1,62	-	-19,49	-11,85	-	-5,23	-	-	-	-9,53
	B3	1,75	-	-18,29	-10,43	-	-5,06	-	-	-	-8,90
	B4	1,27	-	-	-9,40	-	-4,75	-3,05	10,74	14,39	-8,70
	B5	-	-	-	-7,62	0,91	-5,33	-3,37	10,27	14,99	-8,40
	B6	-	-	-	-5,38	2,43	-	-2,64	10,10	15,59	-7,40
	B7	-	14,95	-	-4,52	3,29	-	-2,60	11,54	15,47	-6,40
	B8	-	14,34	-	-3,01	4,09	-	-2,20	14,85	15,78	-4,90
	B10	-	14,78	-	-1,99	5,54	-	-2,29	9,77	15,69	-7,16
	B11	-	14,78	-	-1,47	5,67	-	-2,53	9,09	15,30	-8,10
	I _{rel}	B1	0,59	-	17,9	0,53	-	-	-	-	-
B2		1,42	-	15,8	10,0	-	-	-	-	-	-
B3		22,8	-	3,76	14,6	-	-	-	-	-	-
B4		83,4	-	-	29,2	-	25,5	10,5	0,12	0,58	-
B5		-	-	-	22,3	16,2	6,83	45,3	0,37	1,70	-
B6		-	-	-	19,6	22,9	-	138	2,31	11,8	-
B7		-	1,43	-	11,7	42,3	-	4,14	1,03	6,29	-
B8		-	12,3	-	3,0	32,2	-	10,7	2,96	23,6	-
B10		-	37,9	-	11,1	79,8	-	134	6,15	39,7	-
B11		-	62,3	-	28,5	155	-	154	16,7	48,9	-
Δδ ill. C _Q		-90	-39	-143	-110	-78	-	-	2,2	2,6	-30
η ill. η _Q	0,1	0,1	0,5	0,6	0,8	-	-	0,9	0,1	1,0	

V-sorozat

	P ¹ P	P ² P ₂	P ² PV	P ² V ₂	Na
V1	1,23	-20,17	-6,27	-	-9,90
V2	0,98	-19,52	-5,40	-	-9,80
V3	-	-17,78	-3,26	-	-10,90
V4	-	-17,08	-2,32	-	-10,5
V5	-	-	-2,01	7,58	-11,70
v V6	-	-	-	6,95	-
V7	-	-	-	6,50	-14,60
V8	-	-	-	6,87	-15,40
V9	-	-	-	6,06	-16,60
V10	-	-	-	5,75	-16,80
V11	-	-	-	4,88	-17,30
I _{rel} V1	1,33	59,6	11,6	-	-
V2	0,97	16,1	6,61	-	-
V3	-	11,8	24,0	-	-
V4	-	7,1	24,9	-	-
V5	-	-	17,2	21,6	-
$\Delta\delta$	-87	-137	-97	-71	31
η	0,1	0,5	1,0	0,7	1,0

VB₅-sorozat

	P ¹ B	P ¹ V	P ² P ₂	P ² PB	P ² B ₂	P ² BV	B ⁴ _s	B ⁴ _{as}	B ³ _{as}	B ³ _s	Na
v VB ₅ 1	-	-	-18,59	-8,52	-	-0,32	-5,12	-	-	-	-10,90
VB ₅ 2	-	-	-18,82	-10,51	-	0,00	-5,13	-	-	-	-
VB ₅ 3	-	-	-18,14	-10,18	-	-0,02	-5,06	-3,06	-	-	-10,22
VB ₅ 4	-	7,49	-17,56	-8,95	-	0,20	-5,63	-3,73	-	-	-
VB ₅ 5	-	7,21	-	-7,12	-	0,22	-	-3,31	8,63	14,71	-
VB ₅ 6	-	7,97	-	-5,89	1,20	-	-	-2,90	-	14,88	-8,00
VB ₅ 7	-	8,70	-	-4,65	2,47	-	-	-2,56	-	15,40	-7,40
VB ₅ 8	13,39	-	-	-3,02	4,28	-	-	-2,22	-	15,72	-
VB ₅ 9	13,66	-	-	-	5,16	-0,66	-	-2,06	12,94	15,87	-
VB ₅ 10	15,05	-	-	-	5,47	-	-	-1,94	13,32	15,99	-6,52
VB ₅ 11	15,12	-	-	-	5,87	-	-	-1,83	13,40	15,95	-
VB ₅ 12	-	-	-	-	-	-	-	-1,72	15,08	15,98	-5,98
I _{rel} VB ₅ 1	-	-	59,6	9,1	-	2,87	-	-	-	-	-
VB ₅ 2	-	-	16,1	16,6	-	4,28	-	-	-	-	-
VB ₅ 3	-	-	11,8	31,1	-	10,4	7,40	0,95	-	-	-
VB ₅ 4	-	0,85	7,11	21,6	-	10,3	0,32	7,17	-	-	-
VB ₅ 5	-	1,13	-	9,18	-	7,37	-	7,57	0,55	0,59	-
VB ₅ 6	-	1,67	-	7,46	10,7	-	-	4,63	-	0,62	-
VB ₅ 7	-	4,28	-	7,17	18,7	-	-	5,02	-	0,91	-
VB ₅ 8	8,69	-	-	8,74	55,8	-	-	14,5	-	3,52	-
VB ₅ 9	79,0	-	-	-	56,3	3,99	-	13,8	0,64	3,60	-
VB ₅ 10	64,4	-	-	-	58,4	-	-	22,4	0,98	5,94	-
VB ₅ 11	79,2	-	-	-	42,9	-	-	15,9	0,93	4,66	-
VB ₅ 12	-	-	-	-	-	-	-	16,4	1,69	4,93	-
$\Delta\delta$ ill. C _Q	-38	-42	-132	-98	70	-82	-	-	2,3	2,6	29
η ill. η_Q	0,1	0,1	0,4	0,6	0,7	0,9	-	-	0,8	0,1	1,0

VB₅₀-sorozat

	P ¹ V	P ² B ₂	P ² BV	P ² V ₂	B ⁴ _s	B ⁴ _{as}	B ³ _{as}	B ³ _s	Na
VB ₅₀ 1	-	-	-	7,42	-2,78	-	-	-	-13,98
VB ₅₀ 2	-	-	-2,57	6,06	-2,79	-	-	-	-
VB ₅₀ 3	-	-	-4,24	5,83	-2,76	-	-	-	-
VB ₅₀ 4	-	-	-3,21	5,77	-2,53	-	-	14,37	-13,18
VB ₅₀ 5	-	-	-2,84	5,84	-2,02	-	7,15	16,31	-
VB ₅₀ 6	7,67	-	-0,70	-	-2,00	-	7,75	16,16	-13,58
VB ₅₀ 7	9,43	1,63	-	-	-	-1,61	13,96	16,44	-13,68
VB ₅₀ 8	9,80	1,31	-	-	-	-1,84	9,85	15,40	-
VB ₅₀ 9	9,68	2,63	-	-	-	-1,53	8,62	15,78	-13,03
VB ₅₀ 10	9,66	2,61	-	-	-	-1,50	5,82	15,75	-
VB ₅₀ 11	9,95	4,21	-	-	-	-1,53	5,71	15,92	-
VB ₅₀ 12	-	-	-	-	-	-1,66	9,83	15,81	-13,28
VB ₅₀ 2	-	-	4,64	12,8	-	-	-	-	-
VB ₅₀ 3	-	-	4,32	17,6	-	-	-	-	-
VB ₅₀ 4	-	-	8,90	22,5	3,25	-	-	1,04	-
VB ₅₀ 5	-	-	5,66	14,0	1,15	-	0,14	0,45	-
VB ₅₀ 6	8,39	-	8,74	-	5,63	-	0,82	2,29	-
VB ₅₀ 7	28,6	49,3	-	-	-	8,35	0,03	0,38	-
VB ₅₀ 8	40,4	32,9	-	-	-	7,80	0,40	2,43	-
VB ₅₀ 9	40,1	30,5	-	-	-	19,0	1,58	6,92	-
VB ₅₀ 10	87,8	49,1	-	-	-	10,7	1,04	3,78	-
VB ₅₀ 11	137	73,6	-	-	-	20,7	2,49	7,61	-
VB ₅₀ 12	-	-	-	-	-	10,1	0,59	3,32	-
$\Delta\delta$ ill. C_Q	-61	-71	-80	-70	-	-	2,4	2,5	30
η ill. η_Q	0,9	0,9	0,1	0,5	-	-	0,9	0,1	0,9

Vanádium redox-aránya

A táblázatokban használt jelölések: $R_B = B/(B+P)$, $R_V = V/(V+P)$, $R_{red} = V^{4+}/V_{tot}$. A redukált vanádium koncentrációjának mértékegysége mol/g.

V sorozat

minta	R_V	R_{red}	$[V^{4+}]$
V1	0,053	0,0645	0,033
V2	0,090	0,0652	0,056
V3	0,196	0,0646	0,119
V4	0,292	0,0600	0,162
V5	0,397	0,5441	0,196
V6	0,488	0,4506	0,197
V7	0,592	0,0248	0,129
V8	0,700	0,0204	0,123
V9	0,805	0,0102	0,069
V10	0,898	0,0036	0,027
V11	0,951	0,0011	0,008

VB₅ sorozat

minta	R_B	R_{red}
VB ₅ 1	0,054	0,0531
VB ₅ 2	0,100	0,0451
VB ₅ 3	0,207	0,0378
VB ₅ 4	0,300	0,0304
VB ₅ 5	0,403	0,0171
VB ₅ 6	0,500	0,0147
VB ₅ 7	0,599	0,0104
VB ₅ 8	0,699	0,0080
VB ₅ 9	0,800	0,0048
VB ₅ 10	0,899	0,0038
VB ₅ 11	0,950	0,0025
VB ₅ 12	1,000	0,0015

VB₅₀ sorozat

minta	R_B	R_{red}
VB ₅₀ 1	0,049	0,0362
VB ₅₀ 2	0,109	0,0248
VB ₅₀ 3	0,197	0,0196
VB ₅₀ 4	0,306	0,0140
VB ₅₀ 5	0,406	0,0108
VB ₅₀ 6	0,499	0,0087
VB ₅₀ 7	0,601	0,0088
VB ₅₀ 8	0,702	0,0080
VB ₅₀ 9	0,801	0,0040
VB ₅₀ 10	0,898	0,0034
VB ₅₀ 11	0,949	0,0016
VB ₅₀ 12	1,000	0,0017