

三硼酸钾的合成、表征及其振动光谱的研究

张金平, 孙 勇, 杨 刚, 李佐虎*

中国科学院过程工程研究所, 北京 100080

摘 要 借助自行设计的沸腾反应器, 采用碳酸钾和硼酸通过控制适宜的原料配比、反应温度和脱水温度合成出三硼酸钾。通过化学分析确定合成物分子式为一水三硼酸钾($\text{KB}_3\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 通过粉末 X 射线衍射光谱(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、拉曼光谱(Raman)和热重分析(TG)等手段对其进行了表征, 由粉末 X 射线衍射光谱分析确定合成物物质形态为无定形态, 由傅里叶变换红外光谱和拉曼光谱分析确定合成物分子中存在三配位硼氧键 $\text{B}_{(3)}-\text{O}$ 、四配位硼氧键 $\text{B}_{(4)}-\text{O}$ 、羟基及三硼酸根离子, 由热重分析确定合成物分子中存在能够失去一分子水的基团, 并推出合成物三硼酸钾的结构式为 $\text{K}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_2]$ 。研究了合成物的振动光谱, 包括红外光谱和拉曼光谱, 考察了其中硼原子的主要存在形式三配位硼氧键 $\text{B}_{(3)}-\text{O}$ 和四配位硼氧键 $\text{B}_{(4)}-\text{O}$ 以及其他基团的振动情况, 对振动频率进行了归属。

关键词 三硼酸钾; 合成; 表征; 振动光谱

中图分类号: O614.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-0593(2007)07-1351-04

引 言

硼酸盐是一种用于润滑油脂的高效极压抗磨添加剂。常用的硼酸盐极压抗磨添加剂有偏硼酸钾、偏硼酸钠和三硼酸钾等。国外硼酸盐极压抗磨剂在润滑油脂中已得到广泛的应用, 相关方面的研究也比较多^[1-5], 而国内在这方面的研究则相对滞后, 尤其是固体硼酸盐极压抗磨剂的应用更少。关于三硼酸钾制法的研究也有一些, 晶体状态的三硼酸钾主要采用四水五硼酸钾和四水四硼酸钾在适宜的温度下和湿度下于水蒸气气氛中反应制得^[6], 而无定形态的三硼酸钾则主要采用 KOH 或 K_2CO_3 和 H_3BO_3 经熬煮、干燥脱水和粉碎制得^[7], 后者主要用于润滑油脂的极压抗磨添加剂^[5]。本文采用 K_2CO_3 和 H_3BO_3 制备了无定形态的三硼酸钾并确定了其结构。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

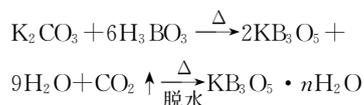
自制沸腾反应器(1 000 mL), 干燥箱(天津中环实验电炉有限公司), 高速万能粉碎机(FW100 型, 天津泰斯特仪器有限公司)。多功能 X 射线衍射仪(X'Pert PRO MPD 型, 荷兰帕纳科公司, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, 40 kV, 30 mA), 傅里叶变换红

外光谱仪(Spectrum GX, Perkin Elmer 公司, 分辨率最低为 0.1 cm^{-1} , 波数范围: $10\ 000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$, 测试样品为 KBr 压片), 近红外傅里叶变换拉曼光谱仪(Spectrum GX 型, 美国 PE 公司, 激光器: Nd: YAG, 1 064 nm, 拉曼位移范围: $100 \sim 3\ 600 \text{ cm}^{-1}$, 光谱分辨率: 1 cm^{-1}), ZRP-2 型综合热重分析仪(上海分析仪器总厂, N_2 气氛, 升温速率 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$), 火焰光度计(FP 640, 上海分析仪器总厂)。

碳酸钾、硼酸、甘露醇等(均为分析纯, 北京化学试剂公司), 水为自制二次蒸馏水。

1.2 反应原理

三硼酸钾是硼酸与碳酸钾在适当的原料配比下, 通过控制适宜的反应温度和脱水温度而制得。原理分别如下。



1.3 实验方法

将碳酸钾与硼酸按配比称重、加入适量的水加热搅拌溶解, 然后加入反应器内沸腾反应 3 h, 当反应液变粘稠后(含水三硼酸钾)倒入一金属器皿中, 放入干燥箱内于 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 脱水 4 h 即可。所得固体三硼酸钾经粉碎包装待用。

1.4 分析方法

所得固体产物中 B_2O_3 的含量采用在甘露醇存在下的碱量法测定, K_2O 的含量采用火焰光度法测定, 水含量采用差

收稿日期: 2006-04-17, 修订日期: 2006-08-08

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(2004CB71970)和中国科学院过程工程研究所知识创新工程前瞻性项目(062702)资助

作者简介: 张金平, 1976 年生, 中国科学院过程工程研究所在读博士研究生 * 通讯联系人 e-mail: jpzhang@home.ipe.ac.cn

减法确定。

2 结果与讨论

2.1 化学分析结果

将 K_2CO_3 与 H_3BO_3 合成的固体产物进行化学分析, 结果见表 1。

由表可知, 合成物为一水三硼酸钾。

Table 1 Results of chemical analysis of synthetic product

Synthetic methods	Content of $K_2O/\%$	Content of $B_2O_3/\%$	Content of $H_2O/\%$	Mole ratio of $B_2O_3 \& H_2O$ to K_2O	Formula of synthetic product
$K_2CO_3 \& H_3BO_3$	27.86	61.54	10.60	1 : 2.99 : 1.99	$K_2O \cdot 3B_2O_3 \cdot 2H_2O$

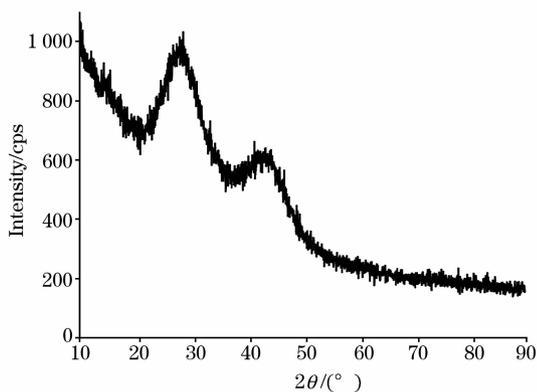


Fig. 1 XRD graph of potassium triborate

2.3 合成产物的红外光谱分析

合成产物的 IR 光谱如图 2 所示。参考有关文献^[3-16], 对图中合成样的特征吸收峰归属如下: $3\ 436\ cm^{-1}$ 附近的强吸收峰为 O—H 的伸缩振动; $1\ 630\ cm^{-1}$ 附近的弱吸收峰归属为 O—H 的弯曲振动; $1\ 384\ cm^{-1}$ 附近的吸收峰归属为三配位硼氧键 $B_{(3)}-O$ 的非对称伸缩振动; $700\ cm^{-1}$ 附近的弱吸收峰为三配位硼氧键 $B_{(3)}-O$ 的面外弯曲振动; $1\ 020\ cm^{-1}$ 附近的吸收峰为四配位硼氧键 $B_{(4)}-O$ 的非对称伸缩振动; $383\ cm^{-1}$ 附近的弱吸收峰为四配位硼氧键 $B_{(4)}-O$ 的弯曲振动。对合成物的红外谱图解析可知, 其结构中含有三配位硼氧键 $B_{(3)}-O$ 和四配位硼氧键 $B_{(4)}-O$ 以及羟基 OH。

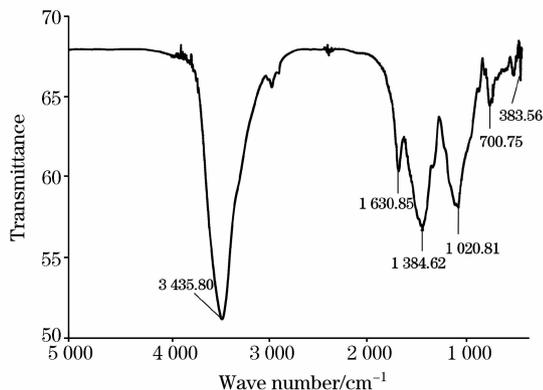


Fig. 2 FTIR spectrum of potassium triborate

2.2 合成产物的 X 射线衍射光谱分析

图 1 是合成固体产物的 X 射线衍射光谱。可以看出, 图中无明显的物相衍射峰出现, 所制备三硼酸钾的衍射谱图存在两个弥散峰, 这说明合成产物的结构为长程无序、短程有序的非晶态结构^[12], 物质形态为无定形态。这从一个方面验证了由 K_2CO_3 与 H_3BO_3 经蒸煮、干燥脱水所合成的物质为无定形态的三硼酸钾。

2.4 合成产物的 Raman 光谱分析

合成产物的 Raman 光谱如图 3 所示。根据有关文献^[13,15,16], 对图中合成样的拉曼吸收峰归属如下: 拉曼位移在 $937\ cm^{-1}$ 的弱吸收为三配位硼氧键 $B_{(3)}-O$ 的对称伸缩振动; $765\ cm^{-1}$ 的强吸收为四配位硼氧键 $B_{(4)}-O$ 的对称伸缩振动; $631\ cm^{-1}$ 的弱吸收为三硼酸根离子的对称脉冲振动; $478\ cm^{-1}$ 的中强吸收为四配位硼氧键 $B_{(4)}-O$ 的弯曲振动。对合成物的拉曼谱图解析可知, 其结构中含有三硼酸根离子, 另外在红外谱图中未检出的 $B_{(3)}-O$ 键和 $B_{(4)}-O$ 键的对称伸缩振动吸收在拉曼谱图中可以检出, 从而可以更可靠地证实合成物结构中三配位硼氧键 $B_{(3)}-O$ 和四配位硼氧键 $B_{(4)}-O$ 的存在。

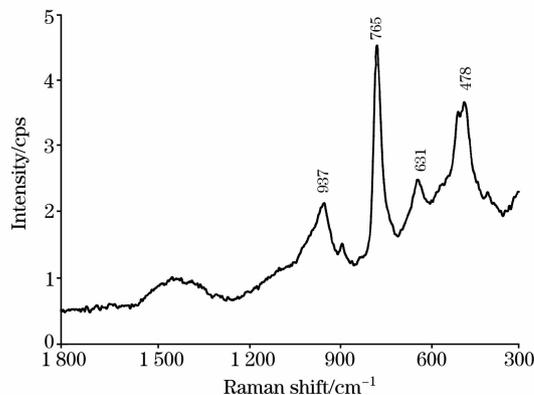


Fig. 3 Raman spectrum of potassium triborate

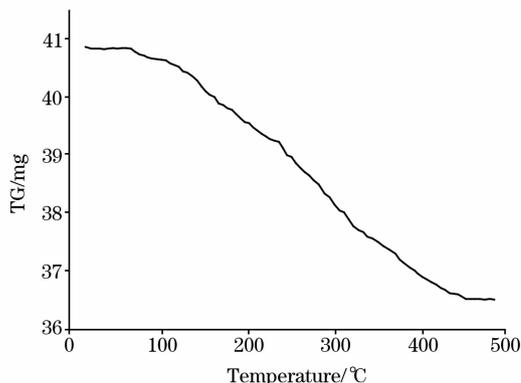


Fig. 4 TG graph of potassium triborate

2.5 合成产物的热重分析

图 4 为合成三硼酸钾的失重(TG)曲线, 可以得出显示总失重率为 10.62%, 与理论值 10.616% 吻合。说明三硼酸钾分子中存在能够失去一分子水的基团。

2.6 合成产物(三硼酸钾)结构的确定

由合成物的 X 射线衍射光谱分析可知合成三硼酸钾的物质形态为无定形态。通过合成样的 FTIR 光谱和 Raman 光谱的解析, 可以确定合成物三硼酸钾中存在三配位硼氧键 $B_{(3)}-O$ (空间构型呈三角形状)和四配位硼氧键 $B_{(4)}-O$ (空间构型呈四面体状)以及羟基 $O-H$, 同时表明其分子中还存在硼氧配阴离子三硼酸根离子, 而由化学分析的结果可知合成三硼酸钾的化学式为 $K[B_3O_4(OH)_2]$ 和 $K[B_3O_5(OH)]H$, 二者中硼氧配阴离子的骨架构型^[17-20] 见图 5。而根据热重分析的结果, 合成三硼酸钾分子中存在能够失去一分子水的基团,

因此, 可以确定三硼酸钾的结构式为 $K[B_3O_4(OH)_2]$, 其分子中硼氧配阴离子(三硼酸根离子)的空间骨架构型如图 5 (a)所示, 可以看出, 其中含有两个三配位的 $B_{(3)}-O$ 结构单元和一个四配位的 $B_{(4)}-O$ 结构单元, 相互之间通过桥氧连接。

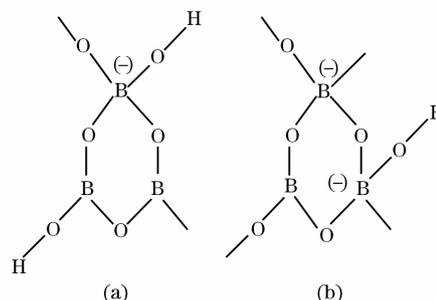


Fig. 5 Skeleton configuration of triborate anion

(a): $[B_3O_4(OH)_2]^{2-}$; (b): $[B_3O_5(OH)_5OH]^{2-}$

参 考 文 献

- [1] Alain R, Legal J, Le Nezet A. Foundry Core of Production Hollow Cast Articles Comprises Mineral Salts Including Potassium Borates. France, Patent, FR2819205-A1, 2002.
- [2] Masenelli-Varlot K, Kasrai M, Bancroft G M, et al. Tribology Letters, 2003, 14(3): 157.
- [3] Boule P, Pantier P, Rommeru C. For the Production of a Gearbox, the Friction Surface is Given A final Tempering in an Oil Bath Dosed with Additives. France, Patent, FR2818572-A1, 2003.
- [4] Bec S, Tonck A, Georges J M, et al. Tribology Transactions, 2003, 46(4): 522.
- [5] Morizur M F, Teyssset O. Lubrication Science, 2006, 4(4): 277.
- [6] Vartanian Paul F. Grease Composition with Improved Extreme Pressure and Anatiwear Properties. USA, Patent, US5246604, 1992.
- [7] Vartanian Paul F. Polyurea-Based Grease with Metal Borate and Anaimony Additives. USA, Patent, US5246605, 1993.
- [8] Leslie, Walter Logan, Root, et al. Low Friction Grease for Constant Velocity Universal Joints, Particularly Plunging Type Joints that is Compatible with Silicone Elastomer Boots. USA, Patent, US6376432, 2002.
- [9] Salentine Christopher G, Valley Mill. Trihydrated Potassium Triborate and Process for Reacting Twoborates in the Solid State. USA, Patent, US4640827, 1987.
- [10] Salentine Christopher G. Inorg. Chem., 1987, 26: 128.
- [11] FEN Zi-yan, ZHONG Chong-xiang(封紫燕, 钟崇相). Chinese Shengyang Chemical Engineering(沈阳化工), 1993, 3: 14.
- [12] LIU Yue-hui, LIU Ping-an(刘粤惠, 刘平安). Principle and Application of X-Ray Diffraction Analysis(X 射线衍射分析原理与应用). Beijing: Press of Chemical Engineering(北京: 化学工业出版社), 2003. 189.
- [13] Li Jun, Xia Shuping, Gao Shiyang. Spectrochimica Acta, A, 1995, 51(4): 519.
- [14] LIU Zhi-hong, GAO Shi-yang, XIA Shu-ping(刘志宏, 高世扬, 夏树屏). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(2): 291.
- [15] LI Xiao-ping, GAO Shi-yang, LIU Zhi-hong, et al(李小平, 高世扬, 刘志宏). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(1): 48.
- [16] ZHENG Wen-jie, LIU Zhi-hong, CHEN Xing-guo(郑文捷, 刘志宏, 陈兴国). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(4): 705.
- [17] Gert Heller. A Survey of Structural Types of Borates and Polyborates. Berlin: Free University Press, 1988: 44.
- [18] Randall R E, Youngman R E, Zwanziger J W. J. Phys. Chem., 1996, 100: 16720.
- [19] Youngman R E, Zwanziger J W. J. Am. Chem. Soc., 1995, 117: 1397.
- [20] Scott Kroeker, Jonathan F S. Inorg. Chem., 2001, 40: 6239.

Synthesis, Characterization and Study on Vibration Spectra of Potassium Triborate

ZHANG Jin-ping, SUN Yong, YANG Gang, LI Zuo-hu*

Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China

Abstract Potassium triborate was synthesized with potassium carbonate and boric acid by controlling suitable feed mixture ratio, reaction temperature and dehydration temperature in the self-designed boiling reactor. According to chemical analysis, the formula of the synthetics was monohydrate potassium triborate ($\text{KB}_3\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$). It's structure was characterized by XRD, FTIR, Raman and TG, and it was found by XRD analysis that the synthetics was amorphous solid. FTIR and Raman spectroscopy analysis show that three coordination $\text{B}_{(3)}$ -O bond, four coordination $\text{B}_{(4)}$ -O bond, and hydroxy and triborate anions existed in the formula of the synthetics. Thermogravimetric (TG) analysis show that the groups which can lose mono-water existed in the formula of the synthetics, and structural formula of the synthetics was deduced as $\text{K}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_2]$. Vibration spectra of the synthetics were studied, including FTIR and Raman spectroscopy. Vibration absorption peaks of some main groups of the synthetics were investigated, including three coordination $\text{B}_{(3)}$ -O bond and four coordination $\text{B}_{(4)}$ -O bond that are the main existing forms of boron atoms in the synthetics as well as other groups, and each vibration absorption peak was assigned.

Keywords Potassium triborate; Synthesis; Characterization; Vibration spectra

(Received Apr. 17, 2006; accepted Aug. 8, 2006)

* Corresponding author

首届沈阳国际微流控学学术论坛(SICOM I)第一轮会议通知

首届沈阳国际微流控学学术论坛(The First Shenyang International Colloquium on Microfluidics)将于 2007 年 10 月 21~24 日在沈阳举行。本届会议由沈阳市政府、国家自然科学基金委员会主办,东北大学承办。方肇伦院士担任会议主席。

会议主要议题包括:微流控和纳流控操控技术和理论模型、微流控和纳流控元件和装置加工方法和技术、微流控芯片新材料及材料改性方法和技术、微流控系统的进样与试样处理和分离、微流控检测系统的微型化与集成化以及微流控系统在化学、生物学和医学中的应用。会议同时举办相关设备和产品的展览会。

会议将邀请微流控学领域 14 位世界顶尖或知名学者作大会报告。此次会议旨在为全世界,尤其是亚洲和发展中国家从事微流控学基础、应用和开发研究的学者提供多学科交叉的、可实现广泛和深入学术交流的平台,促进微流控学的发展。我们竭诚欢迎从事微流控学及相关领域研究的专家、学者以及从事微流控学领域内产品研发的公司代表参加首届沈阳国际微流控学学术论坛。

详细信息请浏览 www.sicom.org.cn

联系方式:东北大学分析科学研究中心 332 信箱秘书处;邮政编码:110004;

电话:024-83687659;传真:024-83676698;电子邮件:sicom@mail.neu.edu.cn

首届沈阳国际微流控学学术论坛组委会