

$\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合干凝胶的制备及其红外光谱研究

李胜春^{1,2}, 李波¹, 漆小波¹, 韦建军²

(1. 中国工程物理研究院 激光聚变研究中心, 绵阳 621900; 2. 四川大学 原子与分子物理研究所, 成都 610065)

摘要: 以甲醇锂和金属醇盐为原料, 利用溶胶-凝胶法制备了 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 三元复合干凝胶. 采用 FTIR 以及 XRD 对干凝胶结构随 Al_2O_3 含量和温度的变化进行了表征. 结果表明: 在干凝胶中随着 Al_2O_3 含量的增加, 四配位态 B 原子的相对含量在降低, 处于非对称态的三配位 B 原子的相对含量在增加, 处于对称态的三配位 B 原子相对含量在降低, 三配位态 B 原子总的相对含量在增加. 含 10mol% Al_2O_3 的干凝胶经过 550℃ 热处理 1h, 其结构由非晶态转变为晶态, 主晶相是 $\text{Li}_2\text{AlB}_5\text{O}_{10}$.

关键词: 溶胶-凝胶法; 复合凝胶; 制备; 红外光谱

中图分类号: TB321

文献标识码: A

Preparation and IR Characterization of $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ Composite Xerogel

LI Sheng-Chun^{1,2}, LI Bo¹, QI Xiao-Bo¹, WEI Jian-Jun²

(1. Research Center of Laser Fusion, CAEP, Mianyang 621900, China; 2. Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ composite xerogels were successfully prepared from lithium methoxide, tri-nbutylborate and aluminum tri-sec-butoxide dissolved in methanol and tetrahydrofuran by Sol-Gel method. The structure changes of xerogels upon increasing the Al_2O_3 content and thermal treatment temperatures from 150℃ to 550℃ were characterized by FTIR and XRD. The results indicate that the relative content of BO_4 units shows a continuous decrease with increasing Al_2O_3 contents. Consequently, the concentration of asymmetric BO_3 units increase. The relative content of symmetric BO_3 units decrease. Total relative content of BO_3 units increase with the Al_2O_3 content increasing. The structure of the xerogel containing 10 mol% Al_2O_3 after heat-treatment at 550℃ for 1h transforms from glassy to crystalline. The main crystalline is $\text{Li}_2\text{AlB}_5\text{O}_{10}$.

Key words: Sol-Gel method; composite gel; preparation; IR

硼酸盐玻璃在快离子导电、光学以及辐射防护等领域有着重要的应用, 引起研究者的极大兴趣^[1-3]. 除此之外, 硼酸盐玻璃微球在诸多领域有着广泛的应用, 例如微电子学、生物技术和药剂学等方面. 与以 SiO_2 为主要成分的气凝胶相比, 以 B_2O_3 为主要成分的气凝胶具有低的原子序数, 是制备激光惯性约束聚变用靶的重要材料. 然而, 利用溶胶-凝胶法制备硼酸盐玻璃的报道很少, 已有的报道也主要集中在二元硼酸盐体系, 例如碱硼酸盐^[4-6]、铅硼酸盐^[7]以及铝硼酸盐^[8]等.

溶胶-凝胶法涉及两个反应: 即金属醇盐水解和缩聚, 可以制备高度均匀的玻璃, 而传统的熔融法难以实现这点. 和硅的金属醇盐不同, 硼和铝的金属醇盐在配位数上是不饱和的, 例如硼酸三正丁酯 ($\text{B}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$) 和仲丁醇铝 ($\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$), 能够采取多种配位形式, 这就造成硼和铝的金属醇盐容易水解, 而且水解很容易生成氧化物或者水合物沉淀. 随之而来, 利用溶胶-凝胶法制备非硅玻璃出现困难. 本文报道了 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 三元复合凝胶的制备, 并借助于干凝胶的红外光谱以及 X 射线衍射谱研究

收稿日期: 2009-08-11, 收到修改稿日期: 2009-10-18

基金项目: 国防科技重点实验室基金(91400C680603090C68)

作者简介: 李胜春(1983-), 男, 硕士研究生. E-mail: shengchunli110@yahoo.cn

了干凝胶结构随氧化铝含量增加时的变化规律.

1 实验部分

1.1 Li₂O-B₂O₃-Al₂O₃ 复合凝胶的制备

Al(OC₄H₉)₃ 自身的配位态比较复杂,配位数可以为 4、5、6^[9],其水解产物主要是勃姆石多晶结构 (AlO(OH))^[10]. B(OC₄H₉)₃ 的水解产物是硼酸,其和勃母石在醇中的溶解度差别较大,因此采用分开水解的方法制备两种醇盐的溶胶前驱体,然后混合制备凝胶.

在搅拌状态下让 2.422g LiOCH₃ 溶解在 30mL CH₃OH 里,搅拌 0.5h 待形成均匀溶液后,加入 30mL 稀释剂 C₄H₈O,然后依次加入 1.6mLH₂O 和 40mL B(OC₄H₉)₃. 由于 B(OC₄H₉)₃ 水解速率很快,B(OC₄H₉)₃ 以滴加方式加入(20mL/h),反应在室温条件下进行 2h,再加入 20mLC₄H₈O,获得透明的 B₂O₃ 溶胶.

在搅拌状态下让 2.5mL Al(OC₄H₉)₃ 溶解在 17.5mLCH₃OH 里,搅拌 0.5h 后加入 0.36mLH₂O,反应在 60℃ 条件下进行 1h,溶液一直处于乳白色混浊状态,然后加入 1.0mL 乙酸,溶液逐渐变的澄清,反应进行 1h,获得稳定的 Al₂O₃ 溶胶前驱体,然后把两种溶胶前驱体混合,在 60℃ 条件下放置在恒温鼓风干燥箱中,约 2d 可以获得块状凝胶. 理论上凝胶中 Al₂O₃ 含量为 5mol%. 在 n(LiOCH₃):n(B(OC₄H₉)₃)=3:7 下,利用同样的方法制备其它的三元复合凝胶,氧化铝的含量如表 1 所示,凝胶组分的化学式为 (30-x/2) Li₂O · (70-x/2) B₂O₃ · xAl₂O₃. 当 x 的值大于 15 时,三元复合凝胶不能再形成,溶胶放置 2d 后变成粘稠的液体.

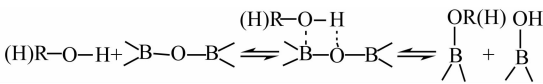
1.2 测试方法

在室温条件下,波数范围固定在 450 ~ 2000cm⁻¹,背景扣除 2 次,精度控制在 2cm⁻¹,在 PerkinElmer 型红外光谱测量仪上利用 KBr 压片法对干凝胶的特征吸收峰进行分析. 利用 CuKα 射线在 X'Pert-PRO 型 X 射线衍射仪上观察样品的衍射谱,扫描角度范围为 5.02° ~ 89.98°,利用 JCPDS 卡片辨认物相.

2 Li₂O-B₂O₃-Al₂O₃ 复合干凝胶制备过程分析

以 B(OC₄H₉)₃ 为前驱物,以 LiOCH₃ 为配位体制备 Li₂O-B₂O₃ 溶胶前驱体主要涉及 3 个反应: 1) B 原子四配位的形成; 2) B(OC₄H₉)₃ 的水解; 3) B—O 六元环的形成,环内含有 2 个 3 配位的 B 原子和 1 个 4 配位的 B 原子.

B 原子 4 配位的形成反应较 B(OC₄H₉)₃ 的水解进行的快,原因是 B 原子是缺电子元素,采用的是 sp² 杂化形式, LiOCH₃ 与 H₂O 相比亲核性更强,所以当 B(OC₄H₉)₃ 遇到上述两种试剂时,首先会采取 4 配位,这就要求 LiOCH₃ 与 B(OC₄H₉)₃ 的摩尔比一定要小于 1,否则当与 Al₂O₃ 溶胶前驱体混合后不能获得 Li₂O-B₂O₃-Al₂O₃ 三元复合凝胶,因为 B 原子采取四配位以后,其采取的轨道杂化形式变为 sp³,B 原子又没有低能量的 d 轨道,此时 B 原子不再具有亲电子性,因此连接在 B 原子上的丁氧基团不再容易发生水解,在 Al₂O₃ 溶胶前驱体中铝的浓度低,铝原子上羟基的摩尔数远小于硼原子上的丁氧基摩尔数,又由于 C₄H₉—O—C₄H₉ 形式的缩聚反应被禁止,因此不可能获得凝胶. 在 LiOCH₃ 与 B(OC₄H₉)₃ 的摩尔比固定以后, H₂O 的添加量对实验结果有着重要的影响,因为 B(OC₄H₉)₃ 很容易水解, H₂O 的加入量大于 1.6mL 会很快导致沉淀的产生. 另外 H₂O 和 B(OC₄H₉)₃ 的添加顺序也对实验结果有着重要的影响,如果 H₂O 在 B(OC₄H₉)₃ 后面添加,则会因为在某一区域 H₂O 的浓度过高会导致沉淀的产生. 因为处于 3 配位态的 B 原子是路易斯酸,很容易发生分解反应:



这就要求溶剂 CH₃OH 的加入量要合适, 30 ~ 40mL 为宜,过多的加入会阻止三维凝胶网络的形成.

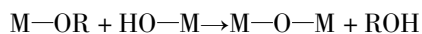
以 Al(OC₄H₉)₃ 为前驱物,制备 Al₂O₃ 溶胶前驱体过程中主要涉及 Al(OC₄H₉)₃ 的水解,Al(OC₄H₉)₃ 的水解产物主要是勃姆石多晶结构,其在醇中的溶解度很低,因此要获得稳定澄清的 Al₂O₃ 溶胶,需要加入配位体 CH₃COOH, CH₃COOH 可以与勃姆石形

表 1 制备氧化铝溶胶的原料及氧化铝在凝胶中的理论含量
Table 1 Theoretical contents of alumina in the gels and initial materials for the preparation of alumina sol

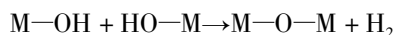
Al(OC ₄ H ₉) ₃ /mL	2.50	3.75	5.00	6.25	7.50
CH ₃ OH/mL	17.50	26.25	35.00	43.75	52.50
CH ₃ COOH/mL	1.00	1.50	2.00	2.50	3.00
H ₂ O/mL	0.36	0.54	0.72	0.90	1.08
Theoretical percentage of alumina/mol%	5.00	7.50	10.00	12.50	15.00

成溶解性好的配位化合物,另外温度对 $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 在溶剂中的溶解度有着重要的影响. 经过工艺优化获得制备氧化铝溶胶前驱体的最佳试剂及工艺参数为: $V(\text{CH}_3\text{OH}) : V(\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3) = 7 : 1$; $V(\text{CH}_3\text{COOH}) : V(\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3) = 2 : 5$; 水解温度为 60°C .

当两种溶胶前驱体混合后,发生的缩聚反应主要有:



(Dealcoholization reaction)



(Dehydration reaction)

其中 R 为烷丁氧基或者异丁氧基, M 为 B 或 Al 原子.

3 结果与讨论

图 1(a)和(b)显示了不同 Al_2O_3 含量的三元复合干凝胶的红外光谱. 所有红外光谱在 1640cm^{-1} 处都存在透射峰,它是由包裹在干凝胶里的 H_2O 中的羟基($-\text{OH}$)弯曲振动产生的^[11-12]. 在 $x=0$ 的情况下, 1353 和 1030cm^{-1} 处透射峰分别是由 BO_3 和 BO_4 基团中的 B—O 键的对称伸缩振动产生的^[13-15].

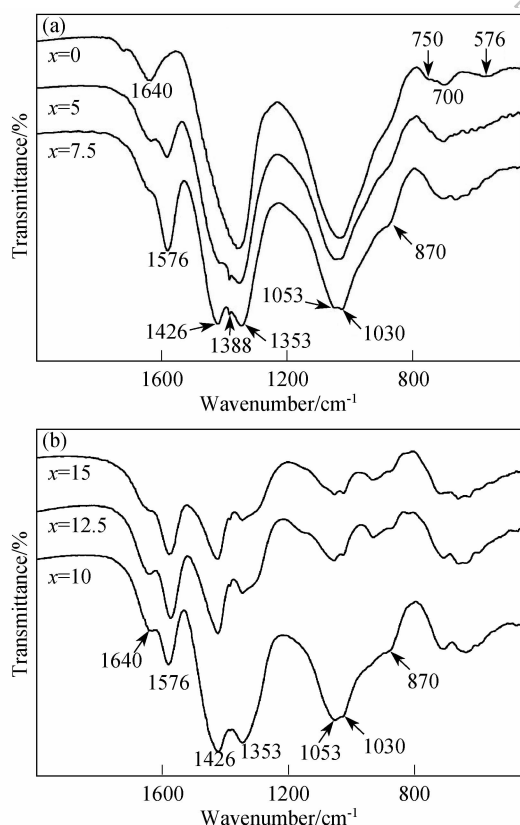


图 1 不同氧化铝含量 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 干凝胶的红外光谱图
Fig. 1 IR spectra of $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ xerogels with different Al_2O_3 contents

870cm^{-1} 处的肩峰是由硼氧六元环之间的 B—O 键的伸缩振动产生的^[16]. 750 和 700cm^{-1} 处的透射峰是由 B—O—B 键的弯曲振动产生的^[11,17]. 576cm^{-1} 处的透射峰是由 B—O 键的摇摆振动产生的^[16].

由于 Al_2O_3 的引入,在干凝胶的红外光谱图中出现明显的变化:

1) 在 1576cm^{-1} 处出现了新的透射峰,它是由 C—H 键的弯曲振动产生的^[18],干凝胶中存在 C—H 键是在制备 Al_2O_3 溶胶时加入了亚化学计量的水造成的 ($n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3) = 2 : 1$).

2) 在 $1000 \sim 1500\text{cm}^{-1}$ 范围内,透射峰由 2 个变成 4 个,在 1426 和 1053cm^{-1} 处出现了新的透射峰,这是由于 Al_2O_3 的引入破坏了 B 原子的对称结构, B 原子周围出现非桥氧,这样在 BO_3 和 BO_4 基团中由于 B—O 键的伸缩振动就会分别展示出两个透射峰,它们分别对应于对称和非对称伸缩振动^[19-20].

3) 由 BO_4 基团中 B—O 键伸缩振动产生的透射峰 (1053 和 1030cm^{-1}) 的相对强度随着 Al_2O_3 含量增加而逐渐降低,这就会导致 BO_3 基团中桥氧的相对百分含量降低,在 BO_3 基团中非桥氧的相对百分含量增加,但总体上 BO_3 基团的相对含量是增加的. 反映在红外光谱图上为 1353cm^{-1} 处透射峰的强度较 1426cm^{-1} 处透射峰的强度会逐渐降低,因为 $=\text{B}-\text{O}-\text{B}=$ 键在动力学上是不稳定的,在干凝胶中 B 原子之间的连接方式是 $=\text{B}-\text{O}-\text{B}=$,在动力学上 $=\text{B}-\text{O}-\text{B}=$ 是稳定的,很难发生分解反应. BO_4 基团相对量的减少是因为 $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 和 $\text{B}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 一样配位数都是不饱和的,当遇到亲核试剂 LiOCH_3 时, Al 原子会采取 AlO_4 形式,这就导致与 B 原子结合的 LiOCH_3 的量会减少,最后的结果就是 BO_4 的相对量会降低,反映在红外光谱图上就是 1053 和 1030cm^{-1} 处透射峰的相对强度会随着 Al_2O_3 含量的增加逐渐降低.

4) 在 $450 \sim 800\text{cm}^{-1}$ 范围内出现许多新的低强度的透射峰,它们是 AlO_4 基团中 Al—O 键的伸缩振动产生的^[14-15,21].

$\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-10\text{mol}\% \text{Al}_2\text{O}_3$ 的干凝胶在空气氛围中分别在 250 、 350 和 450°C 下各处理 1h ,经过热处理的干凝胶的红外光谱如图 2 所示. 由图可知, 1640 和 1576cm^{-1} 处透射峰的强度随着热处理温度的升高而逐渐降低,这是仲丁醇铝进一步水解的结果. 1426 和 1353cm^{-1} 处的透射峰随着热处理温度的升高而逐渐合并成一个很宽的透射峰. 随着热处理温度的升高 1053 和 1030cm^{-1} 处的透射峰逐渐变宽,相对强度逐渐降低. 在 $450 \sim 800\text{cm}^{-1}$ 之间的透射峰随着热处理温度的升高逐渐降低直至消失,仅仅在 700cm^{-1} 处还存在透射峰. 经过 550°C 热处理的干凝胶的红外光

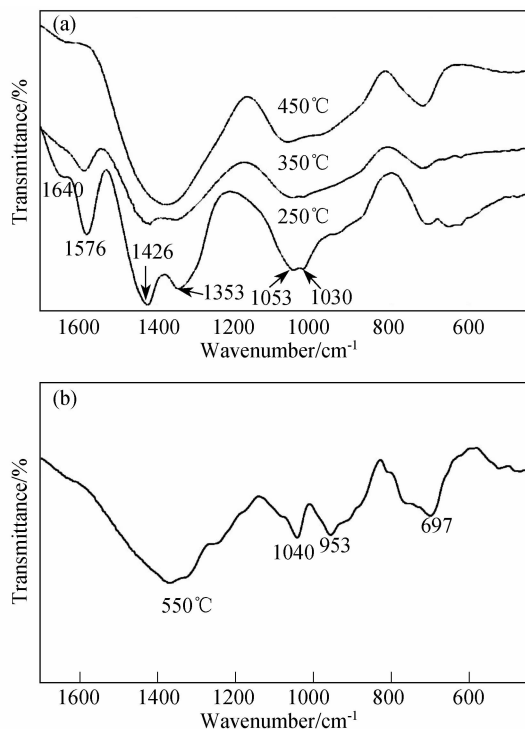


图2 经过不同温度热处理 Li₂O-B₂O₃-10mol% Al₂O₃ 干凝胶的红外光谱图

Fig. 2 IR spectra of Li₂O-B₂O₃-10mol% Al₂O₃ xerogel after heat treatment at different temperatures for 1h

谱如图2(b)所示,比较图2(a)和(b)可知,经过550℃热处理的干凝胶其结构已经发生了本质的变化,干凝胶内各种基团(BO₃,BO₄,AlO₄)重新排列组成了一种新的物质.这一点可以从经过不同温度热处理的干凝胶的XRD图谱上得到进一步证实.

由图3可知,经过550℃热处理1h后干凝胶从非晶态转变为晶态,主晶相为Li₂AlB₅O₁₀,此主晶相属于单斜晶系,p2₁/c空间群,晶胞参数为 $a = 0.7040\text{nm}$, $b = 1.4940\text{nm}$, $c = 0.7043\text{nm}$, $\beta = 90.702^\circ$,在Li₂AlB₅O₁₀晶体中B—O环是平面结构,说明此种晶体是一种重要的双折射材料.

3 结论

以LiOCH₃、B(OC₄H₉)₃和Al(OC₄H₉)₃为原料,利用溶胶-凝胶法制备了Li₂O-B₂O₃-Al₂O₃三元复合凝胶,当Al₂O₃含量超过15mol%时,凝胶不再形成.在三元复合干凝胶中,随着Al₂O₃含量的增加,BO₄/BO₃值在降低,即处于四配位态B原子的相对含量在下降,而处于三配位态B原子的相对含量在增加,三配位态B原子相对含量增加主要是非对称三配位态B原子相对含量增加的结果,处于对称态三配位B原子的相对含量反而随着Al₂O₃含量的增加而降低.含10mol% Al₂O₃的干凝胶经过550℃热

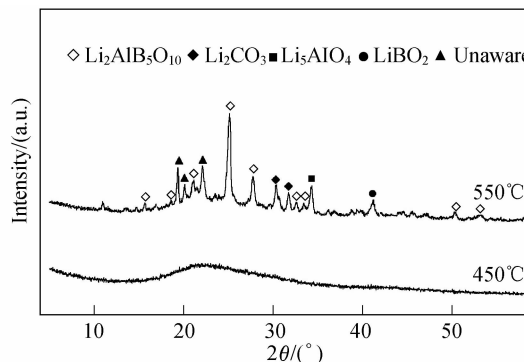


图3 经过不同温度热处理的 Li₂O-B₂O₃-10mol% Al₂O₃ 干凝胶的XRD图谱

Fig. 3 XRD patterns of Li₂O-B₂O₃-10mol% Al₂O₃ xerogel after heat treatment at different temperatures for 1h

处理1h后,其结构由非晶态转变为晶态,主晶相是Li₂AlB₅O₁₀.

参考文献:

- [1] Sigaev V N, Lopatina E V, Sarkisov P D, et al. Grain-oriented surface crystallization of lanthanum borosilicate and lanthanum borogermanate glasses. *Mater. Sci. Eng. B*, 1997, **48**(3):254-260.
- [2] Tuller H L, Button D P, Uhlmann D R, et al. Fast ion transport in oxide glasses. *J. Non-cryst. Solids*, 1980, **40**(1/2/3):93-118.
- [3] Donald I W, Metcalfe B L, Bradley D J, et al. The preparation and properties of some lithium borate based glasses. *J. Mater. Sci.*, 1994, **29**(24):6379-6396.
- [4] Weinberg M C, Neilson G F, Smith G L, et al. The preparation and characterization of a lithium borate glass prepared by the gel technique. *J. Mater. Sci.*, 1985, **20**(4):1501-1508.
- [5] Yamashita H, Yoko T, Sakka S. Preparation of Li₂B₄O₇ films with preferential orientation by sol-gel method. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74**(7):1668-1674.
- [6] Lopez T, Haro-Poniatowski H, Bosch P, et al. Spectroscopic characterization of lithium doped borate glasses. *J. Sol-Gel. Sci. Technol.*, 1994, **2**(1/2/3):891-894.
- [7] Spierings G A C M, Van-Hal H A M, Keur W C. Sol-Gel lead borate glass films for low-temperature bonding. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1995, **14**(6):431-432.
- [8] Dumeignil F, Guelton M, Rigole M, et al. Synthesis of high surface area boron-alumina mixed oxides characterization by ¹¹B- and ²⁷Al-NMR. *J. Colloids. Surf. A*, 1999, **158**(1/2):75-81.
- [9] Karabulut M, Metwalli E, Brow R K. Structure and properties of lanthanum-aluminum-phosphate glasses. *J. Non-cryst. Solids*, 2001, **283**(1/2/3):211-219.
- [10] 高庆福, 张长瑞, 冯坚, 等(GAO Qing-Fu, et al). 低密度、块状氧化铝气凝胶制备. *无机化学学报* (Chinese Journal of Inorganic Chemistry), 2008, **24**(9):1456-1460.
- [11] Bensigu M, Yilmaz E, Farzad H, et al. Borate, lithium borate, and borophosphate powders by sol-gel precipitation. *J. Sol-Gel. Sci. Technol.*, 2008, **45**(3):237-243.
- [12] Lopez T, Bosch P, Asomoza M, et al. Spectroscopic study of borate

- and lithium-doped borate glass prepared by the sol-gel process. *J. Mater. Synth. Proc.*, 1994, **2**(2): 99-107.
- [13] Almeida A F L, Thomazini D, Vasconcelos I F, *et al.* Structural studies of lithium triborate ($\text{LBO-LiB}_3\text{O}_5$) in borophosphate glass-ceramics. *Int. J. Inor. Mater.*, 2001, **3**(7):829-838.
- [14] Bengisu M, Brow R K, Yilmaz E, *et al.* Aluminoborate and aluminoborosilicate glasses with high chemical durability and the effect of P_2O_5 additions on the properties. *J. Non-cryst. Solids*, 2006, **352**(32-35):3668-3676.
- [15] Chrysikos G D, Bitsis M S, Kapoutsis J A, *et al.* Vibrational investigation of lithium metaborate-meta aluminate glasses and crystals. *J. Non-cryst. Solids*, 1997, **217**(2/3): 278-290.
- [16] Brinker C J, Scherer G W. Sol-Gel Science. New York: Academic Press, 1990: 78-90.
- [17] Pernice P, Esposito S, Aronne A, *et al.* Structure and crystallization behavior of glasses in the $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ system. *J. Non-cryst. Solids*, 1999, **258**(1): 1-10.
- [18] Yang Sihai, Li Guobao, Ju Jing, *et al.* An aluminoborate cluster $[\text{AlB}_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_{12}]$: synthesis and structure of $[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}][\text{AlB}_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_{12}]$. *Inorganica Chimica Acta*, 2008, **361**(8): 2413-2424.
- [19] Liu Jun, Xia Shuping, Gao Shiyang. FT-IR and Raman spectroscopic study of hydrated borates. *Spectrochimica Acta*, 1995, **51**(4):519-532.
- [20] Doweidar H, Moustafa Y M, Abd El-Maksoud S, *et al.* Properties of $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses. *Materials Science and Engineering A*, 2001, **301**(2):207-212.
- [21] Egorov A A, Semin M A. High-porosity cellular materials based on alkali aluminoborosilicate glass. *Glass and Ceramics*, 2007, **64**(5/6):190-192.