

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C01B 9/08

H01S 3/16

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01128286. X

[43]公开日 2002 年 4 月 3 日

[11]公开号 CN 1342598A

[22]申请日 2001.10.12 [21]申请号 01128286. X
[71]申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号
[72]发明人 石春山 华瑞年 谢德民
贾志宏 叶泽人

[74]专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 曹桂珍

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 低氧含量钙钛矿型复合氟化物的合成方法

[57]摘要

本发明属于低氧含量钙钛矿型复合氟化物的溶剂热合成方法。选择的原料配比:KF: MF₂ = 1 ~ 3: 1, M 代表 Mg 或 Zn, 反应温度: 150 ~ 180°C, 反应时间: 1 ~ 7 天, 充填度: 60 ~ 85%; 选择的溶剂 为乙醇、乙二醇、正丁醇、吡啶、苯酚、乙二胺及四氢呋喃。本发明提供的方法与高温固相反应法及中温水热法比较, 合成温度低, 产物含氧量低, 实验操作简便。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

权 力 要 求 书

1. 一种低氧含量钙钛矿型复合氟化物的合成方法, 其特征在于选择 KF , MgF_2 和 ZnF_2 为原料, 其配比为 $\text{KF} : \text{MgF}_2 = 1 \sim 2 : 1$, $\text{KF} : \text{ZnF}_2 = 1 \sim 3 : 1$, 选择乙醇、乙二醇、正丁醇、吡啶、苯酚、乙二胺或四氢呋喃为溶剂, 按 60~85% 充填度封闭于聚四氟乙烯为衬里的不锈钢反应釜中, 于烘箱中 150~180℃ 加热 1~7 天, 冷却后产物为白色粉末。

说明书

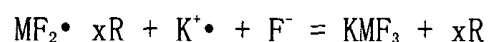
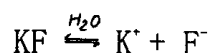
低氧含量钙钛矿型复合氟化物的合成方法

技术领域:本发明属于低氧含量钙钛矿型复合氟化物的溶剂热合成方法。

背景技术:立方钙钛矿型氟化镁钾(化学表达式 KMgF_3)和氟化锌钾(化学表达式 KZnF_3)是一类近于理想的激光基质,但氧含量严重影响材料功能特性。因此,降低晶体氧含量,其原料 KMgF_3 和 KZnF_3 多晶的无氧制备十分重要。合成 KMgF_3 和 KZnF_3 多晶,历来均采用高温固相反应方法。Feng 等 1996 年在化学通讯(Chem. Commun., 1641-1642 页)上报道了 KMgF_3 的中温水热法合成法。Shi 等 2000 年在化学快报(Chemistry Letters, 1106-1107 页)上报道了 KZnF_3 的中温水热法合成法。但这些方法都存在不足之处,前者条件苛刻,污染环境,产物氧含量高;后者实验操作复杂。

发明内容:本发明的目的是提供一种低氧含量钙钛矿型复合氟化物的溶剂热合成方法。该方法利用 KF 在水中解离特性以及 MgF_2 和 ZnF_2 在选择溶剂中形成溶剂配合物的特性,实现低氧甚至无氧合成。即获取无氧 KMgF_3 和 KZnF_3 多晶。

反应历程如下:



其中 M 代表 Mg 或 Zn, R 代表溶剂:乙醇、乙二醇、正丁醇、吡啶、苯酚、乙二胺或四氢呋喃, $x=2-6$ 。

本发明选择 KF, MgF_2 和 ZnF_2 为原料, 其配比为 $\text{KF}:\text{MgF}_2 = 1\sim 2:1$, $\text{KF}:\text{ZnF}_2 = 1\sim 3:1$, 选择乙醇、乙二醇、正丁醇、吡啶、苯酚、乙二胺或四氢呋喃为溶剂, 按 60~85% 充填度封闭于聚四氟乙烯为衬里的不锈钢反应釜中, 于烘箱中 150~180℃ 加热 1~7 天, 冷却后产物为白色粉末, X 射线粉末衍射鉴定结构。未检测出产物中有键合氧存在。

本发明特点是合成温度低、产物相纯, 实验操作比高温固相法及水热法简便。

具体实施方式如下:

实施例 1

原料用无水 KF (A. R.), MgF_2 (A. R.), 以 1.0KF:1.0 MgF_2 摩尔比混料: 称取 0.291g KF 和 0.312g MgF_2 , 玛瑙乳钵中研混, 装到聚四氟乙烯衬里的 20ml 不锈钢釜中。充填溶剂乙二醇至 85% 充填度, 封闭, 置于烘箱 150℃ 反应 7 天, 冷却至室温取出。产物用无水乙醇和去离子水洗涤, 空气中室温干燥。产物为白色粉末。样品经 X 射线粉末衍射鉴定证明为纯立方钙钛矿结构 KMgF_3 晶体。

实施例 2

原料用无水 KF (A. R.), MgF_2 (A. R.), 以 1.0KF:1.0 MgF_2 摩尔比混料: 称取 0.291g KF 和 0.312g MgF_2 , 玛瑙乳钵中研混, 装到聚四氟乙烯衬里的 20ml 不锈钢釜中。充填溶剂乙二醇至 70% 充填度, 封闭, 置于烘箱 180°C 反应 4 天, 冷却至室温取出。产物用无水乙醇和去离子水洗涤, 空气中室温干燥。产物为白色粉末。样品经 X 射线粉末衍射鉴定证明为纯立方钙钛矿结构 $KMgF_3$ 晶体。

实施例 3

原料用无水 KF (A. R.), MgF_2 (A. R.), 以 1.0KF:1.0 MgF_2 摩尔比混料: 称取 0.291g KF 和 0.312g MgF_2 , 玛瑙乳钵中研混, 装到聚四氟乙烯衬里的 20ml 不锈钢釜中。充填溶剂吡啶至 60% 充填度, 封闭, 置于烘箱 180°C 反应 7 天, 冷却至室温取出。产物用无水乙醇和去离子水洗涤, 空气中室温干燥。产物为白色粉末。样品经 X 射线粉末衍射鉴定证明为纯立方钙钛矿结构 $KMgF_3$ 晶体。

实施例 4

原料用无水 KF (A. R.), MgF_2 (A. R.), 以 2.0KF:1.0 MgF_2 摩尔比混料: 称取 0.581g KF 和 0.312g MgF_2 , 玛瑙乳钵中研混, 装到聚四氟乙烯衬里的 20ml 不锈钢釜中。充填溶剂乙二醇至 70% 充填度, 封闭, 置于烘箱 180°C 反应 7 天, 冷却至室温取出。产物用无水乙醇和去离子水洗涤, 空气中室温干燥。产物为白色粉末。样品经 X 射线粉末衍射鉴定证明为纯立方钙钛矿结构 $KMgF_3$ 晶体。

实施例 5

原料用无水 KF(A. R.), ZnF_2 (A. R.), 以 1.0KF:1.0 ZnF_2 摩尔比混料: 称取 0.291g KF 和 0.518g ZnF_2 , 玛瑙乳钵中研混, 装到聚四氟乙烯衬里的 20ml 不锈钢釜中。充填溶剂无水乙醇至 60% 充填度, 封闭, 置于烘箱 180℃ 反应 7 天, 冷却至室温取出。产物用去离子水洗涤后, 空气中室温干燥。产物为白色粉末。样品经 X 射线粉末衍射鉴定证明为纯立方钙钛矿结构 $KZnF_3$ 晶体。

实施例 6

原料用无水 KF(A. R.), ZnF_2 (A. R.), 以 2.0KF:1.0 ZnF_2 摩尔比混料: 称取 0.581g KF 和 0.518g ZnF_2 , 玛瑙乳钵中研混, 装到聚四氟乙烯衬里的 20ml 不锈钢釜中。充填溶剂无水乙醇至 65% 充填度, 封闭, 置于烘箱 150℃ 反应 3 天, 冷却至室温取出。产物用去离子水洗涤后, 空气中室温干燥。产物为白色粉末。样品经 X 射线粉末衍射鉴定证明为纯立方钙钛矿结构 $KZnF_3$ 晶体。

实施例 7

原料用无水 KF(A. R.), ZnF_2 (A. R.), 以 2.0KF:1.0 ZnF_2 摩尔比混料: 称取 0.581g KF 和 0.518g ZnF_2 , 玛瑙乳钵中研混, 装到聚四氟乙烯衬里的 20ml 不锈钢釜中。充填溶剂无水乙醇至 60% 充填度, 封闭, 置于烘箱 180℃ 反应 1 天, 冷却至室温取出。产物用去离子水洗涤后, 空气中室温干燥。产物为白色粉末。样品经 X 射线粉末衍射鉴定证明为纯立方钙钛矿结构 $KZnF_3$ 晶体。

实施例 8

原料用无水 KF(A. R.), ZnF_2 (A. R.), 以 2.0KF:1.0 ZnF_2 摩尔比混料: 称取 0.581g KF 和 0.518g ZnF_2 , 玛瑙乳钵中研混, 装到聚四氟乙烯衬里的 20ml 不锈钢釜中。充填溶剂无水乙醇至 60% 充填度, 封闭, 置于烘箱 180°C 反应 2 天, 冷却至室温取出。产物用去离子水洗涤后, 空气中室温干燥。产物为白色粉末。样品经 X 射线粉末衍射鉴定证明为纯立方钙钛矿结构 $KZnF_3$ 晶体。

实施例 9

原料用无水 KF(A. R.), ZnF_2 (A. R.), 以 3.0KF:1.0 ZnF_2 摩尔比混料: 称取 0.872g KF 和 0.518g ZnF_2 , 玛瑙乳钵中研混, 装到聚四氟乙烯衬里的 20ml 不锈钢釜中。充填溶剂无水乙醇至 60% 充填度, 封闭, 置于烘箱 180°C 反应 7 天, 冷却至室温取出。产物用去离子水洗涤后, 空气中室温干燥。产物为白色粉末。样品经 X 射线粉末衍射鉴定证明为纯立方钙钛矿结构 $KZnF_3$ 晶体。

实施例 10

原料用无水 KF(A. R.), ZnF_2 (A. R.), 以 2.0KF:1.0 ZnF_2 摩尔比混料: 称取 0.581g KF 和 0.518g ZnF_2 , 玛瑙乳钵中研混, 装到聚四氟乙烯衬里的 20ml 不锈钢釜中。充填溶剂正丁醇至 70% 充填度, 封闭, 置于烘箱 180°C 反应 7 天, 冷却至室温取出。产物用去离子水洗涤后, 空气中室温干燥。产物为白色粉末。样品经 X 射线粉末衍射鉴定证明为纯立方钙钛矿结构 $KZnF_3$ 晶体。

实施例 11

原料用无水 KF(A. R.), ZnF_2 (A. R.), 以 2.0KF:1.0 ZnF_2 摩尔比混料: 称取 0.581g KF 和 0.518g ZnF_2 , 玛瑙乳钵中研混, 装到聚四氟乙烯衬里的 20ml 不锈钢釜中。充填溶剂吡啶至 65% 充填度, 封闭, 置于烘箱 180°C 反应 7 天, 冷却至室温取出。产物用去离子水洗涤后, 空气中室温干燥。产物为白色粉末。样品经 X 射线粉末衍射鉴定证明为纯立方钙钛矿结构 $KZnF_3$ 晶体。

实施例 12

原料用无水 KF(A. R.), ZnF_2 (A. R.), 以 2.0KF:1.0 ZnF_2 摩尔比混料: 称取 0.581g KF 和 0.518g ZnF_2 , 玛瑙乳钵中研混, 装到聚四氟乙烯衬里的 20ml 不锈钢釜中。充填溶剂乙二醇至 70% 充填度, 封闭, 置于烘箱 180°C 反应 7 天, 冷却至室温取出。产物用去离子水洗涤后, 空气中室温干燥。产物为白色粉末。样品经 X 射线粉末衍射鉴定证明为纯立方钙钛矿结构 $KZnF_3$ 晶体。

实施例 13

原料用无水 KF(A. R.), ZnF_2 (A. R.), 以 2.0KF:1.0 ZnF_2 摩尔比混料: 称取 0.581g KF 和 0.518g ZnF_2 , 玛瑙乳钵中研混, 装到聚四氟乙烯衬里的 20ml 不锈钢釜中。充填溶剂乙二胺至 60% 充填度, 封闭, 置于烘箱 180°C 反应 7 天, 冷却至室温取出。产物用去离子水洗涤后, 空气中室温干燥。产物为白色粉末。样品经 X 射线粉末衍射鉴定证明为纯立方钙钛矿结构 $KZnF_3$ 晶体。

实施例 14

原料用无水 KF(A. R.), ZnF_2 (A. R.), 以 2.0KF:1.0 ZnF_2 摩尔比混料: 称取 0.581g KF 和 0.518g ZnF_2 , 玛瑙乳钵中研混, 装到聚四氟乙烯衬里的 20ml 不锈钢釜中。充填溶剂苯酚至 80% 充填度, 封闭, 置于烘箱 180℃ 反应 7 天, 冷却至室温取出。产物用去离子水洗涤后, 空气中室温干燥。产物为白色粉末。样品经 X 射线粉末衍射鉴定证明为纯立方钙钛矿结构 $KZnF_3$ 晶体。

实施例 15

原料用无水 KF(A. R.), ZnF_2 (A. R.), 以 2.0KF:1.0 ZnF_2 摩尔比混料: 称取 0.581g KF 和 0.518g ZnF_2 , 玛瑙乳钵中研混, 装到聚四氟乙烯衬里的 20ml 不锈钢釜中。充填溶剂四氢呋喃至 60% 充填度, 封闭, 置于烘箱 180℃ 反应 7 天, 冷却至室温取出。产物用去离子水洗涤后, 空气中室温干燥。产物为白色粉末。样品经 X 射线粉末衍射鉴定证明为纯立方钙钛矿结构 $KZnF_3$ 晶体。