

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C01B 9/08

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01128288.6

[43]公开日 2002年4月3日

[11]公开号 CN 1342599A

[22]申请日 2001.10.12 [21]申请号 01128288.6
[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 叶泽人
谢德民 贾志宏

[74]专利代理机构 长春科字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 10 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 复合氟化物的溶剂热合成方法

[57]摘要

本发明属于复合氟化物氟化锂钡、氟化钴钾和氟化镍钾的非水体系溶剂热合成方法。选择的溶剂为乙醇、乙二醇、正丁醇、吡啶、苯酚及四氢呋喃,原料配比 $AF: BF_2 = 2 \sim 1: 1$;反应温度 $120 \sim 180 \text{ }^\circ\text{C}$;反应时间 $1 \sim 7$ 天;充填度 $60 \sim 85\%$ 。本发明提供的合成方法与高温固相反应法及中温水热法比较,合成温度低,产物为纯立方相,含氧量低,实验操作简便。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种复合氟化物的溶剂热合成方法, 其特征在于选择 AF 与 BF_2 为原料, 其中 A 代表 Li 或 K; B 代表 Co、Ni 或 Ba, 原料配比为 (摩尔比) $\text{AF} : \text{BF}_2 = 1 \sim 2 : 1$, 选择乙醇, 乙二醇, 吡啶, 四氢呋喃, 正丁醇或苯酚作溶剂, 按 60~85% 充填度封闭于聚四氟乙烯衬里的不锈钢反应釜中, 于烘箱中 $120 \sim 180^\circ\text{C}$ 加热 1~7 天, 冷却后产物为白色粉末。

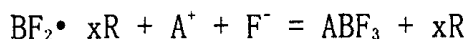
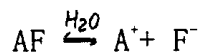
复合氟化物的溶剂热合成方法

技术领域：本发明属于复合氟化物的非水体系溶剂热合成方法。

背景技术：非水体系溶剂热方法合成复合氟化物至今无文献报道，无专利公开。通常采用高温固相反应法合成，该方法反应条件苛刻，对环境有污染，产物氧含量高。若从 2000 年 Dominiak-Dzik 等在合金与化合物杂志 (J. Alloys and Compounds) 300-301 期 254-260 页上的报道看，该方法的问题仍存在。1997 年 Zhao 等在化学通讯 (Chem. Commun.,) 945-946 页上报道了复合氟化物的中温水热合成法，虽产物的氧含量降低，但实验操作复杂。

发明内容：本发明的目的是提供一种复合氟化物的溶剂热合成方法。该方法利用碱金属氟化物与水反应，以及过渡金属氟化物与某些溶剂反应的特点合成相应体系的无水复合氟化物，达到降低产物氧含量之目的。

本发明的反应过程如下：



其中 A 代表 Li 或 K; B 代表 Co、Ni 或 Ba; R 代表溶剂: 乙醇, 乙二醇, 吡啶, 四氢呋喃, 正丁醇或苯酚, $x=2\sim6$ 。

本发明选择 AF 与 BF_2 为原料, 其中 A 代表 Li 或 K; B 代表 Co、Ni 或 Ba, 原料配比为 (摩尔比) $AF : BF_2 = 1\sim2 : 1$, 选择乙醇, 乙二醇, 吡啶, 四氢呋喃, 正丁醇或苯酚作溶剂, 按 60~85% 充填度封闭于聚四氟乙烯衬里的不锈钢反应釜中, 于烘箱中 120~180 °C 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。

本发明提供的方法合成温度低、产物相纯, 实验操作简便 (如不需调溶液的 pH 值等), 产物中未检测出有结构氧存在。

具体实施方式如下:

实施例 1

原料用无水 KF (A. R.), CoF_2 (A. R.), 以 1.0KF:1.0 CoF_2 摩尔比混料: 称取 0.291g KF 和 0.485g CoF_2 , 玛瑙乳钵中研混, 装到聚四氟乙烯衬里的 20ml 不锈钢釜中。充填溶剂乙醇至 85% 充填度, 封闭, 置于烘箱 120°C 反应 2 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 $KCoF_3$ 晶体。

实施例 2

原料用无水 KF (A. R.), CoF_2 (A. R.), 以 1.0KF:1.0 CoF_2 摩尔比混料: 称取 0.291g KF 和 0.485g CoF_2 , 玛瑙乳钵中研混, 装到聚四

氟乙烯衬里的 20ml 不锈钢釜中。充填溶剂乙醇至 80% 充填度, 封闭, 置于烘箱 150℃ 反应 1 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 KCoF_3 晶体。

实施例 3

原料用无水 KF (A. R.), CoF_2 (A. R.), 以 1.0 KF :1.0 CoF_2 摩尔比混料: 称取 0.291g KF 和 0.485g CoF_2 , 玛瑙乳钵中研混, 装到聚四氟乙烯衬里的 20ml 不锈钢釜中。充填溶剂乙醇至 70% 充填度, 封闭, 置于烘箱 180℃ 反应 1 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 KCoF_3 晶体。

实施例 4

原料用无水 KF (A. R.), CoF_2 (A. R.), 以 1.0 KF :1.0 CoF_2 摩尔比混料: 称取 0.291g KF 和 0.485g CoF_2 , 玛瑙乳钵中研混, 装到聚四氟乙烯衬里的 20ml 不锈钢釜中。充填溶剂乙醇至 70% 充填度, 封闭, 置于烘箱 180℃ 反应 2 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 KCoF_3 晶体。

实施例 5

原料用无水 KF (A. R.), CoF_2 (A. R.), 以 1.0 KF :1.0 CoF_2 摩尔比混料: 称取 0.291g KF 和 0.485g CoF_2 , 玛瑙乳钵中研混, 装到聚

四氟乙烯衬里的 20ml 不锈钢釜中。充填溶剂乙醇至 70% 充填度，封闭，置于烘箱 180℃ 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 KCoF_3 晶体。

实施例 6

原料用无水 KF (A. R.)， CoF_2 (A. R.)，以 2.0 KF :1.0 CoF_2 摩尔比混料：称取 0.581g KF 和 0.485g CoF_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 KCoF_3 晶体。

实施例 7

原料用无水 KF (A. R.)， CoF_2 (A. R.)，以 1.0 KF :1.0 CoF_2 摩尔比混料：称取 0.291g KF 和 0.485g CoF_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 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 KCoF_3 晶体。

实施例 8

原料用无水 KF (A. R.)， CoF_2 (A. R.)，以 1.0 KF :1.0 CoF_2 摩尔比混料：称取 0.291g KF 和 0.485g CoF_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 KCoF_3 晶体。

实施例 9

原料用无水 KF (A. R.), CoF_2 (A. R.), 以 1.0 KF :1.0 CoF_2 摩尔比混料：称取 0.291g KF 和 0.485g CoF_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℃ 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 KCoF_3 晶体。

实施例 10

原料用无水 KF (A. R.), CoF_2 (A. R.), 以 1.0 KF :1.0 CoF_2 摩尔比混料：称取 0.291g KF 和 0.485g CoF_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 KCoF_3 晶体。

实施例 11

原料用无水 KF (A. R.), $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (A. R.), 以 1.0 KF :1.0 $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比混料：称取 0.291g KF 和 0.844g $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 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 120℃ 反应 1 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 KNiF_3 晶体。

实施例 12

原料用无水 KF (A. R.), $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (A. R.), 以 1.0 KF :1.0 $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比混料：称取 0.291g KF 和 0.844g $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，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 80% 充填度，封闭，置于烘箱 150℃ 反应 1 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 KNiF_3 晶体。

实施例 13

原料用无水 KF (A. R.), $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (A. R.), 以 1.0 KF :1.0 $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比混料：称取 0.291g KF 和 0.844g $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，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 120℃ 反应 2 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 KNiF_3 晶体。

实施例 14

原料用无水 KF (A. R.), $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (A. R.), 以 1.0 KF :1.0 $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比混料：称取 0.291g KF 和 0.844g $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，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 75%充填度，封闭，置于烘箱 180℃反应 1 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 KNiF_3 晶体。

实施例 15

原料用无水 KF (A. R.), $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (A. R.), 以 1.0 KF :1.0 $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比混料：称取 0.291g KF 和 0.844g $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，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℃反应 2 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 KNiF_3 晶体。

实施例 16

原料用无水 KF (A. R.), $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (A. R.), 以 1.0 KF :1.0 $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比混料：称取 0.291g KF 和 0.844g $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，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℃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 KNiF_3 晶体。

实施例 17

原料用无水 KF (A. R.), $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (A. R.), 以 2.0 KF :1.0 $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比混料：称取 0.581g KF 和 0.844g $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，玛瑙乳钵

中研混，装到聚四氟乙烯衬里的 20ml 不锈钢釜中。充填溶剂乙醇至 70% 充填度，封闭，置于烘箱 180℃ 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 KNiF_3 晶体。

实施例 18

原料用无水 KF (A. R.), $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (A. R.), 以 1.0 KF :1.0 $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比混料：称取 0.291g KF 和 0.844g $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，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 KNiF_3 晶体。

实施例 19

原料用无水 KF (A. R.), $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (A. R.), 以 1.0 KF :1.0 $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比混料：称取 0.291g KF 和 0.844g $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，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 65% 充填度，封闭，置于烘箱 180℃ 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 KNiF_3 晶体。

实施例 20

原料用无水 KF (A. R.), $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (A. R.), 以 1.0 KF :1.0 $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比混料：称取 0.291g KF 和 0.844g $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，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℃ 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 KNiF_3 晶体。

实施例 21

原料用无水 KF (A. R.), $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (A. R.), 以 1.0 KF :1.0 $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比混料：称取 0.291g KF 和 0.844g $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，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 KNiF_3 晶体。

实施例 22

原料用无水 LiF (A. R.), BaF_2 (A. R.), 以 1.0 LiF :1.0 BaF_2 摩尔比混料：称取 0.130g LiF 和 0.877g BaF_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 80% 充填度，封闭，置于烘箱 180℃ 反应 2 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钙钛矿结构 LiBaF_3 晶体。

实施例 23

原料用无水 LiF (A. R.), BaF_2 (A. R.), 以 1.0 LiF :1.0 BaF_2 摩尔比混料：称取 0.130g LiF 和 0.877g BaF_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 80%充填度，封闭，置于烘箱 180℃反应 1 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钙钛矿结构 LiBaF_3 晶体。