

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.161

СИНТЕЗ ФТОРИДОВ КАЛЬЦИЯ И СТРОНЦИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАСПЛАВА ЭВТЕКТИКИ СИСТЕМЫ $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4$

© 2020 г. В. Ю. Пройдакова^а, А. А. Александров^а, В. В. Воронов^а, П. П. Федоров^{а, *}

^аИнститут общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ppfedorov@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.12.2019 г.

После доработки 24.01.2020 г.

Принята к публикации 25.01.2020 г.

Методом химической реакции в растворе–расплаве сульфатов лития и натрия при 700°C синтезированы порошки фторидов кальция и стронция из сульфатов соответствующих щелочноземельных металлов. В качестве фторирующего агента использован фторид натрия. Неправильная форма частиц полученных порошков связана, по-видимому, с явлениями топотаксии на исходных частицах сульфатов кальция и стронция.

Ключевые слова: фториды, сульфат лития, сульфат натрия, раствор–расплав

DOI: 10.31857/S0044457X20060161

ВВЕДЕНИЕ

Известны разнообразные методы синтеза неорганических фторидов [1–15]. Использование высоких температур и фторирующей атмосферы позволяет получать продукты высокой степени чистоты, однако требует специальной аппаратуры [1, 2, 6]. Синтез осаждением из водных растворов приводит к образованию агломерированных и гидратированных наночастиц, причем полное освобождение от кислородных примесей затруднительно [8, 9, 14]. При гидротермальном синтезе [5] происходит систематическое загрязнение продуктов ионами гидроксила, оказывающее отрицательное влияние на эффективность люминесценции. Особый интерес вызывают безводные методы синтеза, позволяющие избежать пиролизного гидролиза. Синтез из неводных органических растворителей позволяет получать ансамбли наночастиц, однако характеризуется малой производительностью и дороговизной [10, 12, 15]. Перспективным методом является синтез в растворах–расплавах (флюсах) [4, 15]. Л.Р. Бацановой [16, 17] был предложен синтез фторидов из расплавов нитратов, который с успехом применяется для получения порошков люминофоров [18–28]. Рабочий диапазон температур при синтезе из нитратных расплавов составляет 140–500°C, причем верхний предел температуры определяется термической устойчивостью расплавов нитратов. Иногда при синтезе фаз сложного состава этим методом время установления равновесия слишком велико.

Для синтеза оксидов из солевых расплавов (Molten Salt Synthesis) широко применяется суль-

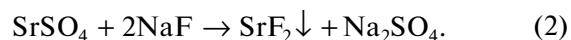
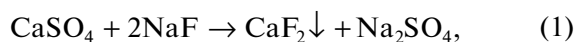
фатный флюс, а именно легкоплавкая эвтектика в системе сульфат лития–сульфат натрия [29]. Координаты эвтектики: 580°C, 40 мол. % Na_2SO_4 [30, 31]. Эта система удовлетворяет условию легкой отмывки продукта водой от флюса. Однако нам неизвестны попытки применения сульфатного синтеза для получения фторидов.

Цель настоящей работы – синтез порошков фторидов кальция и стронция из соответствующих сульфатов щелочноземельных металлов с использованием сульфатного флюса.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза фторидов щелочноземельных элементов использовали фторид натрия NaF в качестве фторирующего агента. Химические реакции, протекающие при синтезе, соответствуют фазообразованию в четырехкомпонентных взаимных системах $\text{Li, Na, Ca} \parallel \text{F, SO}_4$ и $\text{Li, Na, Sr} \parallel \text{F, SO}_4$. Поскольку фазовые диаграммы соответствующих систем не изучены, к сожалению, физико-химический анализ не может служить ориентиром в намеченном синтезе.

Соответствующие химические превращения описываются следующими уравнениями:



Расчет изобарно-изотермических потенциалов реакций, проведенный с использованием стандартных термохимических данных (табл. 1) дал

Таблица 1. Термохимические характеристики исходных веществ и продуктов реакций [32]

Вещество	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль К)
Na ₂ SO ₄	–1389.5	149.62
CaSO ₄	–1436.3	106.7
SrSO ₄	–1459.0	121.81
NaF	–572.8	51.17
CaF ₂	–1220.9	68.5
SrF ₂	–1222.0	82.1

следующие величины: $\Delta G_{298} = -31.2$ кДж/моль и $\Delta G_{1000} = -37.6$ кДж/моль для реакции (1), $\Delta G_{298} = -9.2$ кДж/моль и $\Delta G_{1000} = -14.5$ кДж/моль для реакции (2). Полученные величины носят оценочный характер. Однако они свидетельствуют о незначительном сдвиге реакций (1), (2) вправо. Использование расплавов сульфатов в качестве среды реакции может существенно изменить термодинамику процессов. Проверка возможности синтеза фторидов кальция и стронция предлагаемым способом требует прямого экспериментального исследования. Для сдвига химического равновесия вправо при синтезе использовали избыток осадителя (NaF).

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза фторидов использовали сульфаты стронция (SrSO₄) и кальция (CaSO₄), полученные по приведенной ниже методике, сульфат лития (Li₂SO₄), полученный по методике [33], коммерческие NaF (99.99 мас. %, Химмед, Россия) и сульфат натрия Na₂SO₄ марки “х. ч.” (Химмед, Россия), а также бидистиллированную воду. Сульфаты лития и натрия предварительно обезвоживали при температуре ~250°C.

Безводные сульфаты стронция и кальция получали с использованием карбонатов стронция и кальция марки “х. ч.”, серной кислоты “х. ч.”, бидистиллированной воды по реакции:



где M = Ca, Sr. В стакан объемом 200 мл с мешалкой помещали 10 г карбонатов стронция или кальция и 10 мл H₂O и постепенно прикармливали серную кислоту до почти полной нейтрализации (~31.5 мл H₂SO₄). После нейтрализации раствору давали отстояться и фильтровали. Фильтрат упаривали до объема 20 мл. Выпавшие кристаллы

MSO₄ · nH₂O отсасывали на воронке Бюхнера и нагревали на воздухе при 250 и 420°C.

Порошки фторидов кальция (CaF₂) и стронция (SrF₂) получали в сульфатном солевом расплаве. Состав исходной загрузки (50% Li₂SO₄–30% Na₂SO₄–20% CaSO₄, 52.5% Li₂SO₄–32.5% Na₂SO₄–15% SrSO₄, мол. %) и температуру синтеза 700°C выбирали исходя из возможных фазовых равновесий в тройных сульфатных системах, которые, к сожалению, не изучены. К смеси добавляли фторирующий агент в следующих соотношениях: CaSO₄ : NaF = 1 : 1.5, SrSO₄ : NaF = 1 : 5. Температура синтеза выбрана ниже температуры начала пиролиза фторидов кальция и стронция [34, 35]. Исходные реагенты измельчали в агатовой ступке пестиком до образования однородного порошка, затем все компоненты помещали в фарфоровый глазурированный или платиновый тигель и ставили в муфельную печь. Реакционную смесь выдерживали при температуре 700°C (скорость нагрева 10 град/мин) в течение 3 ч, затем тигель вынимали из печи и остужали. Расплавленные продукты вынимали из тигля и переносили в пластиковую емкость, далее трижды промывали бидистиллированной водой для удаления сульфатов лития, натрия и избытка фторирующего агента. Образцы фторидов сушили при температуре ~45°C в течение 2 ч.

Полученные образцы исследовали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α-излучение), параметры решетки рассчитывали в программе Powder 2.0 ($\Delta Q < 10$). Размер частиц и морфологию определяли на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Carl Zeiss NVision 40 при ускоряющем напряжении 1 кВ с приставкой XMAX 80 mm² (Oxford Instruments) для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) синтезированных образцов представлены на рис. 1. Полученные препараты кристаллизуются в кубической гранецентрированной решетке (пр.гр. *Fm* $\bar{3}$ *m*). РФА показал, что рассчитанный параметр решетки флюоритовой фазы SrF₂ ($a = 5.7994(1)$ Å) соответствует литературным данным (JCPDS card #06-0262), а для синтезированного CaF₂ значение $a = 5.4597(3)$ Å, чуть меньше параметра чистого CaF₂ ($a = 5.463$ Å, JCPDS card #35-0816). При этом на рентгенограмме наблюдается слабый пик с индексом (200), который полностью отсутствует на рентгенограмме чистого фторида кальция. Это может быть связано с наличием небольшой примеси натрия в синтезированном образце [36].

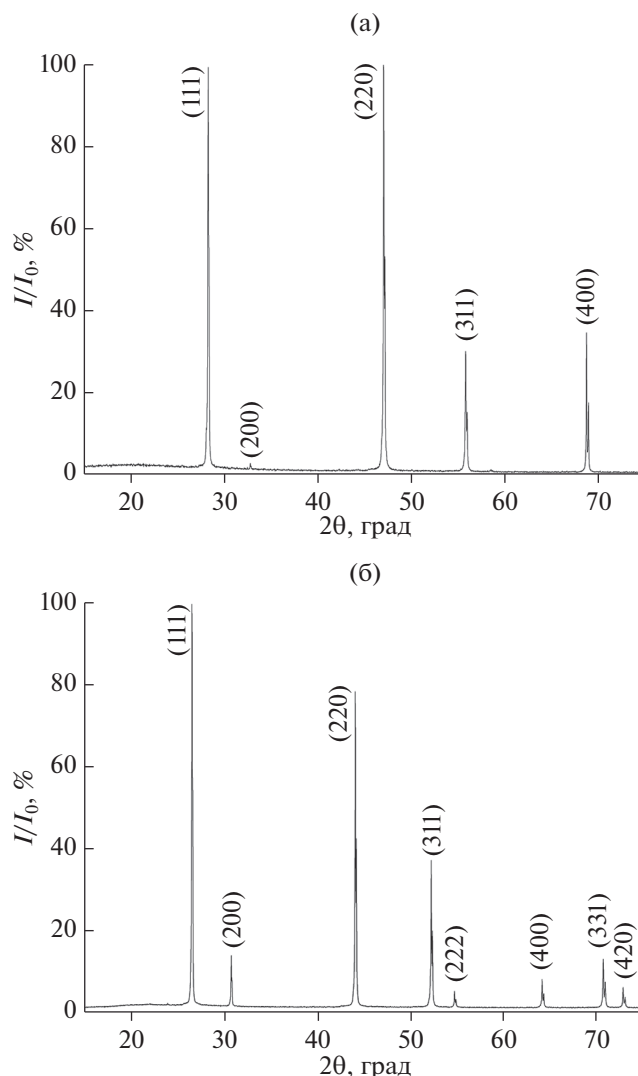


Рис. 1. Рентгенограммы синтезированных порошков CaF_2 (а) и SrF_2 (б).

Выход продуктов реакции составил 98% для реакции (1) и 90% для реакции (2).

На рис. 2 и 3 представлены микрофотографии, полученные методом РЭМ. Видно, что полученные порошки фторидов кальция (рис. 2в, 2г) и стронция (рис. 3в, 3г) имеют очень причудливую морфологию, совершенно нехарактерную для этих веществ, кристаллизующихся в кубической сингонии [37]. На рис. 2 видно, что частицы фторида кальция в результате синтеза унаследовали неправильную для агломератов форму исходных частиц сульфата кальция. Таким образом, в результате протекания реакции (2) имеет место ярко выраженный процесс топотаксии [38].

В случае фторида стронция ситуация сложнее. Исходный порошок сульфата стронция состоял из кристаллических наночастиц, габитус которых

определялся ромбической структурой целестина. В процессе синтеза фторида стронция получены более крупные бесформенные частицы микронных размеров. При этом на их поверхности видны ограниченные и правильно взаимно ориентированные кубические наночастицы. Можно предположить, что в результате реакции (2) наночастицы сульфата стронция превратились в ограниченные наночастицы фторида, которые, в свою очередь, срослись в более крупные микрочастицы неправильной формы (агломераты) по механизму неклассического роста кристаллов [37].

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о том, что синтез фторидов щелочноземельных металлов из соответствующих сульфатов в сульфатном расплаве возможен. Однако неправильная форма частиц получаемых об-

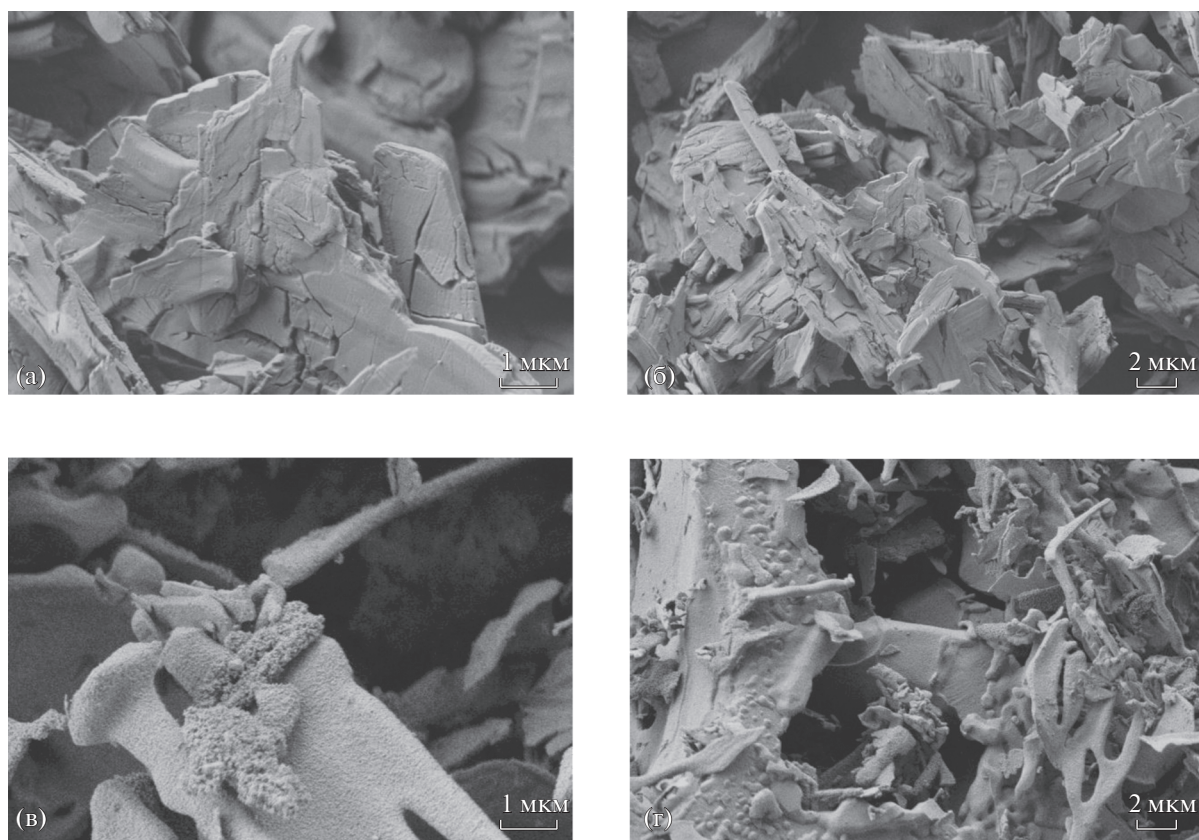


Рис. 2. Микрофотографии РЭМ образцов: а, б — исходного CaSO_4 , в, г — полученного CaF_2 .

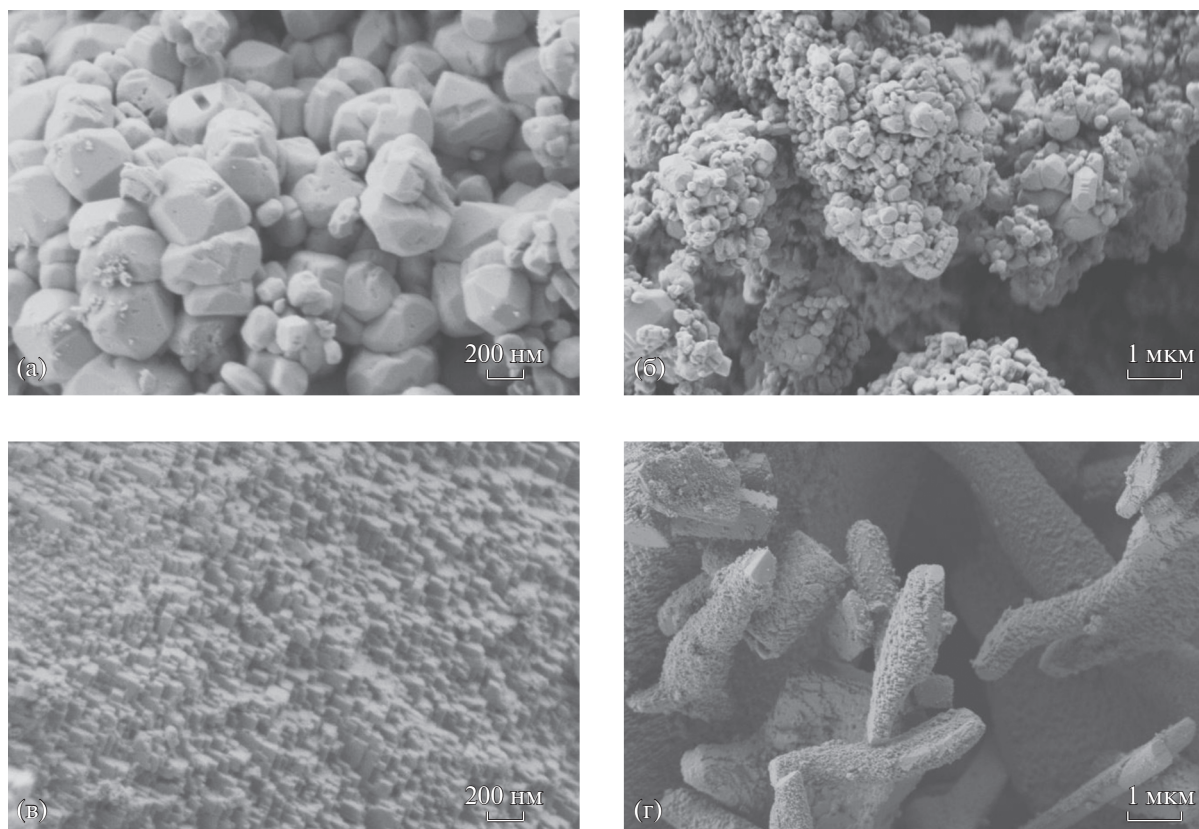


Рис. 3. Микрофотографии РЭМ образцов: а, б — исходного SrSO_4 , в, г — полученного SrF_2 .

разцов вызывает сомнения, что такие порошки можно будет эффективно использовать в качестве прекурсоров функциональных материалов со стабильными характеристиками.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП ИОФ РАН и ИОНХ РАН. Авторы признательны А.Е. Баранчикову за помощь в проведении РЭМ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в соответствии с планом научных работ ИОФ РАН и при частичной поддержке гранта РФФИ 2018-18-29-12050-МК.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Guggenheim H.* // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. P. 938.
2. *Bamberger C.E.* // Advances in melt salt chemistry / Eds. Braunstein J., Mamantov G., Smith G.P. N.Y.: Plenum Press, 1975. P. 177.
3. *Bergmann P.H.* // Handbuch der anorganischen Chemie. Syst. Nummer 39: Seltenerdelemente. Teil C.3: Sc, Y, La und Lanthanide. Fluoride, Oxifluoride und zugehörige Alkalidoppelverbindungen. Springer Vlg., Berlin, 1976.
4. *Wanklyn B.M., Wondre F.R., Garrard B.J. et al.* // J. Mater. Sci. 1981. V. 16. P. 2303. <https://doi.org/10.1007/BF00542395>
5. *Demianets L.N.* // Prog. Cryst. Growth Charact. 1990. V. 21. P. 299.
6. *Sobolev B.P.* The Rare Earth Trifluorides. P. 2. Introduction to Materials Science of Multicomponent Metal Fluoride Crystals. Barcelona, 2001. 459 p.
7. *Zhang C., Chen J., Zhou Y., Li D.* // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 10083. <https://doi.org/10.1021/jp802083q>
8. *Fedorov P.P., Luginina A.A., Kuznetsov S.V., Osiko V.V.* // J. Fluor. Chem. 2011. V. 132. P. 1012. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2011.06.025>
9. *Fedorov P.P., Kuznetsov S.V., Mayakova M.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. P. 1525. [*Федоров П.П., Кузнецов С.В., Маякова М.Н. и др.* // Журн. неорганической химии. 2011. Т. 56. № 10. С. 1604.] <https://doi.org/10.1134/S00360236110007X>
10. *Bartůňek V., Jakeš V., Král V., Rak J.* // J. Fluor. Chem. 2012. V. 135. P. 358. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2011.09.003>
11. *Lucier B.E.G., Johnston K.E., Arnold D.C. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 1213. <https://doi.org/10.1021/jp408148b>
12. *Naccache R., Yu Q., Capabianco J.A.* // Adv. Opt. Mater. 2015. V. 3(4). P. 482. <https://doi.org/10.1002/adom.20140062.8>
13. *Wilkening M., Duvel A., Preishuber-Pflugl F. et al.* // Z. Kristallogr. 2016. V. 232. P. 107. <https://doi.org/10.1515/zkri-2016-1963>
14. *Kuznetsov S.V., Kozlova A.N., Voronov V.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 64. № 3. P. 293. [*Кузнецов С.В., Козлова А.Н., Воронов В.В. и др.* // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 64. № 3. С. 273.] <https://doi.org/10.1134/S0036023618030130>
15. *Fedorov P.P., Alexandrov A.A.* // J. Fluorine Chem. 2019. V. 227. P. 109374. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2019.109374>
16. *Бацанова Л.Р., Куприянова А.К., Дорошенко В.И.* // Неорганические материалы. 1971. V. 7. P. 1876.
17. *Batsanova L.R.* // Usp. Khim. 1971. V. 40. № 6. P. 945. [*Бацанова Л.Р.* // Успехи химии. 1971. Т. 40. № 6. С. 945.]
18. *Ding M., Lu C., Cao L. et al.* // CrystEngComm. 2013. V. 15. P. 6015. <https://doi.org/10.1039/c3ce40477c>
19. *Huang X., Hu G., Xu Q. et al.* // J. Alloys Compd. 2014. V. 616. P. 652. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.07.067>
20. *Hu L., Chen J., Fan L. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2014. V. 97. P. 1009. <https://doi.org/10.1111/jace.12855>
21. *Niu N., He F., Wang L. et al.* // J. Nanosci. Nanotechnol. 2014. V. 14. P. 3509. <https://doi.org/10.1166/jnn.2014.7976>
22. *Ding M., Xi J., Yin S., Ji Z.* // Superlattices Microstruct. 2015. V. 83. P. 390. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.03.026>
23. *Huang X., Jiang L., Xu Q. et al.* // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 41190. <https://doi.org/10.1039/c7ra05479c>
24. *Huang X., Jiang L., Li X., He A.* // J. Alloys Compd. 2017. V. 721. P. 374. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.320>
25. *Pornpatdetaudom T., Serivalsatit K.* // Key Eng. Mater. 2018. V. 766. P. 34. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.766.34>
26. *Jong-Wook Ha, Eun-Ho Sohn, In Jun Park et al.* // Mater. Lett. 2017. V. 209. P. 357. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.08.029>
27. *Fedorov P.P., Mayakova M.N., Alexandrov A.A. et al.* // Inorganics. 2018. V. 6. P. 38. <https://doi.org/10.3390/inorganics6020038>
28. *Fedorov P.P., Mayakova M.N., Voronov V.V. et al.* // J. Fluorine Chem. 2019. V. 218. P. 69. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2018.11.018>

29. *Kimura T.* // *Advances in Ceramics Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications* / Ed. Sikalidis C., London, 2011. P. 750.
<https://doi.org/10.5772/20472>
30. *Посыпайко В.И., Алексеева Е.А., Васина Н.А. и др.* Диаграммы плавкости солевых систем. М.: Металлургия, 1977. 304 с.
31. *Fedorov P.P., Proydakova V.Yu., Kuznetsov S.V. et al.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2020. V. 103. № 5. P. 3390.
<https://doi.org/10.1111/jace.16996>
32. https://chemiday.com/ru/thermodynamic_inorganic
33. *Fedorov P.P., Proydakova V.Y., Kuznetsov S.V., Voronov V.V.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. № 11. P. 1508. [*Федоров П.П., Пройдакова В.Ю., Кузнецов С.В., Воронцов В.В.* // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. № 11. С. 1513.]
34. *Warf J.C., Cline W.D., Tevebaugh R.D.* // *Analyt. Chem.* 1954. V. 26. P. 342.
<https://doi.org/10.1021/ac60086a019>
35. *Messier D.R.* // *J. Electrochem. Soc.* 1968. V. 115. P. 397.
36. *Fedorov P.P., Mayakova M.N., Kuznetsov S.V. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016. V. 61. № 11. P. 14728. [*Федоров П.П., Маякова М.Н., Кузнецов С.В. и др.* // Журн. неорганической химии. 2016. Т. 61. № 11. С. 1529.]
37. *Fedorov P.P., Osiko V.V.* // *Dokl. Phys.* 2019. V. 64. № 9. P. 353. [*Федоров П.П., Осико В.В.* // Докл. РАН. 2019. Т. 488. № 3. С. 253.]
<https://doi.org/10.1134/S1028335819090076>
38. *Олейников Н.Н.* // *Рос. хим. журн.* 1995. Т. 39. № 2. С. 85.