

KAIF₄ 化合物的合成

陈 荣* 吴根华** 张启运

(北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

关键词: KAIF₄ 化合物 水溶液反应 合成

分类号: O614

KF-AlF₃ 体系中介于 KAIF₄ 和 K₃AlF₆ 之间的共晶点组成的熔盐作为钎剂大量用于各类铝散热器的钎焊, 工业上称为 Nocolok 方法^[1,2]。以 KAIF₄ 为主体的 Nocolok 钎剂^[1]的合成方法虽有多种并已见诸文献报道^[2-8], 但为深入研究 Nocolok 钎剂的特征, 研究纯 KAIF₄ 的制备非常必要。

Eitel 等人报道用熔融 KF 和 AlF₃ 的方法, 制得了纯 KAIF₄^[9]。Brosset^[4]则认为熔融 KF 和 AlF₃ 得不到纯的 KAIF₄, 他在水溶液中以定比例混合 HF, AlF₃ 和 KHF₂, 然后蒸发至干, 再熔化, 重结晶得到纯 KAIF₄。Paine 等则认为从水溶液中不能制得 KAIF₄^[10]。不同学者所述方法各异, 众说不一。我们在研究 KAIF₄ 的性质过程中, 用不同方法合成了 KAIF₄, 用 XRD 法进行了产物的物相分析, 并用扫描电镜 (SEM) 观察了不同条件下制得的 KAIF₄ 的形态, 并对其形成的影响因素进行了初步探讨。

1 实验部分

1.1 KAIF₄ 的固相合成

将无水 KF 和无水 AlF₃ 按 1:1 的摩尔比称量置于铂坩埚, 加热熔融, 缓慢冷却后研细, 此法制得的样品 KAIF₄ 经 X 射线衍射分析证实为 KAIF₄, 与 Eitel 等人所得结果基本一致, 但有一定的杂相生成。

1.2 KAIF₄ 的湿法合成

无水 K₂CO₃、Al(OH)₃ 和 40% 氢氟酸均为分析纯。Al(OH)₃ 在 120℃ 烘 1h, K₂CO₃ 在 120℃ 烘干至恒重。

1.2.1 KAIF₄ 一步反应合成

准确称取一定量的无水 K₂CO₃ 和计算量的 Al(OH)₃ 放在塑料烧杯中, 加入定比例量的 40% 氢氟酸, 充分搅拌, 出现白色絮状沉淀。在 100℃ 下蒸干, 得到白色多晶粉末样品 1。重复上述操作, 在 200℃ 下蒸干, 得样品 2。

收稿日期: 1999-11-29; 收修改稿日期: 2000-02-27。

北京市自然科学基金资助项目 (No. 2942006, 2982017)。

* 通讯联系人。

** 北京大学访问学者。

第一作者: 陈 荣, 男, 43 岁, 博士; 研究方向: 熔盐化学。

1.2.2 KAIF_4 分步反应合成

准确称取一定量的无水 K_2CO_3 , 加适量水溶解成透明溶液; 然后称取定量的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶于定比例量的氢氟酸中, 再将 K_2CO_3 溶液缓慢加入, 充分搅拌, 调节其 pH 值等于 4, 此时出现白色絮状沉淀。将其在 100°C 下蒸干即得样品 3。重复以上操作, 改蒸干温度为 200°C 得到样品 4。按前述方法操作, 调节反应后溶液的 pH 值使之小于 4, 即氢氟酸稍过量, 分别在 100°C 和 200°C 蒸干得到样品 5 和样品 6。

1.3 XRD 物相分析

合成产物用 Rigaku Dmax 2400 X 射线衍射仪 ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1.5409$, Filter Ni) 进行物相分析。

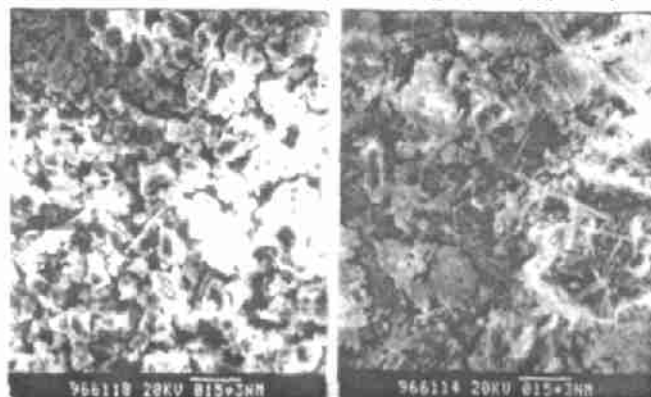
1.4 SEM 观察

制得的样品处理后在 HITACHI S-450 扫描电镜上观察其形貌。

2 结果与讨论

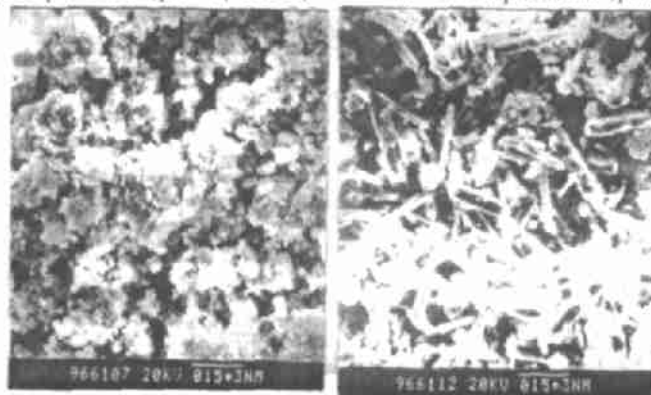
AlF_3 能在氟化氢溶液中形成 AlF_4^- 离子, 所以当 40% 氢氟酸加入到 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 中, 再加入 K_2CO_3 溶液时, K_2CO_3 与 HF 反应生成 KF 溶液, K^+ 与 AlF_4^- 反应就会生成 KAIF_4 絮状沉淀。

湿法反应所制得的 6 个样品在扫描电镜上进行了观察, 其结果见图 1。图 1a, b 是一步反应合成 ($\text{pH} = 4$) 分别在 100°C 和 200°C 蒸干的样品的电镜照片, 图 1c, d 所示的样品都是二步



a. One step reaction ($\text{pH} = 4$, 100°C)

b. One step reaction ($\text{pH} = 4$, 200°C)



c. Step by step reaction ($\text{pH} < 4$, 200°C)

d. Step by step reaction ($\text{pH} = 4$, 200°C)

图 1 不同湿法合成 KAIF_4 的扫描电镜图像

Fig. 1 SEM images of KAIF_4 prepared in different methods

反应合成制得,但溶液反应的 pH 值不同,图 1c 溶液的 pH < 4, 图 1d 溶液的 pH = 4。

从制备过程来看,分步合成反应得到的沉淀絮状较明显,蒸干后比较松散,一步合成反应得到的沉淀蒸干后比较板结。我们用相同用量的原料和去离子水进行了对比实验,发现分步合成反应得到沉淀的体积是一步合成反应沉淀体积的二倍。X 射线衍射分析结果表明:(1)一步合成反应所得产物是合成 KAIF₄ 所用原料和少量 KAIF₄ 的混合物,说明这种反应的均匀性不好,反应不完全,部分 Al(OH)₃ 未来得及与 HF 反应,就被包裹进生成的沉淀中;(2)分步合成反应得到的是纯度较高的 KAIF₄,这说明分步合成反应均匀性好,反应比较完全,制备的 KAIF₄ 粒度也比较均匀,因此分步合成反应方法是可取的。

晶体的形态除了与晶体的结构因数有关外,还与生长环境有密切关系。如温度的变化直接导致过饱和度的变化,相应地改变了晶面的比表面自由能及不同晶面间的相对生长速度,从而引起晶形的变化^[11]。图 1b, c, d 是在温度为 200℃ 时蒸干得到的产物晶体的电镜照片,蒸发温度较高,晶体颗粒大小非常不均匀,有树枝状和晶粒细小的絮团状等。图 1a 是在温度为 100℃ 时蒸干的样品的电镜照片,其温度较低,过饱和度适当,溶质供应均匀性较好,晶体的生长环境是各向较均匀一致,生长速度基本相同,因此形成的晶体和颗粒比较松散,粒度分布均匀。

pH 值的变化对晶体形态常会产生直接影响^[12]。比较图 1c 和图 1d 可以得出:当 pH = 4 即加入计算量的氢氟酸时,反应比较均匀,生长的晶体晶形较好;而当 pH < 4,即加入过量的氢氟酸溶液过饱和度较大时,反应不均匀,生成晶体粒度不规则,比表面积小。相同条件分步反应制备 KAIF₄,当蒸干温度为 100℃ 时,所得样品形貌与图 1c, d 相似,但其粒度较小(图略)。如 pH 值过大,反应不完全,在蒸干过程中也易发生水解生成 Al₂O₃。故溶液反应制备 KAIF₄ 的 pH 值应约等于或略小于 4 为宜。

综上所述,KAIF₄ 宜采用文中所述的水溶液分步合成反应法制备。在溶液 pH ~ 4,蒸干温度约 100℃ 的制备条件下,能制得粒度均匀、细小、比表面积大、适合作铝钎剂的 KAIF₄。

参 考 文 献

- [1] Takahashi S. *Heat Treating*, **1988**, **10**(10), 20.
- [2] *Eur. Pat. Appl.*, **1988**, EP 295, 541.
- [3] *U. S. Pat.*, **1976**, 3 951 328.
- [4] Brosset C., *Z. Anorg. Algem., Chem.*, **1938**, **239**, 301.
- [5] *Japanese Patent Application Kokai (Laid-Open)*, **1987**, No. 62-40, 988.
- [6] *Japanese Patent Application Kokai (Laid-Open)*, **1985**, No. 60-203, 395.
- [7] *U. S. Pat.*, **1990**, 4 923 530.
- [8] ZHANG Qi-Yun(张启运), LIU Shu-Qi(刘淑祺) *Hanji Xuebao(J. Welding)*, **1982**, **3**(4), 153.
- [9] Eitel W., Hatch R. A., Denny M. V. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1953**, **36**(10), 341.
- [10] Paine F. A., Pearson J. *J. Chem. Soc. (London)*, **1947**, 1172.
- [11] LUO Gu-Feng(罗谷风) *Crystallography(结晶学导论)*, Beijing: Geology Press, **1985**.
- [12] *Crystal Growth Technology(晶体生长技术)*, Beijing: Mechanism Industry Press, **1982**.

Synthesis of the Compound KAlF_4

CHEN Rong WU Gen-Hua ZHANG Qi-Yun

(*Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871*)

KAlF_4 has been prepared by different procedures and product characterized by XRD and SEM methods. It is indicated that step by step reaction of solution synthesis in which $\text{pH} = 4$ and vaporized at 100°C was the best procedure for preparing a high purity, thin and particle uniform product.

Keywords: KAlF_4 solution reaction synthesis