СИНТЕЗ СУЛЬФАТА ГАЛЛИЯ

В.Ю. Пройдакова^{1,@}, С.В. Кузнецов², В.В. Воронов², П.П. Федоров^{1,2}

¹Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий), Москва 119571, Россия

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва 119991, Россия [@]Автор для переписки, e-mail: vera.proydakova@gmail.com

Соединения галлия(III) являются кристаллохимическими аналогами соединений элементов переменной валентности в степени окисления +3, представляющие интерес как катодные материалы для электрохимических источников тока (железо, ванадий, хром). Литературные данные о сульфате галлия немногочисленны. Разработана методика синтеза безводного Ga_(SO_), из основного ацетата галлия. Образующийся гидратированный сульфат галлия чрезвычайно гигроскопичен. Его сушили на фильтре, а затем в динамическом вакууме 10² Торр, в течение 2 ч с целью удаления воды и остатков уксусной кислоты. Сульфат галлия, полупродукты его синтеза и продукты термической обработки изучены методами дифференциально-термического и рентгенофазового анализа. Рассчитано количество кристаллизационной воды и установлен состав кристаллогидрата Ga₂(SO₄)₂·18H₂O. В интервале температур 40–350 °C кристаллогидрат теряет воду в шесть стадий до безводного Ga,(SO,), который, в свою очередь, разлагается при 700 °C, образуя нанокристаллический оксид Ga2O3. Безводный сульфат галлия слабо гигроскопичен и требует хранения в эксикаторе. Показано, что для выделения сульфата галлия из сернокислого раствора может быть использован пропанол-2, экстрагирующий уксусную кислоту и, как следствие, обладающий высаливающим действием. Образуется аморфное вещество, который теряет массу при нагревании до 400 °С. Однако рентгенографически чистый Ga_(SO,), получить таким образом не удается. По аналогии с соединениями индия можно предположить частичное образование оксосульфата галлия.

Keywords: галлий, сульфат галлия, Ga₂(SO₄)₃, термогравиметрический анализ, рентгенофазовый анализ.

SYNTHESIS OF GALLIUM SULFATE

V.Yu. Proydakova^{1,@}, S.V. Kuznetsov², V.V. Voronov², P.P. Fedorov^{1,2}

¹Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia ²A.M. Prokhorov Institute of General Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow 119991, Russia [®]Corresponding author e-mail: vera.proydakova@gmail.com

Trivalent gallium compounds are structural analogs of the elements with variable valency in (+3) oxidation state that can be used as cathode materials for electrochemical power devices (iron, vanadium, chromium). Literature data about gallium(III) sulfate are quite scarce. So, we developed a preparation technique for synthesizing Ga₂(SO₄)₃ from Ga(CH₃COO)₂OH as a starting material. The latter was dissolved in sulfuric acid. Then gallium(III) sulfate hydrate was precipitated under cooling. The obtained precipitate is extremely hygroscopic, and it deliquesces quickly under aerobic ambient conditions. The synthesized gallium(III) sulfate hydrate was dried on the filter and then kept in vacuum at 10^2 torr for two hours to remove traces of water and acetic acid. Gallium(III) sulfate, its intermediates and products of its thermal treatment were studied by differential thermal analysis (DTA) and X-ray diffraction phase analysis. The content of crystallization water in gallium(III) sulfate hydrate was determined, and the composition of the crystallohydrate was established as Ga₂(SO₄)₃ · 18H₂O. (The original X-ray diffraction pattern

of the latter is disclosed below in this paper.) The mentioned crystallohydrate lost its water in six steps within 40–350 °C temperature range and formed anhydrous $Ga_2(SO_4)_3$, which, in turn, decomposed at 700 °C and produced nanocrystalline gallium oxide, Ga_2O_3 . Anhydrous gallium(III) sulfate is slightly hygroscopic, so it should be stored in a desiccator. It was found that propanol-2 (isopropanol) can be used to precipitate gallium(III) sulfate from aqueous sulfuric acid: isopropanol extracts acetic acid and, thus, exhibits salting-out activity. The formed amorphous precipitate partially loses its mass when heated up to 400 °C. However, a single phase $Ga_2(SO_4)_3$ specimen could not be synthesized by this method. Considering similarities between gallium and indium, it can be assumed that $Ga_2(SO_4)_2$ precipitate is contaminated by gallium oxosulfate.

Ключевые слова: gallium, gallium sulfate, $Ga_2(SO_4)_3$, thermogravimetric analysis, X-ray diffraction phase analysis.

В настоящее время значительный интерес вызывают перезаряжаемые источники тока – щелочные аккумуляторы, предназначенные для электропитания портативных электронных устройств. Щелочные аккумуляторы создаются, как правило, с использованием соединений лития и натрия. Актуальными являются вопросы повышения эффективности, взрыво- и пожаробезопасности, поиск возможной замены дефицитного лития. Разработка материалов с высокой катионной проводимостью, а также катодных материалов, которые должны удовлетворять ряду специфических требований [1, 2], являются актуальными задачами химического материаловедения.

Перспективной основой материалов для щелочных аккумуляторов являются соединения с тетраэдрическими анионами – в первую очередь, фосфаты [3] и сульфаты [4, 5]. В этой связи интерес представляет сульфат галлия Ga₂(SO₄)₃. Соединения галлия могут рассматриваться как структурные аналоги соответствующих соединений элементов с переменной валентностью (хром, железо, ванадий) в степени окисления +3, которые найдут применение как катодные материалы в электрохимических устройствах.

Описан гидрат сульфата галлия $Ga_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ [6, 7]. Согласно С.И. Яценко [8], состав этого соединения $Ga_2(SO_4)_3 \cdot 20H_2O$. Кроме того, по его данным, в системе $Ga_2(SO_4)_3 - H_2SO_4 - H_2O$ кристаллизуются также кислые сульфаты состава $Ga_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 14H_2O$ и $Ga_2(SO_4)_3 \cdot 1.7H_2SO_4 \cdot 6H_2O$. Известны гидратированные соединения сульфата галлия с сульфатами щелочных металлов, например, квасцы MGa(SO₄)₃ $\cdot 12H_2O$ [6].

Однако сведения о безводном $Ga_2(SO_4)_3$ скудны [9–11]. Описание методики синтеза безводного сульфата галлия в [12] отсутствует. Транспортной реакцией с хлором в качестве переносчика получены монокристаллы $Ga_2(SO_4)_3$ [11]. Сульфат галлия кристаллизуется в тригональной сингонии, пр. гр. *R-3* [11]. Он изоструктурен $Al_2(SO_4)_3$ и высокотемпературным модификациям $In_2(SO_4)_3$ и Fe₂(SO₄)₃.

Соединения галлия напоминают соответствующие соли алюминия. Имеются данные по безводным соединениям сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3$ (например, $Na_3Al(SO_4)_3$ [13]), а вот по аналогичным соединениям галлия информации нет.

Целью данной работы является разработка методики синтеза безводного сульфата галлия $Ga_2(SO_4)_3$ и его идентификация.

Экспериментальная часть

В качестве исходного вещества использовали галлий уксуснокислый основной квалификации «х.ч.», серную кислоту «х.ч.», пропанол-2 марки «ос.ч. 13-5» и бидистиллированную воду.

Термический анализ (ДТА + ДТГ) проводили на дериватографе МОМ Q-1500D. Использовали термопару платина-родий, платиновые тигли; скорость нагрева и охлаждения на воздухе составляла 10 град/мин; масса навесок 350–400 мг.

Запись дифрактограмм осуществляли на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Discover A25 DaVinsi Design. Радиус гониометра 280 мм. Источник излучения – керамическая рентгеновская трубка Siemens KFL, размеры фокуса: $0.4 \times 12 \text{ мм}^2$. Режимы съемки: излучение CuK_α, K_β-фильтр, U = 40 кB, I = 40 мА, геометрия Брэгга-Брентано, коллиматоры Соллера 2.5°, щель – 0.638 мм, детектор LYNXEYE. Интервал сканирования $2\theta = 10^\circ$ –85°, шаг сканирования 0.02°, экспозиция в шаге 1 с. Спектры обрабатывали программой EVA версия 2.1. Расшифровку спектров выполняли с использованием базы данных PDF-2 версия 2011 года. Индицирование и расчет параметров ячейки проводили по программе TOPAS v.4.2.

Методика синтеза безводного сульфата галлия

В двугорлую колбу объемом 250 мл, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой и мешалкой, помещали 5 г (0.02442 моль) исходной соли галлия и прибавляли 4.4 мл разбавленной (1:1) серной кислоты, что соответствует стехиометрии реакции. Реакционную смесь перемешивали при нагревании до 80–90 °С до полного растворения осадка. Выделение продукта проводили в двух вариантах.

 После полного растворения основного ацетата галлия в серной кислоте и охлаждения реакционной смеси выделяли гидратированный сульфат галлия. Продукт чрезвычайно гигроскопичен: он быстро расплывается на воздухе при комнатной температуре. Полученный гидратированный сульфат галлия сушили на фильтре, а затем в динамическом вакууме 10⁻² Торр в течение 2 ч (для удаления воды и остатков уксусной кислоты).

2. К полученному раствору прибавляли пропа-

нол-2, экстрагирующий уксусную кислоту и являющийся одновременно высаливателем.

Результаты и их обсуждение

Синтез безводного сульфата галлия проводили по суммарной реакции:

(1)

(3)

$$2Ga(CH_3COO)_2OH + 3H_2SO_4 = Ga_2(SO_4)_3 + 4CH_3COOH + 2H_2O$$

Эта реакция проходит в две стадии:

$$2Ga(CH_{2}COO)_{2}OH + 3H_{2}SO_{4} + 16H_{2}O = Ga_{2}(SO_{4})_{2} \cdot 18H_{2}O + 4CH_{2}COOH,$$
 (2)

 $Ga_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O = Ga_2(SO_4)_3 + 18H_2O$

Методика синтеза представлена в экспериментальной части.

Сульфат галлия, полупродукты его синтеза и продукты термической обработки изучали методами дифференциально-термического и рентгенофазового анализов. Результаты представлены на рис. 1–6.



Рис. 1. Дериватограмма Ga₂(SO₄)₃·18H₂O.

На рис. 1 представлена дериватограмма гидратированного сульфата галлия. Видно, что потеря массы начинается практически при комнатной температуре и полностью заканчивается при 310 °C. Общая потеря массы составляет 55%, что соответствует формуле исходного вещества Ga₂(SO₄)₃·18H₂O. Процесс разложения включает в себя шесть выраженных стадий, отвечающих образованию промежуточных гидратов. Это согласуется с данным С.И. Яценко [8]. Рентгенограмма порошка Ga₂(SO₄)₃·18H₂O, отсутствующая в порошковой базе данных JCPDS, представлена в таблице.

Из рентгенограмм, изображенных на рис. 2, следует, что полученный гидрат представляет собой кристаллическое вещество. После обезвоживания при 400 $^{\circ}$ С получали безводный сульфат галлия Ga₂(SO₄)₃, рентгенограмма которого соответствует данным порошковой базы данных JCPDS. Вещество имеет сероватый цвет.



Рис. 2. Рентгенограммы образцов, полученных термообработкой гидратированного сульфата галлия при разных температурах: а – исходный кристаллогидрат Ga₂(SO₄)₃·18H₂O; b – Ga₂(SO₄)₃, 300 °C, с – Ga₂(SO₄)₃, 400 °C; d – данные JCPDS card № 083-0218.

На рис. 3 и 4 представлены результаты исследования образца сульфата галлия, обезвоженного с использованием пропанола-2. Из рис. 3 очевидно, что при нагревании до 250 °С исходный образец теряет 25% массы, причем медленная потеря массы продолжается до 450 °С. Исходный образец рентгеноаморфен (рис. 4а). Линии сульфата галлия появляются на рентгенограмме после нагревания при 360 °С, однако при этом присутствуют также линии второй фазы (в том числе, сильный дуплет при 20 18.5 и 19.0), не исчезающие при нагревании до 400 °С. По аналогии с соединениями индия можно предположить образование оксосульфата галлия [14].

Конечный продукт – белого цвета, рассыпчатый.

| Nº | 2 0 | d, Å | I, % | N⁰ | 2 Θ | d, Å | I, % |
|----|---------|-------|------|----|---------|-------|------|
| 1 | 13.4047 | 6.600 | 8 | 27 | 34.8308 | 2.574 | 27 |
| 2 | 13.8001 | 6.412 | 18 | 28 | 35.3874 | 2.534 | 4 |
| 3 | 14.5004 | 6.104 | 12 | 29 | 35.7565 | 2.509 | 10 |
| 4 | 14.8065 | 5.978 | 5 | 30 | 36.8367 | 2.438 | 6 |
| 5 | 15.3283 | 5.776 | 6 | 31 | 37.7371 | 2.382 | 4 |
| 6 | 17.2557 | 5.135 | 5 | 32 | 38.2064 | 2.354 | 4 |
| 7 | 17.5299 | 5.055 | 6 | 33 | 38.7126 | 2.324 | 11 |
| 8 | 18.0922 | 4.899 | 9 | 34 | 40.7693 | 2.211 | 6 |
| 9 | 18.6293 | 4.759 | 28 | 35 | 41.1243 | 2.193 | 3 |
| 10 | 20.532 | 4.322 | 86 | 36 | 41.5821 | 2.170 | 4 |
| 11 | 20.5602 | 4.316 | 86 | 37 | 44.1374 | 2.050 | 6 |
| 12 | 20.5682 | 4.315 | 88 | 38 | 44.2515 | 2.045 | 7 |
| 13 | 20.7163 | 4.284 | 100 | 39 | 44.4087 | 2.038 | 5 |
| 14 | 21.7055 | 4.091 | 58 | 40 | 44.8425 | 2.020 | 5 |
| 15 | 23.0651 | 3.853 | 29 | 41 | 45.0357 | 2.011 | 8 |
| 16 | 23.8201 | 3.733 | 31 | 42 | 45.5954 | 1.988 | 4 |
| 17 | 24.3425 | 3.654 | 40 | 43 | 45.9013 | 1.975 | 4 |
| 18 | 25.006 | 3.558 | 32 | 44 | 46.5049 | 1.951 | 6 |
| 19 | 28.3283 | 3.148 | 12 | 45 | 46.9458 | 1.934 | 4 |
| 20 | 29.2786 | 3.048 | 6 | 46 | 48.4119 | 1.879 | 6 |
| 21 | 29.4957 | 3.026 | 14 | 47 | 48.7913 | 1.865 | 5 |
| 22 | 30.0167 | 2.975 | 4 | 48 | 49.4939 | 1.840 | 5 |
| 23 | 30.6211 | 2.917 | 8 | 49 | 49.8142 | 1.829 | 6 |
| 24 | 30.8891 | 2.893 | 7 | 50 | 51.6904 | 1.767 | 5 |
| 25 | 31.3827 | 2.848 | 11 | 51 | 52.0935 | 1.754 | 4 |
| 26 | 33.5165 | 2.672 | 12 | 52 | 54.2268 | 1.690 | 6 |

Рентгенограмма порошка Ga2(SO4)3.18H2O







с использованием пропанола-2, и обработанных при разных температурах: а – выделенный осадок; b – прогрев на плитке; с – выдержка 20 мин при 200 °С, d – выдержка 1 ч при 360 °С; е – выдержка 20 мин при 200 °С и 1 ч при 360 °С. Обезвоженный сульфат галлия при нагревании разлагается по реакции

$$Ga_2(SO_4)_3 = Ga_2O_3 + 3SO_3 \tag{4}$$

В режиме дериватографии (нагрев со скоростью 10 град/мин) разложение начинается при 680 ℃ (рис. 5).



Рис. 5. Дериватограмма $Ga_2(SO_4)_3$.

Таким образом, в результате проведенного исследования определены условия синтеза безводного сульфата галлия $Ga_2(SO_4)_3$. Рекомендуется термиче-

Список литературы:

1. Palacin M.R. Recent advances in rechargeable battery materials: a chemist's perspective // Chem. Soc. Rev. 2009. V. 38. P. 2565–2575.

2. Dunn B., Kamath H., Tarascon J.M. Electrical energy storage for the grid: a battery of choices // Science. 2011. V. 1334. P. 928–935.

3. Wang Y., Li H., Chen M., Yang X., Jiang D. Synthesis and electrochemical performance of LiFePO₄/C cathode materials from Fe₂O₃ for high-power lithium-ion batteries // Ionics. 2017. V. 23. No 2. P. 377–384.

4. Xiang X., Zhang K., Chen J. Recent advances and prospects of cathode materials for sodium-ion batteries // Adv. Mater. 2015. V. 27. P. 5343–5364.

5. Barpanda P., Oyama G., Ling C.D., Yamada A. Krohnkite-type $Na_2Fe(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ as a novel 3.25 V insertion compound for Na-ion batteries // Chem. Mater. 2014. V. 26. P. 1297–1299.

6. Иванова Р.В. Химия и технология галлия. М.: Металлургия, 1973. 320 с.

7. Федоров П.И., Мохосоев М.В., Алексеев Ф.П. Химия галлия, индия и таллия. Новосибирск: Наука, 1977. 224 с.

8. Яценко С.П. Изотерма растворимости в системе окись галлия–серный ангидрид–вода при 20° // Журн. неорган. химии. 1961. Т. 6. С. 1922–1925.

9. Fricke R., Blencke W. Beiträge zur chemie

Конечный продукт представляет собой Ga₂O₃ моноклинной модификации (рис. 6, JCPDS card 43-1012), рассчитанные параметры решетки a = 12.253(6), b = 3.038(2), c = 5.785(3) Å, $\beta = 103.86(3)^{\circ}$. Судя по уширению линий на рентгенограмме, образец находится в наноразмерном состоянии.



Рис. 6. Рентгенограмма образца Ga_2O_3 , полученного разложением $Ga_2(SO_4)_3$.

ское разложение восемнадцативодного гидрата по реакции (3). Безводный сульфат галлия слабо гигроскопичен и требует хранения в эксикаторе.

References:

1. Palacin M.R. Recent advances in rechargeable battery materials: a chemist's perspective // Chem. Soc. Rev. 2009. V. 38. P. 2565–2575.

2. Dunn B., Kamath H., Tarascon J.M. Electrical energy storage for the grid: a battery of choices // Science. 2011. V. 1334. P. 928–935.

3. Wang Y., Li H., Chen M., Yang X., Jiang D. Synthesis and electrochemical performance of LiFePO_4/C cathode materials from Fe_2O_3 for high-power lithium-ion batteries // Ionics. 2017. V. 23. No 2. P. 377–384.

4. Xiang X., Zhang K., Chen J. Recent advances and prospects of cathode materials for sodium-ion batteries // Adv. Mater. 2015. V. 27. P. 5343–5364.

5. Barpanda P., Oyama G., Ling C.D., Yamada A. Krohnkite-type $Na_2Fe(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ as a novel 3.25 V insertion compound for Na-ion batteries // Chem. Mater. 2014. V. 26. P. 1297–1299.

6. Ivanova R.V. Khimiya i tekhnologiya galliya [Chemistry and technolodgy of gallium]. Moscow: Metallurgiya Publ., 1973. 320 p. (in Russ.).

7. Fedorov P.I., Mokhosoev M.V., Alexeev F.P. Khimiya galliya, indiya i talliya [Chemistry of gallium, indium and tallium]. Novosibirsk: Nauka Publ., 1977. 224 p. (in Russ.).

8. Yatcenko S.P. Solubility isotherm in the Ga_2O_3 -SO_3-H₂O system at 20-degrees // Zhurn. neorg. khimii des galliums // Z. anorg. allg. Chem. 1925. B. 143. S. 183–193.

10. Kokkoros P.A. Röntgenuntersuchung der wasserfreien sulfate der dreiwertigen metalle eisen, chrom und gallium // Tscher. Miner. Petrog. 1965. V. 10. P. 45–51.

11. Krause M., Gruehn R. Contributions on the thermal behavior of sulphates. XVII. Single crystal structure refinements of $In_2(SO_4)_3$ and $Ga_2(SO_4)_3$ // Z. Krist. 1995. Bd. 210. S. 427–431.

12. Baudler M., Brauer G., Feher F., F. Huber, Klement R., Kwasnik W., Schenk P.W., Schmeisser M., Steudel R. Handbuch der praparativen Anorganischen Chemie. Stuttgart: Enke Verlag, 1975. 608 s.

13. Федоров П.И, Чжан Чи-юинь. Система Na,Al//SO₄ // Журн. неорган. химии. 1966. Т. 11. № 3. С. 669–671.

14. Федоров П.И., Акчурин Р.Х. Индий. М.: Наука, 2000. 276 с.

(Russian J. Inorg. Chem.). 1961. V. 6. P. 1922–1925 (in Russ.).

9. Fricke R., Blencke W. Beiträge zur chemie des galliums // Z. anorg. allg. Chem. 1925. B.143. S. 183–193.

10. Kokkoros P.A. Röntgenuntersuchung der wasserfreien Sulfate der dreiwertigen Metalle Eisen, Chrom und Gallium // Tscher. Miner. Petrog. 1965. V. 10. P. 45–51.

11. Krause M., Gruehn R. Contributions on the thermal behavior of sulphates. XVII. Single crystal structure refinements of $In_2(SO_4)_3$ and $Ga_2(SO_4)_3$ // Z. Krist. 1995. Bd. 210. S. 427–431.

Baudler M., Brauer G., Feher F., F. Huber, Klement R., Kwasnik W., Schenk P.W., Schmeisser M., Steudel R. Handbuch der praparativen Anorganischen Chemie. Stuttgart: Enke Verlag, 1975. 608 s.

13. Fedorov P.I., Jiang Chi-Juing. The system Na, $Al//SO_4$ // Zhurn. neorg. khimii (Russian J. Inorg. Chem.). 1966. V. 11. No 3. P. 669–671 (in Russ.).

14. Fedorov P.I., Akchurin R.H. Indium. M.: Nauka Publ., 2000. 276 p. (in Russ.); Peking: Ed. Peking University Press, 2005 (in Chinese).

Об авторах:

Пройдакова Вера Юрьевна, магистр кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов им. К.А. Большакова Института тонких химических технологий ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Кузнецов Сергей Викторович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН (119991, Россия, Москва, ул. Вавилова, д. 38).

Воронов Валерий Вениаминович, кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН (119991, Россия, Москва, ул. Вавилова, д. 38).

Федоров Павел Павлович, доктор химических наук, профессор кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов им. К.А. Большакова Института тонких химических технологий ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86); заведующий лабораторией Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН (119991, Россия, Москва, ул. Вавилова, д. 38).