



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108586263 B

(45)授权公告日 2019.09.10

(21)申请号 201810500525.X

(22)申请日 2018.05.23

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108586263 A

(43)申请公布日 2018.09.28

(73)专利权人 武汉大学

地址 430072 湖北省武汉市武昌区珞珈山
武汉大学

(72)发明人 陈果 王红 郭小峰

(74)专利代理机构 武汉科皓知识产权代理事务
所(特殊普通合伙) 42222

代理人 马丽娜

(51)Int.Cl.

C07C 209/68(2006.01)

C07C 211/63(2006.01)

(56)对比文件

CN 1762979 A,2006.04.26,

CN 105017031 A,2015.11.04,

审查员 刘彦明

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种四乙基四氟硼酸铵的简便制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种电子电源用电解质盐—四乙基四氟硼酸铵的制备方法,采用市售四乙基氯化铵和四氟硼酸钠作为合成原料,以水为溶剂,按照四乙基氯化铵:氟硼酸钠=0.2-1:1的摩尔比投料,搅拌反应后收集固体,得到四乙基四氟硼酸铵粗品;将所得粗品于室温下用少量水剧烈搅拌分散10-60分钟,过滤;然后将滤得的固体用-10℃-0℃的乙醇洗涤,干燥后,得到四乙基四氟硼酸铵。本发明投料后直接过滤可获得产品粗品,经一步简单提纯可得到高纯品,步骤简单,生产周期短,产率高,纯度高,整个过程中所用有机溶剂仅为少量洗涤用乙醇,不污染环境,对设备要求极低,合成过程中无需真空、防腐蚀、加热,能耗与成本均显著降低。

1. 一种四乙基四氟硼酸铵的简便制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 在10~60℃、搅拌条件下,将四乙基氯化铵水溶液逐滴缓慢滴入氟硼酸钠水溶液中,待四乙基氯化铵和氟硼酸钠的摩尔比达到0.2-1:1后停止滴加,继续搅拌反应5-60分钟,然后收集固体粗品;

(2) 将所得粗品于室温下用少量水剧烈搅拌分散10-60分钟,过滤;然后将滤得的固体用-10℃-0℃的乙醇洗涤,干燥后,得到四乙基四氟硼酸铵。

2. 根据权利要求1所述的四乙基四氟硼酸铵的简便制备方法,其特征在于:四乙基氯化铵水溶液的浓度为2-7mol/L;氟硼酸钠水溶液的浓度为2-7mol/L。

3. 根据权利要求1所述的四乙基四氟硼酸铵的简便制备方法,其特征在于:四乙基氯化铵和氟硼酸钠的摩尔比为0.85:1。

4. 根据权利要求1所述的四乙基四氟硼酸铵的简便制备方法,其特征在于:步骤(1)中收集固体粗品的方式为:通过室温下减压过滤或常压过滤收集固体粗品。

5. 根据权利要求1所述的四乙基四氟硼酸铵的简便制备方法,其特征在于:步骤(2)中干燥的方式为:(i) 室温晾干;或(ii) 放入真空干燥箱中,压力为0.001MPa,于4-24小时内逐渐从室温升至50℃真空干燥。

一种四乙基四氟硼酸铵的简便制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于化学合成技术领域,具体涉及一种电子电源用电解质盐—四乙基四氟硼酸铵的制备方法。

背景技术

[0002] 四乙基四氟硼酸铵($(C_2H_5)_4N=BF_4^-$)常用作有机系超级电容器的电解质盐,传统方法常采用季铵碱或季铵盐为原料与氟硼酸反应制备四乙基四氟硼酸铵。然而,采用季铵碱为原料时,产物中常常会带有很多钾、钠等金属离子,影响产品的纯度;采用季铵盐为原料时,存在着反应温度高、溶液毒性大、由于有机溶剂难回收造成的成本高以及环境污染等问题。

[0003] 专利文献CN1768979A公开了一种利用氟硼酸和四乙基卤化铵盐合成四乙基四氟硼酸铵的方法,氟硼酸和四乙基卤化铵于 $10-50^{\circ}C$ 和醇类有机溶剂存在下进行交换反应,于 $30-90^{\circ}C$ 、减压脱卤化氢后得到产物,经重结晶和低温减压干燥,可得到高纯合格的四乙基四氟硼酸铵,然而该方法存在加热与减压耗时长、能耗高,副产物卤化氢高腐蚀,对设备要求高,且容易污染环境等问题。

[0004] 专利文献CN105017031A公开了一种利用氟硼酸钾和四乙基卤化铵合成四乙基四氟硼酸铵的方法,氟硼酸钾和四乙基卤化铵在有机溶剂中反应,副产物氟硼酸钾不溶于有机溶剂并析出。滤除氟硼酸钾后,对滤液低温冷冻析出高纯四乙基四氟硼酸铵。然而,该方法制备一次总需时16-26小时,生产周期过长,且需长期搅拌和大量使用有机溶剂,环境污染严重。

发明内容

[0005] 针对以上存在的技术问题,本发明提供一种四乙基四氟硼酸铵的简便制备方法,以氟硼酸钠和四乙基氯化铵为原料、以水为溶剂制备四乙基四氟硼酸铵,该方法环境友好,合成过程中无需真空、防腐蚀、加热等措施,对设备要求极低,生产周期非常短,生产周期可控制在一小时内,有机溶剂方面仅需少量可反复使用的乙醇,可大大提高生产效率和降低生产成本,且对环境友好。

[0006] 发明人在实验室尝试研究使用水作溶剂的合成可行性时,原定在搅拌下将氟硼酸溶液滴入四乙基氯化铵溶液中。实际操作时误将氟硼酸钠水溶液当做氟硼酸水溶液滴入,结果发现,上述溶液中有固体析出,而正常操作时直至减压浓缩前均无沉淀出现。收集沉淀,表征发现沉淀主要成分为四乙基四氟硼酸铵目标产物。该实验表明,尽管四乙基四氟硼酸铵易溶于水,但具备用四乙基氯化铵和氟硼酸钠来进行制备的可能。

[0007] 本发明提供的技术方案具体如下:

[0008] 一种四乙基四氟硼酸铵的简便制备方法,包括以下步骤:

[0009] (1) 在 $10-60^{\circ}C$ 、搅拌条件下,将四乙基氯化铵水溶液逐滴缓慢滴入氟硼酸钠水溶液中,待四乙基氯化铵和氟硼酸钠的摩尔比达到0.2-1:1后停止滴加,继续搅拌反应5-60分

钟,然后收集固体粗品;

[0010] (2)将所得粗品于室温下用少量水剧烈搅拌分散10-60分钟,过滤;然后将滤得的固体用-10℃-0℃的乙醇洗涤,干燥后,得到四乙基四氟硼酸铵,检测纯度大于99.95%,氟离子含量低于90ppm,钠离子含量低于100ppm。

[0011] 四乙基氯化铵水溶液的浓度为2-7mol/L;氟硼酸钠水溶液的浓度为2-7mol/L。优选地,四乙基氯化铵和氟硼酸钠的摩尔比为0.85:1。

[0012] 步骤(1)中收集固体粗品的方式为:通过室温下减压过滤或常压过滤收集固体粗品。

[0013] 步骤(2)中干燥的方式为:(i)室温晾干;或(ii)放入真空干燥箱中,压力为0.001MPa,于4-24小时内逐渐从室温升至50℃真空干燥。

[0014] 本发明具有以下优点和有益效果:

[0015] 1.相比于现有技术中以氟硼酸和四乙基氯化铵为原料,本发明以四乙基氯化铵和四氟硼酸钠为原料,两种合成原料均为固态,运输、储存和包装更为安全方便,投料的精确度更好控制,对设备无腐蚀,降低了设备成本。

[0016] 2.相比于现有技术中的有机溶剂,本发明采用水作溶剂,环境友好,可回收,成本低。

[0017] 3.相比于现有技术中以氟硼酸和四乙基氯化铵为原料会产生副产物氟化氢,本发明的主要副产物为氯化钠,不需要减压除去气体,环境友好。

[0018] 4.相比于现有技术,本发明生产周期极短,生产过程耗时可控制于1小时内,于短时间内可进行重复大量生产,小型设备即可提供巨大产量,且产品纯度不低于现有技术。

[0019] 5.本发明投料后直接过滤可获得产品,经一步简单提纯可得到高纯品,步骤简单,产率高,纯度高,整个过程中所产生副产物仅为中性盐氯化钠,不污染环境,对设备要求极低,合成过程中无需真空、防腐蚀、加热,能耗与成本均显著降低。

具体实施方式

[0020] 下面结合具体实施方式对本发明的技术方案作进一步的说明。

[0021] 实施例1

[0022] 将市售四乙基氯化铵和市售氟硼酸钠溶于水,分别配成3mol/L的溶液。将两种溶液各100mL混合后,溶液中有沉淀生成,过滤得沉淀约11g,经检验主要成分为四乙基四氟硼酸铵。

[0023] 实施例2

[0024] 将市售四乙基氯化铵和四氟硼酸钠分别溶于水,配成6mol/L溶液各100mL,室温搅拌下,将四乙基氯化铵溶液滴入四氟硼酸钠溶液中。随着滴加的进行,溶液逐渐由澄清变为浑浊。滴加完毕后减压过滤,少量冰水洗涤,得湿盐状固体103g。用硝酸银比浊法检验,氟离子含量较高,表明粗品中混有一定量的氯化钠。

[0025] 实施例3

[0026] 将市售四乙基氯化铵和四氟硼酸钠分别溶于水,配成6mol/L溶液各100mL,室温搅拌下,将四乙基氯化铵溶液滴入四氟硼酸钠溶液中。随着滴加的进行,溶液逐渐由澄清变为浑浊。滴加至40mL时,减压过滤,滤液收集后继续滴加四乙基氯化铵溶液20mL,所生成的固

体再次抽滤。上述步骤重复,直至100mL四乙基氯化铵溶液全部滴加完毕。每次滤得的固体均用少量冰水洗涤并单分别保存,用硝酸银比浊法检验,最后两次过滤所得固体有明显氯离子检出。

[0027] 实施例4

[0028] (1) 四乙基四氟硼酸铵的合成

[0029] 室温搅拌下,将85mL 6mol/L四乙基氯化铵溶液滴入100mL 6mol/L四氟硼酸钠溶液中。随着滴加的进行,溶液逐渐由澄清变为浑浊。滴加完毕后,减压抽滤,固体用少量冰水洗涤,得湿盐状粗品91g。用硝酸银比浊法检验,氯化钠含量低于1%。

[0030] (2) 四乙基四氟硼酸铵的提纯

[0031] 四乙基四氟硼酸铵的现有提纯方法为重结晶,但加热环节能耗高,冷却耗时长,且收率不高,本实施例考虑将粗品分散于少量水中,其中所含的微量杂质溶于水,过滤实现提纯。

[0032] 将湿盐状粗品50g与20mL水混合,室温下剧烈搅拌分散15分钟,减压过滤收集固体,滤液收集备用(滤液A),所得固体依次用冰水、-10℃-0℃乙醇洗涤,尽量抽干,然后将产物防尘自然晾干至恒重,得白色四乙基四氟硼酸铵固体33g,从市售四乙基氯化铵原料至最终产物,总产率为54.3%,检测纯度大于99.95%,氯离子含量低于90ppm,钠离子含量低于100ppm。

[0033] 实施例5

[0034] (1) 四乙基四氟硼酸铵的合成

[0035] 室温搅拌下,将85mL 6mol/L四乙基氯化铵溶液滴入100mL 6mol/L四氟硼酸钠溶液中。随着滴加的进行,溶液逐渐由澄清变为浑浊。滴加完毕后,减压抽滤,固体用少量冰水洗涤,得湿盐状粗品92g。用硝酸银比浊法检验,氯化钠含量低于1%。

[0036] (2) 四乙基四氟硼酸铵的提纯

[0037] 将步骤(1)得到的湿盐状粗品50g分散在实施例4的步骤(2)所得的滤液A中,得到粗品分散液,室温下剧烈搅拌分散15分钟,减压过滤收集固体,滤液收集备用(滤液B),固体依次用冰水、-10℃-0℃乙醇洗涤,尽量抽干,然后将产物放入真空干燥箱中,压力0.001MPa,于12小时内逐渐从室温升至60℃真空干燥,最终得白色四乙基四氟硼酸铵固体40g,从市售四乙基氯化铵原料至最终产物,总产率65.8%,检测纯度大于99.95%,氯离子含量低于90ppm,钠离子含量低于100ppm。

[0038] 经反复实验表明,滤液替代纯水作为分散液可有效提高总产率,这种替代可反复使用至少5次而不影响产品纯度。

[0039] 对比例1

[0040] 将市售四乙基氯化铵溶于100mL乙醇,配成质量分数为40%的溶液,搅拌下向该溶液中滴入53mL质量分数为40%的市售氟硼酸水溶液,此时四乙基氯化铵和氟硼酸的摩尔比为1:1。滴加完毕后无任何沉淀生成,减压浓缩后有大量沉淀生成,经检验主要成分为四乙基四氟硼酸铵。

[0041] 对比例2

[0042] 将市售四乙基氯化铵溶于100mL水,配成6mol/L的溶液,搅拌下向该溶液中滴入133mL质量分数40%的市售氟硼酸水溶液,两种原料的摩尔比为1:1。滴加完毕后无任何沉

淀生成,减压浓缩后有沉淀生成,但水溶液的减压浓缩极为耗时耗能,不适于工业化生产。

[0043] 对比例3

[0044] 尝试用乙醇作单一溶剂,以市售四乙基四氟硼酸铵和氟硼酸钠为原料,制备四乙基四氟硼酸铵。结果表明,氟硼酸钠仅微溶于乙醇,反应无法进行。

[0045] 对比例4

[0046] 将市售四乙基氯化铵配成质量分数40%的乙醇溶液,将市售氟硼酸钠配成质量分数40%的水溶液。向100mL四乙基氯化铵乙醇溶液中滴加66mL氟硼酸钠水溶液,两者摩尔比为1:1。滴加完毕后,溶液中有沉淀生成,过滤收集沉淀,经检验主要成分为氯化钠。

[0047] 对比例5

[0048] 将市售四乙基氯化铵和四氟硼酸钠分别溶于水,配成6mol/L溶液各100mL,于室温下快速混合均匀,立刻有大量白色胶状固体析出,反应混合物极其粘稠,无法过滤收集固体。

[0049] 对比例6

[0050] 将市售四乙基氯化铵和四氟硼酸钠分别溶于水,配成6mol/L溶液各100mL,于60℃下混合均匀,4℃冰箱中冷却,析出大量固体,整个溶液几乎凝固,无法过滤收集固体。

[0051] 对比例7

[0052] 将市售四乙基氯化铵和四氟硼酸钠分别溶于水,配成6mol/L溶液各100mL,于60℃下混合均匀,冷却至室温,低于35℃时大量固体析出,固体颗粒过小导致溶液粘稠,减压过滤困难。将少量混合物减压抽滤,所得固体用硝酸银比浊法检验,混有大量氯化物。

[0053] 综合以上试验结果和数据,采用本合成方法制备四乙基四氟硼酸铵制备周期短,设备要求低,有机溶剂仅需少量可重复使用的乙醇,环境友好,小型设备即可快速短周期进行大量生产,粗品利于提纯,很容易即可得到高纯度的产品,是一种简便且高效的合成方法。