



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115872902 A

(43) 申请公布日 2023.03.31

(21) 申请号 202211581438.4

(22) 申请日 2022.12.09

(71) 申请人 湖南铱太科技有限公司

地址 410012 湖南省长沙市岳麓区岳麓街
道麓山南路966号第7栋第二层

(72) 发明人 李震宇 李林鸿 曾强 潘逸宁

(74) 专利代理机构 长沙智勤知识产权代理事务
所(普通合伙) 43254

专利代理师 曾芳琴

(51) Int. Cl.

C07C 257/12 (2006.01)

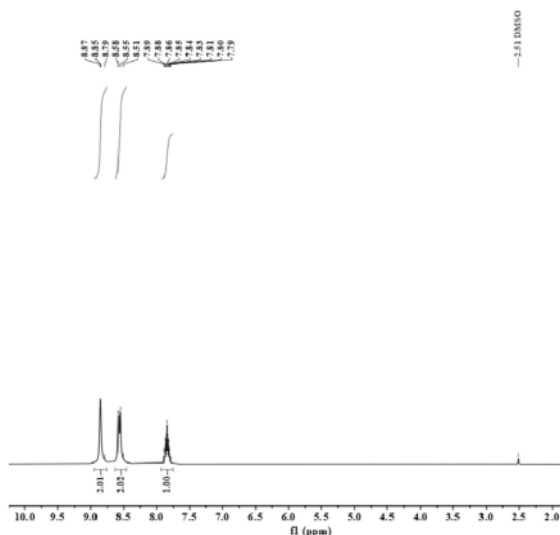
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54) 发明名称

一种甲脒氢碘酸盐的绿色提纯方法

(57) 摘要

本发明公开一种甲脒氢碘酸盐的绿色提纯方法,其以超纯水为纯化溶剂,将旋蒸得到的粗产物加热溶解之后形成饱和水溶液,之后在低温的环境下析出提纯后的晶体。本发明避免了传统工艺中易燃易爆、易挥发、有毒性的有机溶剂的使用,整个制备过程绿色、安全、无污染,为甲脒氢碘酸盐的规模化生产提供了一条可行的工艺路线。



1. 一种甲脒氢碘酸盐的绿色提纯方法,其特征在于,包括以下步骤:
 - (1) 将醋酸甲脒固体溶于氢碘酸中,在30~60℃下搅拌反应2~4h;
 - (2) 将步骤(1)得到的反应液过滤,然后在70~100℃下旋蒸,将溶剂蒸干,收集粗产物;
 - (3) 将粗产物溶于超纯水中,在40~80℃下搅拌至完全溶解,得到产物的饱和溶液;
 - (4) 将步骤(3)得到的饱和溶液置于0~5℃下结晶纯化16-24h后过滤得到甲脒氢碘酸盐白色片状晶体;
 - (5) 重复步骤(3)、(4)至少两次;
 - (6) 将多次结晶得到的甲脒氢碘酸盐白色片状晶体放入80~100℃真空烘箱中充分烘烤16-24h,得到白色片状的甲脒氢碘酸盐。
2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)中氢碘酸和醋酸甲脒的摩尔比为1.02~1.05。
3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(3)中超纯水的电阻率 $\geq 18.25\text{M}\Omega$ 。

一种甲脒氢碘酸盐的绿色提纯方法

技术领域

[0001] 本发明属于化合物提纯技术领域,具体涉及一种甲脒氢碘酸盐的绿色提纯方法。

背景技术

[0002] 甲脒氢碘酸盐是甲脒碘基钙钛矿的关键原料之一,随着钙钛矿光伏技术进入产业化发展的黄金时期,开发规模化生产甲脒氢碘酸盐的工艺迫在眉睫。提纯工序是整个甲脒氢碘酸盐制备过程中的关键步骤,提纯后的产品才能满足高品质钙钛矿薄膜的要求。目前,实验室中常用的提纯工艺是将粗产物溶于无水乙醇中形成饱和溶液,通过加入大量乙醚使甲脒氢碘酸盐充分析出,之后重复加无水乙醇溶解和加乙醚析晶,达到多次提纯的效果。实验室工艺中用到的无水乙醇和乙醚有机溶剂具有易燃易爆、易挥发且有毒的特点,难以实现工业化制备。因此,从成本和安全性的角度考虑,开发一条适用于甲脒氢碘酸盐工业化生产的绿色工艺路线具有重要的意义。

发明内容

[0003] 本发明的目的是提供一种甲脒氢碘酸盐的绿色提纯方法,避免易燃易爆、易挥发、有毒的有机溶剂的使用,为甲脒氢碘酸盐的规模化生产提供了一条绿色、低成本的工艺路线。

[0004] 为实现上述目的,本发明提出的一种甲脒氢碘酸盐的绿色提纯方法包括以下步骤:

[0005] (1) 将醋酸甲脒固体溶于氢碘酸中,在30~60℃下搅拌反应2~4h;

[0006] (2) 将步骤(1)得到的澄清透明溶液过滤,然后在70~100℃下旋蒸,将溶剂蒸干,收集粗产物;

[0007] (3) 将粗产物溶于超纯水中,在40~80℃下搅拌至完全溶解,得到产物的饱和溶液;

[0008] (4) 将步骤(3)得到的饱和溶液置于0~5℃下结晶纯化16-24h后过滤得到甲脒氢碘酸盐白色片状晶体;

[0009] (5) 重复步骤(3)、(4)至少两次;

[0010] (6) 将多次结晶得到的甲脒氢碘酸盐白色片状晶体放入80~100℃真空烘箱中充分烘烤16-24h,得到白色片状的甲脒氢碘酸盐。

[0011] 优选地,步骤(1)中氢碘酸和醋酸甲脒的摩尔比为1.02~1.05,确保氢碘酸过量,使反应充分进行,该反应的化学方程式如下:

[0012] $[\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2]^+\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HI} \rightarrow [\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2]^+\text{I}^- + \text{CH}_3\text{COOH}$

[0013] 优选地,步骤(3)中超纯水的电阻率 $\geq 18.25\text{M}\Omega$,保证纯化用的水中的各种杂质含量保持一个较低的值。

[0014] 本发明采用超纯水作为提纯溶剂,通过将旋蒸粗品加热溶解在提纯溶剂中,后在低温下使产品析出,得到了提纯后的甲脒氢碘酸盐。

附图说明

[0015] 图1是实施例1中提纯后的甲脒氢碘酸盐晶体核磁共振氢谱图；

[0016] 图2是对比例1中甲脒氢碘酸盐晶体核磁共振氢谱图。

具体实施方式

[0017] 下面结合附图和实施例对本发明作进一步的详细说明。可以理解的是，此处所描述的具体实施例仅仅用于解释本发明，而非对本发明的限定。

[0018] 实施例1：

[0019] (1) 将20.82g醋酸甲脒加入到烧杯中，按照醋酸甲脒与氢碘酸的摩尔比为1.02的量向烧杯中加入55wt%浓度的氢碘酸28.07mL，并在30℃下搅拌反应2h。

[0020] (2) 将步骤(1)得到的反应液过滤后倒入茄形瓶中，再放在旋转蒸发仪上蒸干，旋蒸温度70℃，真空泵压力为0.09MPa，获得甲脒氢碘酸盐粗产物。

[0021] (3) 将粗产物倒入烧杯中，并向其中加入30mL超纯水，在40℃下搅拌至固体完全溶解，获得饱和溶液。

[0022] (4) 将饱和溶液倒入结晶皿中，置于低温浴槽中结晶纯化24h，浴槽温度为0℃，后经过过滤后获得白色片状晶体。

[0023] (5) 重复步骤(3)和(4)两次。

[0024] (6) 将白色片状晶体放入80℃真空烘箱中充分烘烤24h，获得提纯后的甲脒氢碘酸盐晶体。

[0025] 提纯后得到的甲脒氢碘酸盐晶体的核磁共振氢谱图如附图1所示，可见提纯后的产品除溶剂峰之外无其他杂峰，三个主峰的面积比为1:2:2，对应着氢原子的个数比为1:2:2，符合甲脒氢碘酸盐的结构，表明产物较纯。

[0026] 对比例1：

[0027] (1) 将20.82g醋酸甲脒加入到烧杯中，按照醋酸甲脒与氢碘酸的摩尔比为1.02的量向烧杯中加入55wt%浓度的氢碘酸28.07mL，并在30℃下搅拌反应2h。

[0028] (2) 将步骤(1)得到的反应液过滤后倒入茄形瓶中，再放在旋转蒸发仪上蒸干，旋蒸温度70℃，真空泵压力为0.09MPa，获得甲脒氢碘酸盐粗产物。

[0029] (3) 将粗产物收集后放入80℃真空烘箱中充分烘烤16-24h，获得甲脒氢碘酸盐产物。

[0030] 甲脒氢碘酸盐晶体的核磁共振氢谱图如附图2所示，可见未经过超纯水提纯的产品存在其他杂峰，杂峰的面积分别为0.03、0.01、0.01。杂峰的出现导致三个主峰的面积偏离理论值1:2:2，表明产物中氢原子的个数偏离了甲脒氢碘酸盐的结构，产物纯度较低。

[0031] 实施例2：

[0032] (1) 将20.82g醋酸甲脒加入到烧杯中，按照醋酸甲脒与氢碘酸的摩尔比为1.05的量向烧杯中加入55wt%浓度的氢碘酸28.90mL，并在60℃下搅拌反应4h。

[0033] (2) 将步骤(1)得到的反应液过滤后倒入茄形瓶中，再放在旋转蒸发仪上蒸干，旋蒸温度100℃，真空泵压力为0.09MPa，获得甲脒氢碘酸盐粗产物。

[0034] (3) 将粗产物倒入烧杯中，并向其中加入20mL超纯水，在70℃下搅拌至固体完全溶解，获得饱和溶液。

[0035] (4) 将饱和溶液倒入结晶皿中,并置于低温浴槽中结晶纯化24h,浴槽温度为5℃,后经过过滤后获得白色片状晶体。

[0036] (5) 重复步骤(3)和(4)两次。

[0037] (6) 将白色片状晶体放入100℃真空烘箱中充分烘烤24h,获得提纯后的甲脒氢碘酸盐晶体。

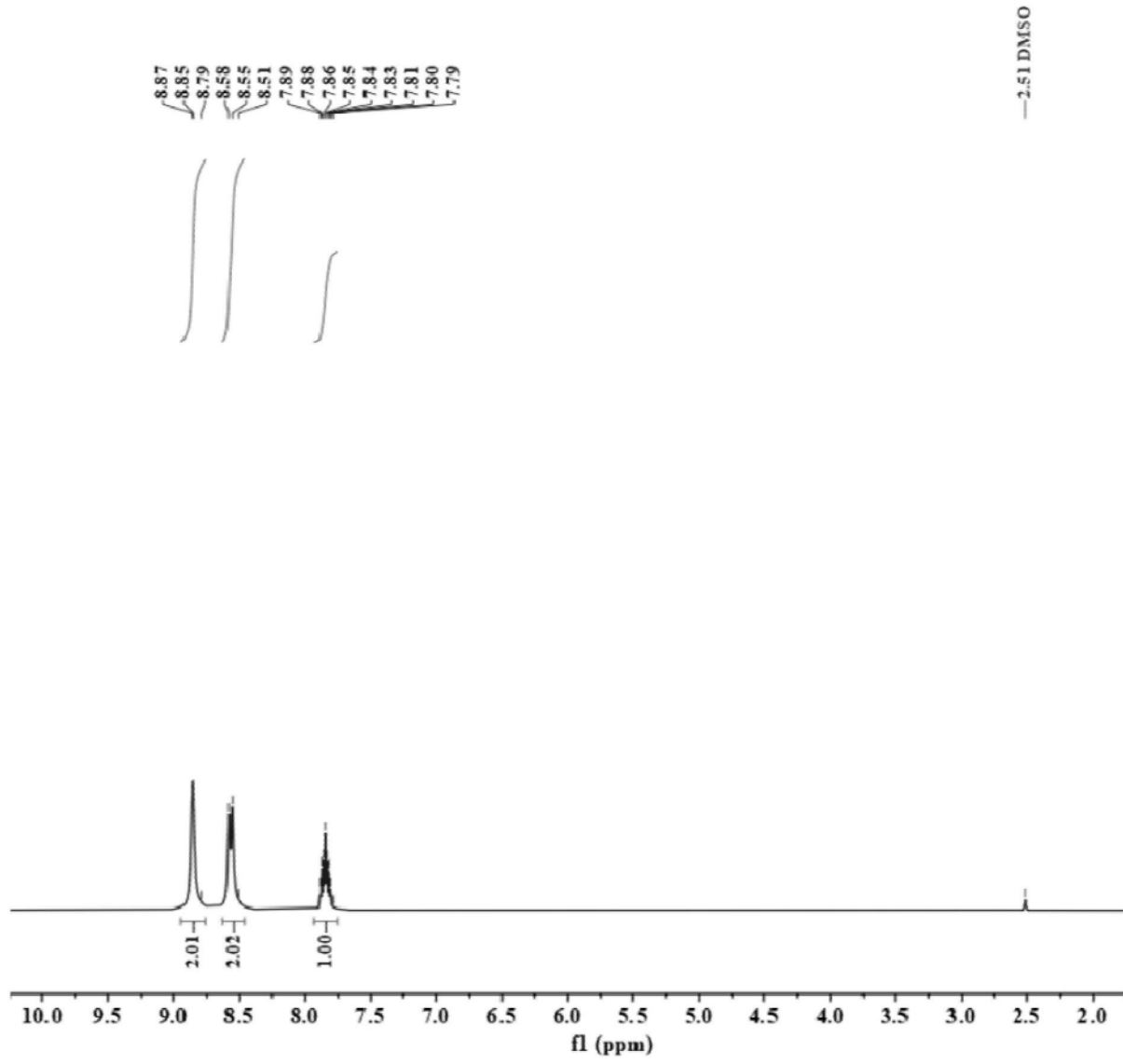


图1

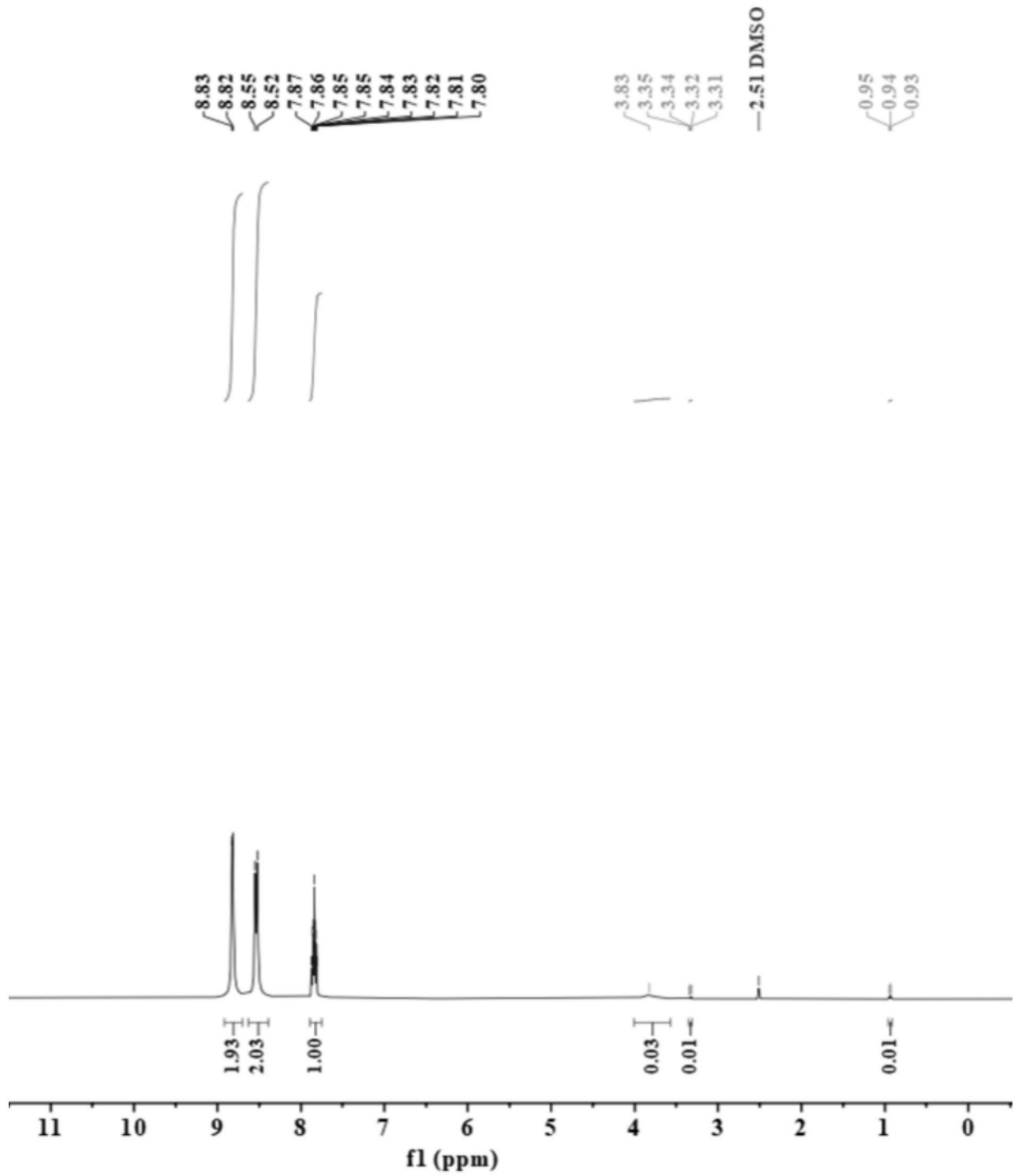


图2