高纯氟化剂制备及应用

吴祥虎[1]，崔武孝[2]

（1. 湖北和远新材料有限公司，湖北 宜昌 443000；
2. 洛阳森蓝化工材料科技有限公司，河南 洛阳 471000）

［摘 要］从含氟材料的氟化途径，探讨氟化剂在含氟材料制备中的作用。介绍氟化剂的种类，阐述以氟气（氟氮气）以及HF为原料的高纯氟化剂的制备方法，及几种重要高纯氟化剂（五氟化碘、四氟化硫、五氟化磷、N-氟代双苯磺酰胺）的制备方法及应用。分析高纯氟化剂制备存在的问题，指出安全、高效、环保的制备方法是未来高纯氟化剂开发研究的方向。

［关键词］含氟材料；高纯氟化剂；制备方法；应用
［中图分类号］TQ124.3 ［文献标志码］A ［文章编号］2097-4566（2025）09-0074-07

Preparation and application of high-purity fluorinating agents

WU Xianghu[1], CUI Wuxiao[2]

（1. *Hubei Heyuan New Materials Co., Ltd., Yichang* 443000, *China*;
2. *Luoyang Senlan Chemical Materials Technology Co., Ltd., Luoyang* 471000, *China*）

Abstract: The role of fluorinating agents in the preparation of fluorine-containing materials is explored through their fluorination pathways. The classification of fluorinating agents, preparation methods of high-purity fluorinating agents with fluorine gas (fluorine nitrogen gas) and HF as materials are introduced, as well as the preparation techniques of several important high-purity fluorinating agents, including iodine pentafluoride, sulfur tetrafluoride, phosphorus pentafluoride, and N-fluorobisbenzenesulfonamide. The problems in the preparation of high-purity fluorinating agents are analyzed, and pointing out that safe, efficient and environmentally friendly preparation methods are the direction for future research and development of high-purity fluorinating agents.

Key words: fluorinated materials; high-purity fluorinating agents; preparation methods; applications

0 引言

氟原子在所有元素中具有最强的电负性、较小的原子半径，可形成高强度、高能量的化学键，C—F共价键键能达485 kJ/g。因此含氟功能性材料具有多种优异的性能（见图1），使其在原子能工业、电力工业、电子工业、医药化工等领域有着重要用途。

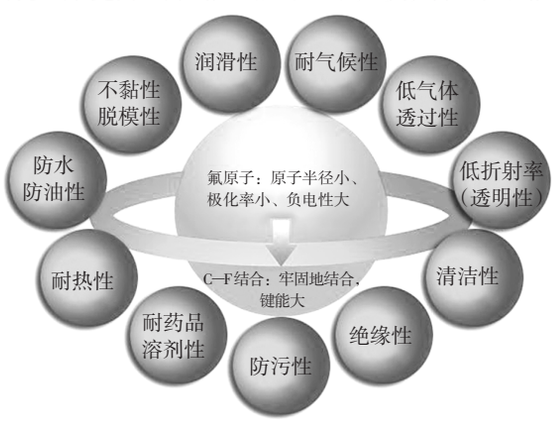

图1 含氟功能性材料的性能

Fig. 1 Properties of fluorinated functional materials

氟化工产业链及其附加值如图2所示。从氟化工的产业链特征来看，从萤石开始，随着产品加工深度增加，其技术门槛也提高，产品的附加值增加，氟化工行业的价值中心在中下游。含氟精细化学品属于氟化工的高端产品，在整个产业链中附加值最高。

含氟材料主要包括高能含氟材料、含氟农药、含氟医药、含氟电子化学品、氟聚合物、含氟锂电

［收稿日期］2025-08-08

［作者简介］吴祥虎（1989-），男，湖北监利人，工程师，湖北和远新材料有限公司总经理，研究方向：含氟、硅、氯等电子特气材料项目的研发及产业化。

［通信作者］崔武孝（1965-），男，河南洛阳人，高级工程师，总工程师，研究方向：电解制氟装置、电解氟化装置，高纯氟气及其下游产品含氟电子气体、含氟医药中间体、含氟高性能材料、含氟锂电材料等项目的研发及工业化。

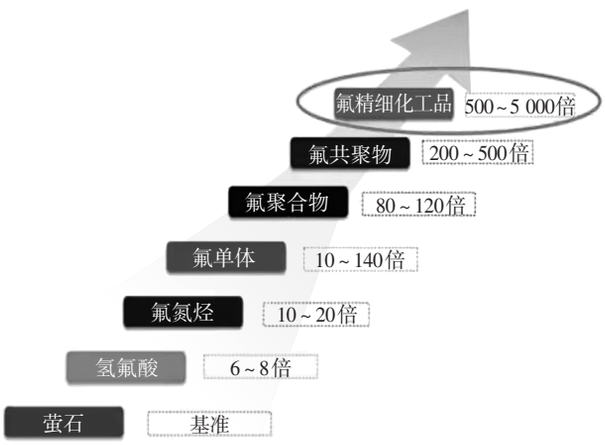

图2　氟化工产业链及其附加值

Fig. 2　Fluorine chemical industry chain and its added value

材料、含氟化学试剂等，在国防工业、汽车、航天航空、IT、微电子、生命工程、功能纺织品、环保工程、新能源和新型建材等高端领域有着难以替代的先导作用。随着我国国民经济快速增长和综合实力不断增强，越来越需要高端氟材料在众多的尖端、高端领域发挥支撑作用，在传统产业技术升级、产品结构调整中发挥带动作用。

含氟材料在制备过程中常采用氟化剂加氟，氟化剂加氟又可分全氟化、选择性氟化、电化学氟化等（见图3）。

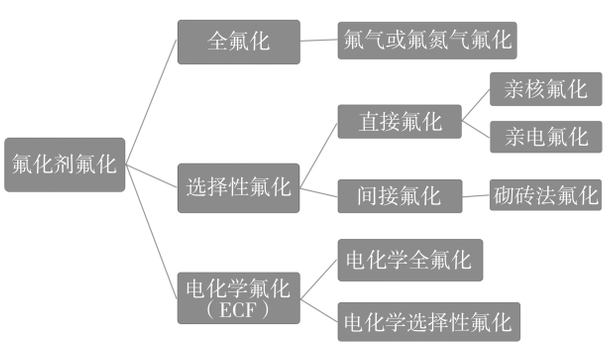

图3　氟化剂加氟途径

Fig. 3　Fluorination pathway of fluorinating agent

由图3可知，选择性氟化可分为直接氟化和间接氟化。直接氟化法涉及C—F键的形成，利用氟化试剂与底物反应，生成需要的含氟化合物[1]。

直接氟化又分亲核氟化和亲电氟化。亲核氟化即通过氟负离子与底物碳原子发生亲核进攻反应来达到氟化的目的，是将氟原子引入有机化合物的重要方法之一。亲电氟化在本质上是氟原子取代氢原子，即一般有机分子首先在碱的存在下生成碳负离子，再与亲电氟化试剂作用形成碳氟键。

间接氟化法也称为合成砌块法，是指利用现成的含氟中间体化合物作为含氟砌块（building block），通过含氟砌块上官能团的转换或新的C—C键的形成，选择性地将含氟砌块引入到有机分子中的合成方法，含氟砌块法不涉及新的C—F键形成。

电化学氟化有电化学全氟化和电化学选择性氟化。电化学全氟化是由美国化学家Simons于1941年发明，故称Simons方法，是目前制取全氟化合物的主要方法。电化学选择氟化的先河是由苏联化学家RozhKov等于1970年开辟的。

开发合适的氟化剂对含氟材料绿色、安全制备具有重要意义。

1　氟化剂种类及制备方法

1.1　亲核型氟化剂

最基本的亲核氟化试剂是HF，大量用于基础氟化物的生产制备。HF比较危险、不方便操作，已开发出其他氟化试剂替代HF[2]，如：

（1）碱金属氟化物NaF、KF、KHF_2、CaF_2、CsF等。

（2）一些强的路易斯酸能够使脂肪多氯化物转化为多氟化物，常用的有五氟化锑（SbF_5）、SbF_5-HF、SiF_4、SF_4、二乙胺基三氟化硫（DAST）及其衍生物双（2–甲氧基乙基）氨基三氟化硫（BAST）。

（3）HF·Pyridine、$Bu_4NH_2F_3$（氟丁基胺）、$Et_3N·3HF$（HF络合腈）、$Me_3N·2HF$（金属络合物）、SiF_4、DAST等，环氧化合物能够与其反应生成邻位氟代的醇。

含氧官能团如羟基、醛、酮、羧酸及其衍生物在亲核氟化剂作用下，氧原子被氟原子取代，生成相应的氟化合物，是合成氟化合物最常用的方法之一。常用试剂有HF·Pyridine、$Bu_4NH_2F_3$、$Et_3N·3HF$、SbF_3、SbF_5、BrF_3、MoF_6、SF_4等[3]。

常用亲核型氟化剂的结构见图4。亲核型氟化剂最常用的有3种：Ishikawa试剂（六氟丙胺）、SF_4、DAST及其衍生物如BAST等。

Ishikawa试剂能够与伯醇、仲醇和叔醇发生取代反应，其中伯醇反应性能比较好，仲醇和叔醇会有消除或偶联的副产物产生。用Ishikawa试剂反应条件温和，选择性高，分子中的环氧键、双键、保护基均不受影响。

DAST氟化剂是液体，在干燥室温条件下能够长期保存，温度超过90 ℃该试剂会分解，并有爆炸的危险。由于DAST试剂使用起来操作简单、通用性强、选择性高，能将羟基化合物转化为单氟代

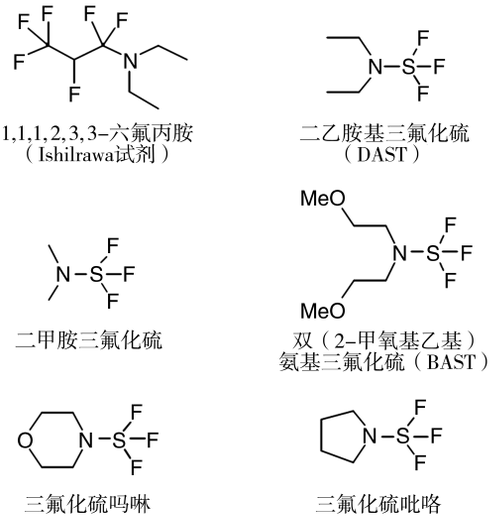

图4 常用亲核型氟化剂的结构

Fig. 4 Structure of commonly used nucleophilic fluorinating reagents

化合物，醛和酮转化为二氟代化合物，对羧酸及其衍生物的羰基则没有影响，在羧酸及其衍生物如酯、内酯、酰胺、内酰胺等存在下能选择性地取代羟基、醛和酮，是目前用途最广的氟化剂之一。

BAST试剂作为亲核氟化剂，可以合成多种手性有机氟化物，且保持产物构型不变。该试剂在二氯甲烷溶剂中常温下就能将二醇转化为氟化物，反应条件温和、收率高、广泛应用于手性医药的制备。

SF_4是氟代能力很强的一种试剂，通常作为催化剂和HF一起使用，能够将羟基、醛和酮分别转化为单氟化物和二氟化物。此外也能把羧基转化为三氟甲基，是合成芳香类三氟甲基化合物的重要氟化剂。SF_4首先将醇转化成带有一个易离去基团的共价中间体$ROSF_3$和氟离子，氟离子与底物发生反应，SF_4最终成为SOF_2。尽管SF_4用途很广，但它的最大缺点是毒性大，沸点低（熔点–121 ℃，沸点–38 ℃），因此它必须在高压釜中进行反应。

磺酸酯，如甲磺酸酯、对甲苯磺酸酯等基团非常容易离去，能够在极性非质子溶剂中与碱金属氟化物发生亲核取代反应，得到氟化物。碱金属氟化物在非质子溶剂中活性顺序为：CsF > KF > NaF > LiF。CsF的活性最高，但KF价格便宜，应用最广泛。反应体系中加入冠醚等相转移催化剂会加快反应进行，提高产率。有的底物在离子液体中进行反应，能得到很好的结果。在医药合成中也经常用磺酸酯化羟基，进而制备出含氟医药，如喹诺酮抗生素DC–756的制备采用该方法引入氟原子。

常见氟化剂见表1。

表1 常见氟化剂

Table 1 Common fluorinating agents

类别	特征	基本氟化剂	常见氟化剂
亲核型	F^-为反应活性基	HF	CsF、高活性KF、AgF、HgF_2、吡啶HF、四丁基氟化铵、SF_4、SiF_4、DAST及其衍生物BAST等
亲电性	缺电子性氟原子为反应活性基	F_2	XeF_2、CoF_3、WF_6、VF_5、MoF_6、UF_6、BrF_5、IF_5、$FClO_3$、CH_3OF、$CF_2(OF)_2$、CH_3COOF、$CsSO_4F$、NFSI（N–氟代双苯磺酰胺）、4–二氟化碘甲苯等

1.2 高纯氟化剂制备方法

含氟材料制备通常是先制备出合适的氟化剂，再通过氟化剂对底物加氟制成。而氟化剂制备主要通过基本氟化剂如氟化氢、氟气、氟氮混合气等作为原料制备。由于氟的极性很强，所以氟分子很难被极化，同时由于氟具有最大的电负性，生成氟正离子十分困难，亲电氟化试剂的制备相当困难，亲电取代氟化不易发生。所以有机氟化物一般以亲核氟化、自由基氟化和电解电化学氟化制备为主[4]。

1.2.1 氟气（氟氮气）作起始原料制备氟化剂

由于氟气活性强，氟化过程伴有大量的热，甚至出现爆炸反应，因此很多有机材料加氟需要温和的氟化剂。可利用氟与多种金属、非金属反应的性质，制备相应的氟化剂，再与有机材料进行温和氟化反应。故可将氟气作为起始原料，制备各种氟化剂，甚至可用氟直接与稀有气体如Kr（氪）、Xe（氙）和Rn（氡）等反应制备相应的氟化剂。

（1）以氟气为原料制备特气氟化剂，如SF_6、NF_3、CF_4、WF_6、C_2F_6、C_3F_8等含氟电子气体作为刻蚀气，大量应用于电子工业领域，近年来用量增长迅猛。

（2）以氟氮气为原料制备氟试剂如DAST、N–氟代双苯磺酰胺（NFIS）等，用于制备各种含氟医药中间体。

（3）氟气为原料制备氟化剂，如ClF_3、BrF_3、IF_5、CoF_3、SF_4、TiF_5、AgF_2、BF_3、AsF_3等，这些氟化剂比单质氟温和，可用于许多需要控制氟化程度的有机和无机氟化物的制备。

以氟气为起始原料制备气体类氟化剂的工艺见图5。

以氟气为起始原料制备的金属氟化物类氟化剂工艺见图6。

以氟气为原料与非金属、金属制备氟化剂的机制及应用见表2。

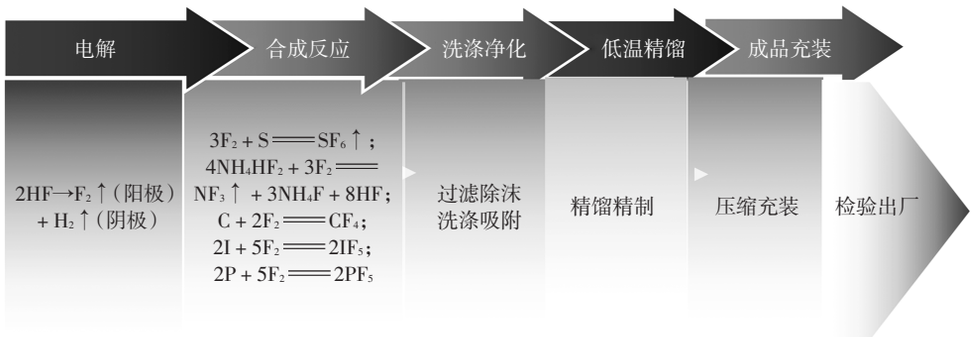

图5　以氟气为起始原料制备气体类氟化剂工艺

Fig. 5　Process for preparing gas based fluorinating agents using fluorine gas as starting material

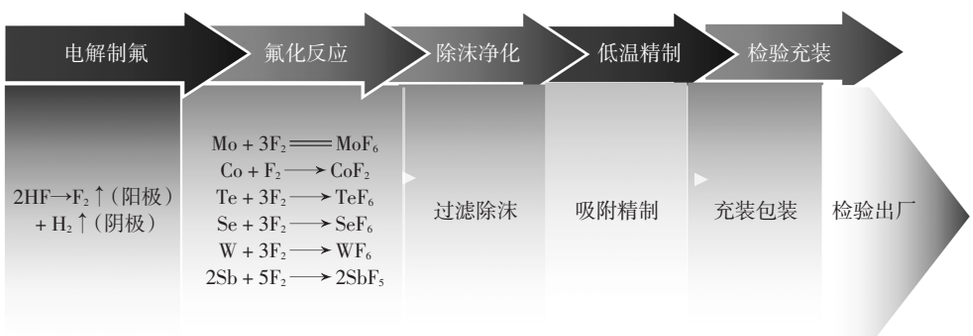

图6　以氟气为起始原料制备的金属氟化物类氟化剂工艺

Fig. 6　Process for preparing metal fluoride based fluorinating agents using fluorine gas as the starting material

表2　氟气作为原料与非金属、金属制备氟化剂的反应式及应用

Table 2　Reaction formulas and applications of fluorinating agents prepared from fluorine gas, non metals and metals

氟化剂	原料	氟化反应式	应用
SF_6、SF_4、S_2F_{10}等	氟气、硫	$S + 3F_2 \longrightarrow SF_6$； $S + 2F_2 \longrightarrow SF_4$； $2S + 5F_2 \longrightarrow S_2F_{10}$	通过精馏或吸附等提纯工艺制备高纯氟化剂或氟化物，应用于高压电器、含氟有机物合成、电子行业的清洗、蚀刻剂等
PF_5、PF_3	氟气、磷	$2P + 3F_2 \longrightarrow 2PF_3$； $PF_3 + F_2 \longrightarrow PF_5$	提纯后得到高纯品，应用于锂电材料、电子行业掺杂剂等
NO_2F	氟气、NO、NO_2	$4NO + F_2 \longrightarrow N_2 + 2NO_2F$； $2NO_2 + F_2 \longrightarrow 2NO_2F$； $NO + F_2 \longrightarrow NOF_2$	氟化硝酰可用作火箭推进剂中的氧化剂
COF_2、CF_3OF、CF_3OOCF_3	氟气、CO、COF_2	$CO + F_2 \longrightarrow COF_2$； $COF_2 + F_2 \longrightarrow CF_3OF$； $COF_2 + CF_3OF \longrightarrow CF_3OOCF_3$； $CO + F_2 + COF_2 \longrightarrow CF_4 + CO_2$	用于制备氟聚合物重要单体，应用于含氟医药、含氟高性能材料，COF_2近年来在电子行业清洗剂、蚀刻剂等广泛应用
SO_2F_2	氟气、SO_2	$SO_2 + F_2 \longrightarrow SO_2F_2$	硫酰氟主要用作杀虫剂，近年来在含氟电解质添加剂合成中作为氟化剂原料应用
IF_5	氟气、碘	$I_2 + 5F_2 \longrightarrow 2IF_5$	五氟化碘作为全氟碘烷的原料，在表面活性剂、衣物整理剂制备中应用
BrF_3	氟气、溴	$Br_2 + 3F_2 \longrightarrow 2BrF_3$	三氟化溴可用作无机物和有机物的氟化剂，应用日益广泛
TeF_6	氟气、碲	$Te + 3F_2 \longrightarrow TeF_6$	六氟化碲作为有机物、无机物合成的氟化剂
SeF_6	氟气、硒	$Se + 3F_2 \longrightarrow SeF_6$	六氟化硒用于有机化合物合成的氟化剂
MoF_6	氟气、钼	$Mo + 3F_2 \longrightarrow MoF_6$	六氟化钼用于钼的同位素分离，可在微电子工业中用于化学气相沉积硅化钼或钼，以制作低电阻、高熔点的互联线[5-6]
WF_6	氟气、钨	$W + 3F_2 \longrightarrow WF_6$	六氟化钨主要用于微电子工业的气相沉积
CoF_3、CoF_2	氟气、钴	$2Co + 3F_2 \longrightarrow 2CoF_3$； $Co + F_2 \longrightarrow CoF_2$	CoF_3和CoF_2作为催化剂，在有机化合物、无机物氟化反应中应用广泛
SbF_5	氟气、锑	$2Sb + 5F_2 \longrightarrow 2SbF_5$	五氟化锑用于医药制药业中的抗癌类药物制剂

1.2.2 氟化氢作为原料制备碱金属类氟化剂

氟化氢具有高毒、高腐蚀性，制备氟化剂过程对设备要求较高，制备过程中反应控制比较严苛，所用的化工原料往往腐蚀性强、毒性大，生产工艺及技术路线的选择非常重要。

HF作为原料制备的氟化剂包括碱金属氟化物、碱土金属氟化物以及过渡金属氟化物。当它们复配使用时，由于产生协同效应而拥有比其任一组分单独使用都高的反应活性。如KF和CaF_2按1:2的复配物，就拥有比KF更强的氟化能力，而且反应完成后通过钙沉淀的方法可简便地实现F的回收。

碱金属氟化物在非质子溶剂中活性为：CsF≥RbF≥KF≥NaF≥LiF。

碱金属类氟化剂由于在溶剂或反应物中的溶解度太小，而反应通常在接近无水条件下进行，即反应多是在固液相界面上进行。所以需要增加表面积来提高其反应性能，现在使用的KF都是经过特殊处理的超细无水粉末。

氟化氢作原料制备的用途较广的碱金属类氟化剂见表3。

表3 以HF为原料制备的碱金属类高纯氟化剂

Table 3 Preparation of high-purity alkali metal fluorinating agents using HF as raw material

氟化剂	主要原料	反应式	氟化剂应用
高活性氟化钾	HF、K_2CO_3 HF、$KHCO_3$	$K_2CO_3 + 2HF \longrightarrow 2KF + CO_2\uparrow + H_2O$ $KHCO_3 + HF \longrightarrow KF + CO_2\uparrow + H_2O$	高活性KF在医药领域用于合成诺氟沙星及抗癌药5-氟尿嘧啶的中间体氟代乙酸乙酯等，农药领域用于合成氟代乙酸钠和氟代乙酰胺杀虫剂等，化学领域用于合成氟铝酸钾、氟铝红柱石和TiF_4等。可在玻璃雕刻、食品防腐、染料和电镀等行业应用，也可用于各种金属或合金的助熔剂
高纯氟化锂	Li_2CO_3、HF $LiOH·H_2O$、HF	$Li_2CO_3 + 2HF \longrightarrow 2LiF + H_2O + CO_2\uparrow$ $LiOH·H_2O + HF \longrightarrow LiF + 2H_2O$	高纯LiF是制造锂离子二次电池用电解质$LiPF_6$的重要原料，也用于制造光学玻璃和光学纤维，还可用于制造X射线单色仪的折射元件
高纯氟化钠	Na_2CO_3、HF NaOH、HF	$Na_2CO_3 + 2HF \longrightarrow 2NaF + H_2O + CO_2\uparrow$ $NaOH + HF \longrightarrow NaF + H_2O$	可作为氟气的纯化剂或氟化氢吸收剂；在黑色金属表面处理、金属材料冶炼和精炼作添加剂；在陶瓷、玻璃行业作乳白剂，在光学玻璃制造、不锈钢焊接材料制造中是重要的添加剂
高纯氟化氢钾	HF、KOH	$2HF + KOH \longrightarrow KHF_2 + H_2O$	KHF_2主要用于制造高纯KF；也可用于制造光学玻璃、雕刻；可作为银制品的焊接助熔剂、木材防腐剂、掩蔽剂、苯烷基化的催化剂等
氟化镁	氢氟酸、菱镁矿粉 $Mg(OH)_2$、HF MgO、HF	$MgCO_3 + 2HF \longrightarrow MgF_2 + CO_2\uparrow + H_2O$ $Mg(OH)_2 + 2HF \longrightarrow MgF_2 + 2H_2O$ $2HF + MgO \longrightarrow MgF_2 + H_2O$	作为生产特种陶瓷、玻璃、热压晶体原料，作为冶炼金属铝和镁的助熔剂，焊接中作为焊接剂，作为颜料的涂着剂，还可用于制备光学仪器中的各种镜片及滤光涂层、阴极射线管中的荧光材料等精密部件，应用越来越广，需求越来越大[7]

2 几种重要氟化剂制备技术

2.1 五氟化碘

IF_5最主要是作为氟化剂来生产含氟化学品，主要包括IF_7、全氟碘烷、SF_4、HFO-1234ze、CF_3I等，其中最重要的应用是制备全氟碘烷，它是制备含氟表面活性剂、织物整理剂等的重要中间体。此外，IF_5还可作为蚀刻剂或清洁剂用于半导体工业，还可用于锂电池等行业等[8]。

五氟化碘的制备方法有使固态I_2在F_2中燃烧制备、使熔融态I_2与F_2反应来制备、使气态I_2与F_2反应来制备、使溶解或分散于液态IF_5中的I_2与F_2反应来制备，以及使低级全氟烷基碘化物与F_2反应来联产低级全氟烷和IF_5、使溶解于液体IF_5中的碱（土）金属碘化物与氟氮混合气反应来制备IF_5、通过还原IF_7来制备IF_5[9]。当前工业上制备IF_5最常用的方法是使溶解或分散在液体中的I_2与F_2或氟氮混合气反应。反应在气相、液相及气-液界面同时发生，可在室温或稍高的低温下进行，易于控制，不仅可有效避免固态I_2堵塞设备管道，还能有效抑制IF_7等副产物生成。

合成反应式：

$$I_2 + 5F_2 \longrightarrow 2IF_5。 \quad (1)$$

2.2 四氟化硫

制备四氟化硫的方法按氟来源可分为5种：氟气氟化法、氟化氢氟代法、有机碱氢氟酸盐氟代法、金属氟化盐氟代法和非金属氟化物氟化法。

四氟化硫和五氟化碘连成一个工艺流程进行设计，使五氟化碘和硫（熔融态）反应制取四氟化硫的流程见图7。电解制得的纯度≥90%的氟气经纯化后纯度≥97%，与精碘反应，生成五氟化碘。五氟化碘与液化硫黄在四氟化硫反应器中反应制得四氟化硫粗气，经冷却、分离、捕集后得到纯度≥95%的四氟化硫产品。

SF_4是应用广泛的选择性有机氟化剂，它能将羰基和羟基选择性地氟化，在精细化工、液晶材料和高端医药工业生产中具有无法取代的地位，是国

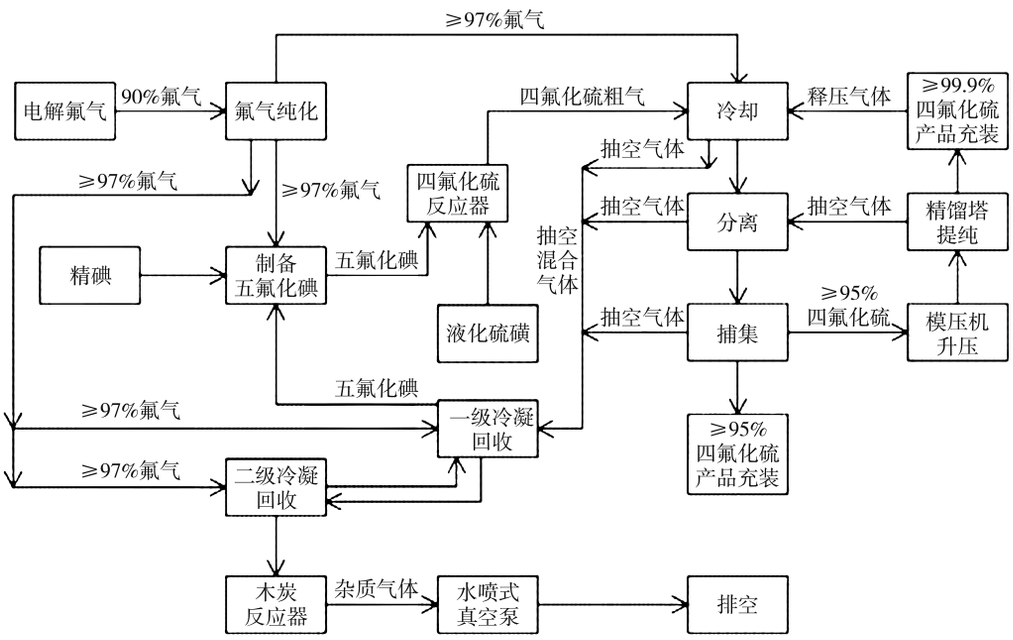

图7　四氟化硫和五氟化碘联合生产流程

Fig. 7　Joint production process of sulfur tetrafluoride and iodine pentafluoride

外顶尖级的药品厂商用于抗癌药物和基因医药产品的原料[10]。SF_4的应用及反应机制如下。

（1）合成CF_3基：羧酸与SF_4反应时，羧基转变为三氟甲基，为合成具有CF_3基的化合物提供最方便和直接的方法[11]。反应式为

$$C_6H_5COOH + SF_4 \longrightarrow C_6H_5COF + HF + SOF_2; \quad (2)$$

$$C_6H_5COF + SF_4 \longrightarrow C_6H_5CF_3 + SOF_2。 \quad (3)$$

（2）生成有机亚氨基硫二氟化物：腈类及异氰酸盐等与SF_4容易反应，生成有机亚氨基硫二氟化物。合成的有机亚氨基硫二氟化物，根据它们的反应性能，已被用作烯类聚合的引发剂及蚀刻剂。

（3）制得重要的无机氟化物：由氧化物与SF_4反应制得了UF_6、WF_6、IF_5、SeF_4等金属氟化物；又由硫化物制成了相当难制取的SnF_4及MoF_4。而且在某些情况下，用四氟化硫还可以制取相应的氧氟化物，如：

$$5SF_4 + I_2O_5 \longrightarrow 5SOF_2 + 2IF_5; \quad (4)$$

$$6SF_4 + P_4O_{10} \longrightarrow 6SOF_2 + 4POF_3; \quad (5)$$

$$SF_4 + SnS_2 \longrightarrow 3S + SnF_4。 \quad (6)$$

除了上述这些氟化反应之外，还可以采用强氧化剂如CrO_3及NO_2等，将SF_4氧化制成六氟化硫和SOF_2。

2.3　五氟化磷

五氟化磷通常用P与F_2反应制备（见式（7）），用于制备六氟磷酸锂（见式（8））。

$$2P + 5F_2 \longrightarrow 2PF_5; \quad (7)$$

$$LiF + PF_5 \longrightarrow LiPF_6。 \quad (8)$$

用HF电解制氟气、制PF_5进而制备六氟磷酸锂工艺流程见图8。

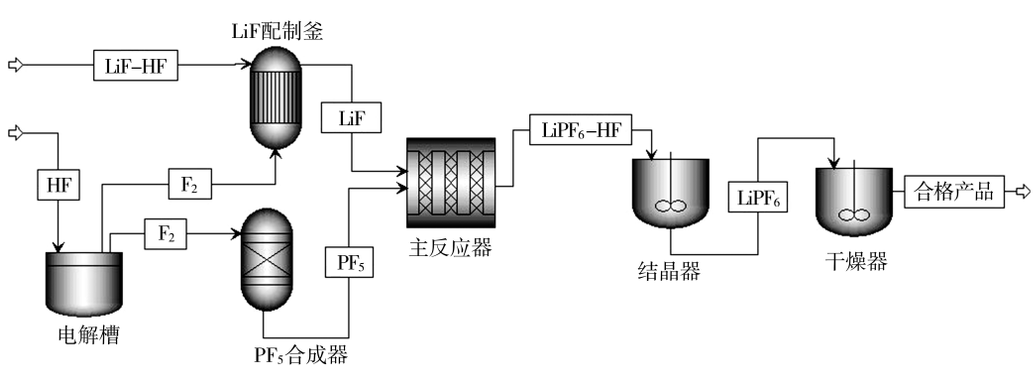

图8　五氟化磷及六氟磷酸锂的制备工艺流程

Fig. 8　Preparation process flow of phosphorus pentafluoride and lithium hexafluorophosphate

2.4　N-氟代双苯磺酰胺

N-氟代双苯磺酰胺（NFIS），主要作为氟化剂，可对富电子芳香化合物、烯醇硅醚、烯醇锂盐等进行单氟化反应。常采用双苯磺酰胺为原料，与F_2/N_2混合气反应制备，反应式见图9。制备工艺流程见图10。

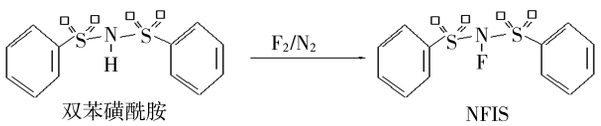

图9　NFIS合成反应式

Fig. 9　Synthesis reaction equation of NFIS

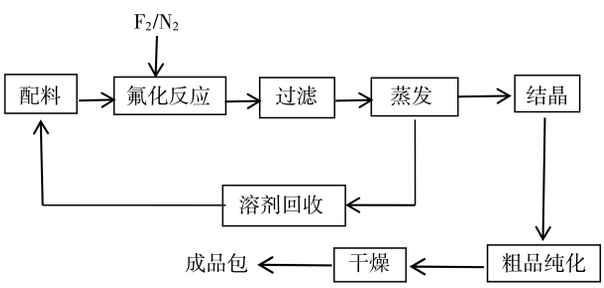

图10　NFIS制备工艺流程

Fig. 10　Preparation process flow of NFIS

3　结语

含氟化合物具有一系列优异的特点，使之成为高附加值、高技术含量、最具技术前景与发展优势的产品，该行业被誉为“黄金产业”。但向有机化合物引入氟原子的过程中也面临一系列问题：

（1）氟化剂的纯度要求高，避免氟化过程出现反应异常；

（2）氟化试剂一般都具有高腐蚀性、对设备要求苛刻；

（3）氟化反应为危险工艺，氟化剂制备过程中反应评估及控制要求严格；

（4）多数氟化剂毒性较大，属危化品，对生产和研发人员的健康具有潜在的威胁等。

因此安全、高效、环保地制备出氟化剂，并经氟化反应制备含氟材料，在各行业应用，是未来高纯氟化剂开发研究的方向。

［参考文献］

［1］ 蔡立丰.2,2-二氟-1,3-苯并二噁茂作为氟化试剂的应用[D].上海:华东理工大学,2011.
CAI L F. Study on 2,2-Difluoro-1,3-benzodioxole as Fluorinating Agent[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology,2011.

［2］ 李学敏,王瑛,尉宏伟,等.有机化合物的氟化反应研究进展[J].精细与专用化学品,2013,21(9):39-46.
LI X M, WANG Y, WEI H W, et al. Reaserch progress in fluorination reaction of organic compounds[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2013,21(9):39-46.

［3］ 张静丽.四丁基氟化铵(TBAF)促进的β-卤代-α,β-不饱和醛/酮的一些新反应和氟代反应研究[D].武汉:华中科技大学,2011.
ZHANG J L. Tetrabutylammonium Fluoride (TBAF) Promoted Some New Organic Synthesis Reactions and fluorination of β-halo-α, β-unsaturated Aldehydes or Ketones[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology,2021.

［4］ 梁政勇.卤素交换氟化反应技术研究[D].南京:南京理工大学,2008.
LIANG Z Y. Study on technology of halogen-exchange fluorination reaction[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology,2008.

［5］ 仝庆.六氟化钼的制备及其工艺参数优化研究[J].低温与特气,2017,35(4):28-30.
TONG Q. Preparation of Molybdenum Hexafluoride and Technological Parameter Optimization[J]. Low Temperature and Specialty Gases, 2017,35(4):28-30.

［6］ 袁胜芳,张金彪,铁宁,等.六氟化钼的制备[J].低温与特气,2023,41(1):18-19.
YUAN S F,ZHANG J B,TIE N,et al. Preparation of Molybdenum Hexafluoride[J]. Low Temperature and Specialty Gases, 2017,35(4):28-30.

［7］ 李石周,廖华,安家才,等.MgF_2薄膜的制备方法及其应用[J].云南师范大学学报(自然科学版),2013,33(5):34-37.
LI S Z, LIAO H, AN J C, et al. Preparation Method and its Application of MgF_2 Films[J]. ournal of Yunnan Normal University (Natural Sciences Edition), 2013, 33(5): 34-37.

［8］ 于剑昆,于文杰.五氟化碘的制备与应用(续完)[J].化学推进剂与高分子材料,2022,20(2):24-32.
YU J K, YU W J. Preparation and application of iodine pentafluoride (to the end)[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials,2022,20(2):24-32.

［9］ 于剑昆,于文杰.五氟化碘的制备与应用(待续)[J].化学推进剂与高分子材料,2022,20(1):8-18.
YU J K, YU W J. Preparation and application of iodine pentafluoride (Cont.)[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials,2022,20(1):8-18.

［10］ 王杏田.中国无机氟化工五十年发展进程[J].无机盐工业,2011,43(3):1-7.
WANG X T. Development process of China's inorganic fluorochemical industry in past five decades[J]. Inorganic Chemicals Industry,2011,43(3):1-7.

［11］ 曾繁杰.四氟化硫化学的研究及展望[J].化学通报,1962(4):31-36.