



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **23186** (13) **U**
(51) **МПК**
C01B 25/455 (2007.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ СИНТЕЗУ ГЕКСАФТОРОФОСФАТУ ЛІТІУ

1

2

(21) u200613788

(22) 25.12.2006

(24) 10.05.2007

(46) 10.05.2007, Бюл. № 6, 2007 р.

(72) Плахотник Володимир Миколайович, Кустов
Євген Ігорович, Ковтун Юрій Віталійович(73) ДНІПРОПЕТРОВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ ЗАЛІЗНИЧНОГО ТРАНСПОРТУ
ІМЕНІ АКАДЕМІКА В.ЛАЗАРЯНА

(57) Спосіб синтезу гексафторофосфату літію, який включає взаємодію пентахлориду фосфору з фторидом літію в середовищі рідкого фториду водню при температурі $(-50)^{\circ}\text{C}$ – $(-80)^{\circ}\text{C}$, який **відрізняється** тим, що виділення продукту проводять у звичайній атмосфері, а отриманий продукт продувають сумішшю газоподібного фториду водню і сухого азоту при 105°C – 115°C .

Корисна модель належить до хімічної галузі, а саме до виробництва гексафторофосфату літію та може бути застосована для покращення якості гексафторофосфату літію, який широко використовується головним чином при виробництві високоємкісних джерел струму, каталізаторів органічного синтезу, як противокарієсна добавка в зубних пастах та інше.

Гексафторофосфат літію займає особливе місце серед гексафторофосфатів лужних металів. Електроліти на його основі мають високі показники електропровідності і циклування, що дозволяє успішно використовувати його в літєвих батареях. Проте, ця сполука відрізняється невисокою термічною та гідролітичною стійкістю. При його зберіганні, транспортуванні, фасуванні можливе попадання вологи, у цьому випадку відбувається накопичення домішок, які негативно впливають на якість солі. Таким чином, очищення гексафторофосфату літію від домішок у теперішній час являється актуальним але в той же час досить складним процесом.

Відомий спосіб отримання гексафторофосфату літію на основі фториду літію і пентафториду фосфору в середовищі рідкого фториду водню [Авт. св. СРСР 174840, кл. C01 B25/455].

Фторид літію розчиняли в HF до одержання 6–9%-ного розчину, через який пропускали газоподібний PF_5 при мольному співвідношенні $\text{PF}_5 : \text{LiF} = 1,4 - 1,20$ і атмосферному тиску. Температуру реакційного середовища підтримували $(-84)^{\circ}\text{C}$ – $(-93)^{\circ}\text{C}$, використовуючи зовнішнє охолодження. Після закінчення реакції фтористий водень відганяли і сушили продукт в струмені сухого азоту. Отриманий

LiPF_6 містив 99,8–99,9% основної речовини. Вихід продукту по LiF близький до кількісного, по PF_5 складає 80–87%.

Недоліком даного способу синтезу є висока складність технологічного процесу, дефіцитність та висока ціна початкової сировини (пентафториду фосфору).

Другий спосіб отримання LiPF_6 – взаємодія LiF і PF_5 в ацетонітрілі [Патент США №3907977, кл. C 01 B 9/08].

Реакцію проводили в інертній атмосфері при температурі 10°C – 30°C та звичайному тиску. Після взаємодії LiF і PF_5 у ацетонітрілі отримано комплекс $\text{Li}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$. Автори вказують на стійкість отриманого комплексу – нагрів протягом трьох годин при температурі 80°C не приводив до помітного розкладання. При нагріванні $\text{Li}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ в вакуумі виводять весь ацетонітріл та отримують гексафторофосфат літію досить високої чистоти. Вміст основної речовини дорівнює 99,5%, вихід більше за 98,0%.

Недоліком цього методу є використання високоштовного і дефіцитного пентафториду фосфору високої чистоти, а також використання в якості реакційного середовища ацетонітрілу, оскільки ця речовина, а також продукти її перетворення під впливом пентафториду фосфору залишаються частково у готовому продукті і знижують його якість.

Найбільш близьким по технічній суті до запропонованого є спосіб отримання гексафторофосфату літію взаємодією фториду літію з пентахлоридом фосфору у середовищі рідкого фтористого водню [Заявка Японії №59-108229, кл. C 01 B

(13) **U**
(11) **23186**
(19) **UA**

25/455].

Процес проводили в практично зневодненій атмосфері, звертаючи увагу на неможливість попадання вологи в реакційний простір. У реактор, охолоджуваний в суміші сухого льоду та ацетону, додавали 500г (48 - кратний надлишок) зневодненого фтористого водню, після чого вводили 10,4г фториду літію (концентрація LiF в HF була 2%) і ретельно перемішували до повного розчинення LiF. Потім поступово додавали 110г пентахлориду фосфору з надлишком проти стехіометрії 32%. Хлористий водень вилучали при нагріванні до 0°C, після чого при повільному випарюванні фтористого водню почали випадати кристали LiPF₆. Для остаточного вилучення HF кристали після відділення витримували при низькому тиску (20мм.рт.ст.) протягом трьох годин при температурі 20°C. У результаті отримували 40г LiPF₆ з чистотою не менше 99%. Вихід продукту по LiF був рівний 66%, по PCl₅ - 50%.

Недоліком цього способу синтезу є невисокий вихід по літію та фосфору, складність та трудомісткість процесу (низькі концентрації LiF у HF, що призводить до збільшення обсягу апаратури і тривалості процедури, складності технології, зокрема, використання вакуумної техніки, проведення синтезу в зневодненій атмосфері), великий надлишок пентахлориду фосфору та фтористого водню.

Технічна задача, яку розв'язує корисна модель що заявляється, полягає у спрощенні необхідної апаратури і підвищенні якості солі, в якій під час синтезу або зберігання відбулося накопичення небажаних домішок, шляхом введення додаткової операції очищення гексафторофосфату літію від дифторооксофосфату літію.

Спосіб синтезу гексафторофосфату літію включає взаємодію пентахлориду фосфору з фторидом літію в середовищі рідкого фториду водню при температурі (-50)-(-80)°C. Новим є те, що виділення продукту проводять у звичайній атмосфері, а отриманий продукт продувають сумішшю газоподібного фториду водню і сухого азоту при 105-115°C.

Температурний інтервал був вибраний виходячи з того, що при температурах нижче 105°C не відбувається повне видалення кристалізаційної води із солі, а при температурах вищих ніж 115°C починається реакція розпаду продукту на LiF та PF₅. LiF залишається в якості шкідливої домішки до солі, чого не можна допускати.

Приклад 1. У тефлоновий барабан, з інертними тілами для перемішування, який обертається, ємністю 2,16л, розміри d = 10,5см, l = 25см (де d - діаметр, l - довжина барабана) помістили 182г

LiPF₆ з домішками. Сіль і суміш фториду водню з азотом нагрівали до 110°C, процес проводили протягом 6 годин, питома витрата безводного фториду водню була 16,4л/год, азоту 314л/год. Початкова концентрація LiPO₂F₂ складала 3,73%, HF відповідно 0,87%. Після припинення реакції кінцева концентрація LiPO₂F₂ була 0,31%, HF - 0,19%. В результаті реакції відбулося зменшення LiPO₂F₂ в 12 раз, а HF в 4,5 рази.

Приклад 2. В барабан завантажили 250г LiPF₆. Сіль і суміш фториду водню з азотом нагріли до 110°C, процес проводили протягом 6 годин, питома витрата безводного фториду водню складала 31,4л/год, азоту 314л/год. Початкова концентрація LiPO₂F₂ дорівнювала 2,66%, HF відповідно 1,73%. Після припинення реакції кінцева концентрація була LiPO₂F₂ - 0,09%, HF - 0,44%. В результаті реакції відбулося зменшення LiPO₂F₂ в 29,5 раз, а HF в 4 рази.

Приклад 3. В барабан завантажили 212г LiPF₆. Сіль і суміш фториду водню з азотом нагріли до 110°C, процес проводили протягом 6,5 годин, питома витрата безводного фториду водню була 25,1л/год, азоту - 269л/год. Початкова концентрація LiPO₂F₂ складала 2,81%, HF - 1,23%. Після припинення реакції кінцева концентрація LiPO₂F₂ - 0,12%, HF - 0,32%. В результаті реакції відбулося зменшення LiPO₂F₂ в 23,5 раз, а HF в 3,8 рази.

Графічна частина заявки пояснює суть корисної моделі, де зображено графік залежності вмісту LiPO₂F₂ та HF від тривалості процесу та подачі в систему HF і азоту.

На графіку ми спостерігаємо зміну вмісту дифторооксофосфату літію і фториду водню, які містяться у солі, в залежності від часу. Як видно із графіка, починаючи з 1год 45хв і до 3год 15хв відбувається різке зменшення концентрації LiPO₂F₂, вміст HF зменшувався поступово, без різких коливань. Отриманий по заявленому способу гексафторофосфат містив 99,49% основної речовини 0,32% LiPO₂F₂ і 0,19% HF, до початку реакції в барабані сіль містила 3,73% LiPO₂F₂ і 0,87% HF.

Даний спосіб дозволяє спростити технологію одержання гексафторофосфату літію, замінивши операції зневоднення компонентів реакції і отримання вакууму на одну просту процедуру продування сумішшю сухих газів азоту та фториду водню, що наближає його до умов реалізації в промисловості. Таким способом вдалося значно зменшити кількість дифторооксофосфату літію, при цьому підвищується якість солі, збільшується кількість основної речовини. Цей спосіб дозволяє також відновити сіль, в яку випадково потрапила волога при зберіганні або транспортуванні.

