

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  $\text{PF}_5$  при мольному співвідношенні  $\text{PF}_5 : \text{LiF} = 1,4 - 1,20$  і атмосферному тиску. Температуру реакційного середовища підтримували  $(-84)-(-93)^\circ\text{C}$ , використовуючи зовнішнє охолодження. Після закінчення реакції фтористий водень відганяли і сушили продукт в струмені сухого азоту. Отриманий  $\text{LiPF}_6$  містив 99,8-99,9% основної речовини. Вихід продукту по LiF близький до кількісного, по  $\text{PF}_5$  складає 80-87%.

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

Другий спосіб отримання  $\text{LiPF}_6$  - взаємодія LiF і  $\text{PF}_5$  в ацетонітрілі [Патент США №3907977, кл. C 01 B 9/08].

Реакцію проводили в інертній атмосфері при температурі  $10 - 30^\circ\text{C}$  та звичайному тиску. Після взаємодії LiF і  $\text{PF}_5$  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  $80^\circ\text{C}$  не приводив до помітного розкладання. При нагріванні  $\text{Li}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$  в вакуумі виводять весь ацетонітрil та отримують гексафторофосфат літію досить високої чистоти. Вміст основної речовини дорівнює 99,5%, вихід більше за 98,0%.

Недоліком цього методу є використання висококоштовного 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 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  $0^\circ\text{C}$ , після чого при повільному випарюванні фтористого водню почали випадати кристали  $\text{LiPF}_6$ . Для остаточного вилучення HF кристали після відділення витримували при низькому тиску (20мм.рт.ст.) протягом трьох годин при температурі  $20^\circ\text{C}$ . У результаті отримували 40г  $\text{LiPF}_6$  з чистотою не менше 99%. Вихід продукту по LiF був рівний 66%, по  $\text{PCl}_5$  - 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  $(-50)-(-80)^\circ\text{C}$ . Новим є те, що виділення продукту проводять у звичайній атмосфері, а отриманий продукт продувають сумішшю газоподібного фториду водню і сухого азоту при  $105-115^\circ\text{C}$ .

Температурний інтервал був вибраний виходячи з того, що при температурах нижче  $105^\circ\text{C}$  не відбувається повне видалення кристалізаційної води із солі, а при температурах вищих ніж  $115^\circ\text{C}$  починається реакція розпаду продукту на LiF та  $\text{PF}_5$ . 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  $d = 10,5\text{см}$ ,  $l = 25\text{см}$  (де  $d$  - діаметр,  $l$  - довжина барабана) помістили 182г  $\text{LiPF}_6$  з домішками. Сіль і суміш фториду водню з азотом нагрівали до  $110^\circ\text{C}$ , процес проводили протягом 6 годин, питома витрата безводного фториду водню була 16,4л/год, азоту 314л/год. Початкова концентрація  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$  складала 3,73%, HF відповідно 0,87%. Після припинення реакції кінцева концентрація  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$  була 0,31%, HF - 0,19%. В результаті реакції відбулося зменшення  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$  в 12 раз, а HF в 4,5 рази.

Приклад 2. В барабан завантажили 250г  $\text{LiPF}_6$ . Сіль і суміш фториду водню з азотом нагріли до  $110^\circ\text{C}$ , процес проводили протягом 6 годин, питома витрата безводного фториду водню складала 31,4л/год, азоту 314л/год. Початкова концентрація  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$  дорівнювала 2,66%, HF відповідно 1,73%. Після припинення реакції кінцева концентрація була  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$  - 0,09%, HF - 0,44%. В результаті реакції відбулося зменшення  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$  в 29,5 раз, а HF в 4 рази.

Приклад 3. В барабан завантажили 212г  $\text{LiPF}_6$ . Сіль і суміш фториду водню з азотом нагріли до  $110^\circ\text{C}$ , процес проводили протягом 6,5 годин, питома витрата безводного фториду водню була 25,1л/год, азоту - 269л/год. Початкова концентрація  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$  складала 2,81%, HF - 1,23%. Після припинення реакції кінцева концентрація  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$  - 0,12%, HF - 0,32%. В результаті реакції відбулося зменшення  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$  в 23,5 раз, а HF в 3,8 рази.

Графічна частина заявки пояснює суть корисної моделі, де зображено графік залежності вмісту  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$  та  $\text{HF}$  від тривалості процесу та подачі в систему  $\text{HF}$  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 1 год 45хв і до 3 год 15хв відбувається різке зменшення концентрації  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ , вміст  $\text{HF}$  зменшувався поступово, без різких коливань. Отриманий по заявленому способу гексафторофосфат містив 99,49% основної речовини 0,32%  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$  і 0,19%  $\text{HF}$ , до початку реакції в барабані сіль містила 3,73%  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$  і 0,87%  $\text{HF}$ .

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.

