

Винахід відноситься до способів отримання електролітів для літєвих джерел струму, що містять LiPF_6 та апротонні розчинники, і може бути використаний у технологіях отримання апротонних електролітів.

Літєві джерела струму займають провідне місце в багатьох галузях сучасної техніки: транспорт, зв'язок, медицина, оборонний, аерокосмічний комплекс та інші. Собівартість виробництва літєвих джерел струму значно вища ніж собівартість виробництва інших традиційних батарей, що зумовлено як високою вартістю компонентів для виготовлення літєвих джерел струму, так і потребою особливих умов виготовлення та зборки джерел струму. Для значної частини літєвих джерел струму електроліт складається з фторокомплексної солі літію, розчиненої в апротонному органічному розчиннику. Висока гігроскопічність цих солей значно ускладнює виготовлення електролітів на їх основі.

Гексафторофосфат літію займає особливе місце серед гексафторофосфатів лужних металів. Електроліти на його основі мають високі показники провідності та циклування, що дозволяє успішно використовувати його в літєвих батареях. Електроліт на основі LiPF_6 готують за допомогою розчинення твердого LiPF_6 чи його комплексу в розчині електроліту (Демахин А.Г., Овсянников В.М., Пономаренко С.М. Электролитные системы литиевых ХИТ. — Саратов: Из-тво Саратовского университета, 1983. — 220 с.).

Цей спосіб потребує глибоко обезвоженого та очищеного від HF гексафторофосфату літію, що з врахуванням його термічної нестійкості та високих вимог до вмісту води в електролітах для літєвих джерел струму є складною технічною проблемою.

Відомий спосіб отримання гексафторофосфату літію та електроліту, що містить цю сіль шляхом взаємодії LiF та PF_5 в ацетонітрілі (Патент США №3907977, кл. C01B9/08). Реакцію проводили в інертній атмосфері при температурі 10-30°C та звичайному тиску. Після взаємодії LiF та PF_5 в ацетонітрілі було отримано комплекс $\text{Li}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$.

Недоліком цього методу є використання висококоштовного та дефіцитного пентафториду фосфору високої чистоти, а також використання в якості реакційного середовища ацетонітрілу, контакт якого з сильною кислотою Л'юїса супроводжується розкладом розчинника та прогресуючим засмолюванням системи. Крім того ацетонітріл рідко використовується в електролітах для літєвих джерел струму, оскільки його стабільність в присутності літію незначна.

Існує також спосіб отримання розчинів електролітів, що містять LiPF_6 . У патенті EP 643 433 A1 (Франція, МПК⁶ H01M6/16 Simplified preparation of LiPF_6 based electrolyte for non-aqueous batteries./ Mao HuanYu, MOLI ENERGY (1990) Ltd., 943041145, заявлено 08.06.94, опубліковано 15.03.95), описано взаємодію NH_4PF_6 з LiH , завдяки якій LiPF_6 , одержують у звичайних розчинниках для літєвих джерел струму NH_4PF_6 розчиняють в суміші пропіленкарбонат/етиленкарбонат/діетилкарбонат (20/30/50). Потім протягом години додають надлишок LiH , при цьому кризь розчин барбатує інертним газом. Після цього розчин фільтрують для видалення надлишку LiH . Фільтрат дегазують в вакуумі при 65°C протягом 30 хвилин. Під час дегазації частково випаровується розчинник. Тому до отриманого розчину додають діетилкарбонат. В результаті отримують 1М розчин LiPF_6 в суміші пропіленкарбонат/етиленкарбонат/діетилкарбонат.

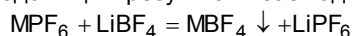
Проте цей спосіб має деякі вади: необхідність використання дорогих і дефіцитних реагентів, побічних продуктів реакції - газів NH_3 та H_2 . Їх необхідно цілком видаляти, тому що вони заважають роботі літєвих джерел струму. Використання надлишку LiH приводить до утворення LiOH при збереженні електроліту, що теж є небажаною домішкою.

Найбільш близьким до способу, який заявляється, є спосіб (заявка 198 16 691 A1 Німеччина, МПК⁶ C01B25/445 Verfahren zur Herstellung von LiPF_6 und dieses enthaltende Elektrolytlösungen/ Sholten T., Fooker M., Mensler M., Schäfer S., Riedel-de Haen GmbH. 198 16 691.5, заявлено 15 04 98, опубліковано 21.10.99), в якому газоподібний BF_3 , вводять в суспензію, яка складається з розчинника (наприклад - етиленкарбонат пропіленкарбонат, діетилкарбонат), LiF і MPF_6 , де M^+ вибирають з групи K^+ , Na^+ , NH_4^+ , NR_4^+ , в якому R - алкільний або арильний залишок. Використовують KPF_6 , а реакцію заміщення проводять при температурі суміші 5°C. По закінченні заміщення суміш додатково перемішують на протязі 12 годин. По закінченні перемішування відфільтровують твердий осад, що випав під час заміщення.

Цьому способу властиві наступні недоліки: осомлення розчинника газоподібним BF_3 , значна тривалість процесу, забруднення навколишнього середовища BF_3 за рахунок його часткового просакування під час введення в суміш.

Технічна задача, що розв'язується винаходом - простота і значно більша швидкість процесу одержання LiPF_6 в апротонних розчинниках. Використання LiBF_4 в якості вихідної солі дозволяє виникнути використанню BF_3 .

Суть способу отримання електроліту для літєвих джерел струму на основі гексафторофосфату літію та апротонних розчинників, який включає взаємодію гексафторофосфатів в апротонному середовищі із фтормісними реагентами, полягає в тім, що в якості фтормісного реагенту використовують розчин тетрафтороборату літію в апротонному розчиннику. В якості апротонних можуть використовуватися всі розчинники, які застосовуються в літєвих джерелах струму, наприклад: етиленкарбонат пропіленкарбонат, діетилкарбонат та ін. В якості сполук, що містять PF_6 , використовуються солі, тетрафтороборати катіонів яких мало розчинні в апротонному середовищі. В результаті взаємодії по схемі:



утворюється електроліт високої якості на основі LiPF_6 .

Приклади

Усі заміщення проводили у судинах із фторопласту об'ємом 0,1л, поміщених у сухих боксах в атмосфері азоту. Використовували розчинники (Діетилкарбонат - ДЕК, діметилкарбонат - ДМК) очищали за допомогою молекулярного сита (4Å). Солі, що вводили, були ретельно висушені в атмосфері азоту при температурі 110-150°C і містили 99-99,9% основної речовини і не більше 0,03% HF.

У суспензію або розчин MPF_6 та одного з вище зазначених апротонних розчинників вводили LiBF_4 . По закінченні заміщення суміш перемішували 2-3 години. Твердий осад, що випадав під час заміщення тетрафтороборатної солі, відфільтровували.

Приклад 1

У 18гр. розчину NaPF_6 у ДЕК (молярність 0,72 моль/кг) вводили 8гр. LiBF_4 розчиненого у ДЕК (молярність 1,8 моль/кг). При $t=20^\circ\text{C}$ суспензія перемішували на протязі 3 годин. Для відділення осаду NaBF_4 суспензію фільтрували. У результаті було отримано розчин LiPF_6 з молярністю 0,68 моль/кг.

Приклад 2

У суспензію, що містила 4гр. KPF_6 та 25гр. ДЕК вводили 12,3гр. LiBF_4 розчиненого у ДЕК (молярність 1,8 моль/кг). При $t=20^\circ\text{C}$ суспензію перемішували на протязі 3 годин. Для відділення осаду KBF_4 суспензію фільтрували. У результаті було отримано розчин LiPF_6 з молярністю 0,65 моль/кг.

Приклад 3

У суспензію, яка містила 12,06гр. KPF_6 та 74,89гр. ДМК вводили 16,72гр. LiBF_4 розчиненого у ДМК (молярність 4 моль/кг). При $t=10^\circ\text{C}$ суспензію перемішували на протязі 3 годин. Одержаний осад KBF_4 відділяли фільтруванням. У результаті було одержано 50гр. 1М розчину LiPF_6 у ДМК.

Як показали дослідження, викладені в прикладах, переваги способу, що заявляється, полягають у високій якості отримуюмого електроліту з концентрацією LiPF_6 , достатньою для його використання в літєвих джерелах струму, простоті і значно більшій швидкості процесу, відсутності побічних реакцій, взаємодії BF_3 з розчинниками та відсутності забруднення навколишнього середовища.