

Спосіб отримання електроліту для суперконденсатора.

Винахід відноситься до електрохімії, а саме до технології отримання електроліту для одного з перспективних накопичувачів енергії - суперконденсатору.

Найбільш розповсюджені суперконденсатори включають електроди з високодисперсних вуглецевих матеріалів та електроліт, що являє собою розчин неорганічної солі в апротонному розчиннику. Серед електролітів одним із перспективних являється розчин гексафторофосфату натрію (NaPF_6) в пропіленкарбонаті (ПК). З його використанням виготовляють вироби, що характеризуються високою питомою енергоємністю і порівняно низьким саморозрядом. Традиційним способом одержання електроліту складу NaPF_6 -ПК являється синтез гексафторофосфату натрію високої чистоти з подальшим розчиненням його в пропіленкарбонаті. Найбільш складною проблемою являється синтез солі, так як процес приготування розчину з двох компонентів являє собою просту рутинну операцію.

Відомі методи одержання гексафторофосфату натрію, основані на використанні неводних реагентів та середовищ. Наприклад у винаході [Hexafluorophosphoric acid and its salt, H. Jones, Ozark-Mahoning Corporation and Company, патент Німеччини №818247 (1951)] запропонований метод взаємодії біфториду натрію та пентахлориду фосфору у рідкому фториді водню. Вихід продукту складає 46%.

Але продукт потребує додаткової очистки - відмивки від хлоридів, що суттєво знижує вихід та доводить його до кількох відсотків.

Відомий спосіб отримання NaPF_6 , в якому взаємодія солі натрію з пентахлоридом фосфору [Неорганические синтезы, М, ИЛ, 1959, с.200] проходить в зрідженому безводному фториді водню.

Але цей спосіб ускладнений високою розчинністю цільового продукту в реакційному середовищі, що знижує вихід до 10-15%.

Відомий спосіб отримання NaPF_6 , з використанням елементарного фосфору [Process for manufacture of alkali metal and alkaline earth metal hexafluorophosphates, A.W.Yache, S. Kongricha, Olin Mathieson Chemical Corporation, Пат. США №3380803 (1968)] потребує складної апаратури, реакція проходить при 180-220°C під високим тиском (десятьки атмосфер), що дуже небезпечно з точки зору практичної реалізації. Крім того, процес потребує тривалого часу (до 20 годин).

Найбільш близьким по технічній суті до запропонованого нами є спосіб отримання гексафторофосфату натрію для приготування електроліту суперконденсатору з використанням метафосфату натрію безводного фториду водню. За рахунок реакції фторування виділяється вода і тому реально процес проходить у водному розчині, що містить фторфосфати і фторид водню [Способ получения гексафосфата натрия, Плахотник В.Н., Шамахова Н.Н. и др.. Авт. свид. СССР №1623105 (1990)]. Згідно цього способу метафосфат натрію триразове оброблюють безводним фторидом водню при співвідношенні, близькому до стехіометричного і часу контакту реагентів 40-50хв. з послідовним наступним розділенням фаз при температурі -20...-30°C, після чого проміжний продукт оброблюють надлишком газоподібного фториду водню при 170-180°C на протязі 40хв. і видаляють надлишок сухим азотом при тій же температурі. В подальшому одержаний гексафторфосфат натрію розчиняють в апротонному розчиннику (переважно ПК).

Недоліком цього способу являється перш за все невисокий вихід продукту по фтору. Так, якщо вихід по натрію та фосфору складає 45,7±4,8%, то вихід по фтору 9,8±0,5%. Крім того, процес багатостадійний, складний, потребує температур 170-180°, витрат сухого азоту. Тривалість способу - не менше 20-22 годин.

Технічною задачею, яку розв'язує винахід, що заявляється, є розробка простого способу отримання електроліту на основі гексафторофосфату натрію, що характеризується більш високим виходом по фтору та меншою тривалістю.

Сутність винаходу полягає у взаємодії метафосфату натрію з рідким фторидом водню при надлишку 150-300% від стехіометрії, розділенням фаз при - 50-60°C, висушуванням продукту, обробкою його необхідною кількістю пропіленкарбонату і відділенням нерозчинних домішок фільтрацією. Метою винаходу є підвищення виходу продукту по фтору, спрощення та зниження тривалості способу.

Приклад 1. До 43,85г NaPF_3 додали 126,62г HF (надлишок 145,4%). Розчин охолодили до -50...-60°C і розділили фази на поліпропіленовому фільтрі. Кристали висушили і обробили 240,47г ПК. Одержаний розчин профільтрували від нерозчинних домішок і проаналізували на вміст солі осадженням нітроном, а також прокалюванням при 600°C. Вихід продукту розраховували по кількості нерозчинних в ПК домішок, а також по вмісту солі в гомогенному розчині (зазначимо, що в запропонованому методі вихід за Na та P, як і в прототипі, співпадають). Вихід за фтору розраховували в першому циклі з врахуванням надлишку фториду водню. Одержано 275,36г електроліту. Вихід за Na та P складає 45,0±2,7%, вихід за F-31,0±1,9%. Тривалість синтезу - 10-12год.

Приклад 2. До 19,99г NaPO_3 додали 74,02г HF (надлишок 192,4%), розчин охолодили до -50 - -60°C і розділили фази. Кристали висушили і обробили 72,70г ПК. Всі процедури та аналізи аналогічні наведеним в прикладі 1. Одержано 91,25 електроліту. Вихід за Na та P 48,5±4,3%, вихід за F-25,2±2,25%. Тривалість синтезу - 10-12год.

Приклад 3. До 25,37г NaPO_3 додали 117г HF (надлишок 292,6%), розчин охолодили до -50...-60°C і розділили фази. Кристали висушили і обробили 77,03г ПК. Всі процедури та аналізи аналогічні наведеним в прикладах N1 та N2. Одержано 101,63г електроліту. Вихід за Na та P 46,3±5,0%, вихід за F-15,8±1,7%. Тривалість синтезу - 10-12год.

Запропонований спосіб дозволяє суттєво спростити процедури синтезу, знизити його тривалість та підвищити вихід по фтору. Особливо значним ефект підвищення виходу по фтору досягається при надлишку 150-200%.

Таблица

| № з/п синтезу | Надлишок фториду водню, %. | Температура охолодження розчину, °C. | Вихід за Na та P, %. | Вихід за F, %. | Тривалість синтезу, год. |
|---------------|----------------------------|--------------------------------------|----------------------|----------------|--------------------------|
|---------------|----------------------------|--------------------------------------|----------------------|----------------|--------------------------|

| | | | | | |
|---|-------|-----------|------|------|-------|
| 1 | 145,4 | -50...-60 | 45,0 | 31 | 10-12 |
| 2 | 192,4 | -50...-60 | 48,5 | 25,2 | 10-12 |
| 3 | 292,6 | -50...-60 | 46,3 | 15,8 | 10-12 |
| 4 | 98,3 | -50...-60 | 38,7 | 34 | 12-14 |
| 5 | 353,5 | -50...-60 | 46,5 | 12,4 | 10-12 |
| 6 | 195,3 | -30 | 41,2 | 22,4 | 10-12 |
| 7 | 201,5 | -70 | 48,6 | 25,2 | 10-12 |
| 8 | 193,8 | -80 | 48,7 | 25,3 | 10-12 |

Висновки: як видно з наведених прикладів та таблиці, синтез доцільно проводити при 150-300% надлишку фториду водню, збільшення цього інтервалу приводить до суттєвого зменшення виходу за фтором в той час як вихід за Na та P практично не змінюється. Зменшення надлишку рідкого фториду водню підвищує вихід по фтору але значно зменшує вихід за Na та P. Підвищення температури до -30°C суттєво знижує вихід продукту, а зниження майже не дає його збільшення, проте потребує більших витрат.