

О. А. Пинегина, И. Г. Мокрушин

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ТРИС(ПЕНТАФТОРЭТИЛ)ТРИФТОРФОСФАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Ключевые слова: трис(пентафторэтил)трифторфосфаты, фосфоран, фосфонаты, фосфинаты, электропроводность, аккумуляторы, электропроводящие соли, технология.

Соли металлов первой группы с объемным трис(пентафторэтил)трифторфосфат анионом (FAP-3-анионом, $[(C_2F_5)_3PF_3]^-$) перспективны в качестве проводящих солей электролитов и модифицирующих добавок для составных компонентов ионных аккумуляторов, а также источников разветвленного перфторированных солей щелочных металлов реакцией карбоната или гидрокарбоната одновалентного металла (Li, Na, K, Rb, Cs) и трис(пентафторэтил)трифторфосфорной кислоты (HFAP-3, $H^+[PF_3(C_2F_5)_3]^-$), полученной обработкой исходного трис(пентафторэтил)дифторфосфорана $((C_2F_5)_3PF_2)$ плавиковой кислотой (HF) в одном реакторе. Главными отличиями предлагаемой технологии от описанных ранее, является отсутствие необходимости использования растворителя и одnoreакторный характер процесса, что упрощает и удешевляет процедуру производства. В статье обсуждаются способы оптимизации процесса, приведены оптимальные температурные и временные характеристики, при которых выход реакции является максимальным. Спектральные характеристики продуктов реакции были исследованы с использованием метода ядерно-магнитного резонанса (ЯМР). Обнаружено, что в смеси наряду с целевыми продуктами присутствуют побочные вещества, структура которых была определена методом ЯМР ядер ^{19}F и ^{31}P , а для бис(пентафторэтил)фосфината и пентафторэтилфосфоната лития, также методом рентгеноструктурного анализа (РСА). На основе проведённых исследований предложена оптимизированная лабораторная технология получения солей, предложены принципиальная и технологическая схемы процесса, составлена режимная карта процесса, проведён расчёт прямых производственных затрат (ППЗ). Показано, что производство перфторированных солей по одnoreакторной технологии с использованием карбонатов и гидрокарбонатов, в среднем более экономически рентабельно, чем по традиционному способу, где используются фториды металлов первой группы.

О. А. Pinegina, I. G. Mokrushin

IMPROVEMENT OF TECHNOLOGY FOR PREPARATION OF ALKALI METAL TRIS(PENTAFLUOROETHYL)TRIFLUOROPHOSPHATES

Key words: tris(perfluoroethyl)trifluorophosphates, phosphorane, phosphonates, phosphinates, electrical conductivity, batteries, conductive salts, technology.

Alkali metal salts with the bulky tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate anion (FAP-3 anion, $[(C_2F_5)_3PF_3]^-$) are promising as conductive salts in electrolytes and as modifying additives for the components of ion batteries, as well as sources of the most branched perfluoroethyl-substituted fluorophosphoric anion. This work discusses the fundamentals of the technology for producing perfluorinated alkali metal salts through the one-pot reaction of the carbonate or bicarbonate of a monovalent metal (Li, Na, K, Rb, Cs) with tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphoric acid (HFAP-3, $H^+[PF_3(C_2F_5)_3]^-$), obtained by treating the starting tris(pentafluoroethyl)difluorophosphorane $((C_2F_5)_3PF_2)$ with hydrofluoric acid (HF). The main differences between the proposed technology and those described earlier are the absence of the need for a solvent and the single-reactor nature of the process, which simplifies and reduces the cost of production. The article discusses ways to optimize the process and presents the optimal temperature and time characteristics for maximum reaction yield. The spectral characteristics of the reaction products were studied using nuclear magnetic resonance (NMR). It was found that, in addition to the target products, the mixture contains by-products, the structures of which were determined using ^{19}F and ^{31}P NMR, and for bis(pentafluoroethyl)phosphinate and pentafluoroethylphosphonate lithium, also using X-ray structural analysis (XRD). Based on the conducted studies, an optimized laboratory technology for producing these salts is proposed, along with the principal and technological process schemes and a process flow diagram. Direct production costs (DPC) were calculated. It is shown that the production of perfluorinated salts using single-reactor technology with carbonates and bicarbonates is, on average, more economically feasible than the traditional method using alkali metal fluorides.

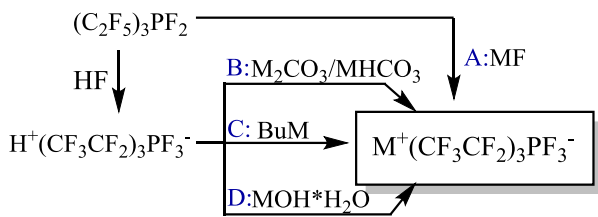
Введение

Соли на базе гексафторфосфат аниона ($[PF_6]^-$) применяются в качестве проводящих солей в металл-ионных аккумуляторах [1, 2, 3], добавок к электролитам, улучшающих их свойства [4], а также увеличивающих срок службы ионных аккумуляторов [5]. Замена атомов фтора гексафторфосфат-аниона на перфторалкильные группы при сохранении физико-химических свойств улучшает потребительские характеристики ионных аккумуляторов. Так,

трис(пентафторэтил)трифторфосфат анион (FAP-3-анион, $[(C_2F_5)_3PF_3]^-$), за счёт наличия трёх перфторэтильных групп с сильной электроноакцепторной природой в строении обладает высокой термической стабильностью, гидрофобностью и повышенной устойчивостью к гидролизу [6,7].

Методы синтеза солей одновалентных металлов с FAP-3-анионом, представленные в литературе, основываются либо на фторировании

трис(пентафторэтил)дифторфосфорана фторидами щелочных металлов [8, 9, 10] (путь А, схема 1), либо на реакции нейтрализации трис(пентафторэтил)трифторфосфорной кислоты [11] (пути В, С, D схема 1).



Путь А: M = Li, Na, K, Cs [8,9,10]

Путь В: M = Li, Na, K, Rb, Cs, Ag, Cu [10]

Путь С: M = Li; Bu = C₄H₉ [11]

Путь D: M = Li [11]

Схема 1 – Методы получения трифтортрис(пентафторэтил)фосфатов одновалентных металлов

Scheme 1 – Methods of preparation of trifluorotris(pentafluoroethyl)phosphates of univalent metals

Ранее в работе [12] нами описаны методы получения трис(пентафторэтил)трифторфосфорной кислоты, а в статье [13] предложен двухстадийный одnoreакторный синтез трис(пентафторэтил)трифторфосфата калия, который был расширен в соответствии со схемой 2. Основное отличие разрабатываемой технологии от той, что описана в патенте [11], в том, что реакция осуществляется в одном реакторе: сначала генерируется трис(пентафторэтил)трифторфосфорная кислота, после чего путём взаимодействия с карбонатом или гидрокарбонатом соответствующего металла получается целевой продукт.

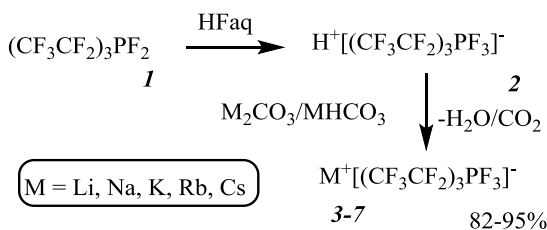


Схема 2 – Одnoreакторный способ получения трифтортрис(пентафторэтил)фосфатов щелочных металлов

Scheme 2 – Single-reactor method for preparation of trifluorotris(pentafluoroethyl)alkali metal phosphates

С целью оптимизации процесса в связи с поступившим запросом на производство пробной партии возникла потребность в определении ключевых параметров, влияющих на выход целевого продукта, установлении состава побочных продуктов, подборе оптимальных условий для повышения селективности реакции, разработку технологических схем и подсчёте прямых

производственных затрат чему и посвящена данная статья.

Экспериментальная часть

Применяемые в работе принципиальная схема процесса и установки приведены на схемах 3,4.

Для получения трис(пентафторэтил)трифторфосфатов лития, натрия, калия, рубидия и цезия допускается использовать одnoreакторный двухстадийный способ (Путь 1, схема 3) либо одностадийный способ (Путь 2, схема 3):

1. Фторопластовый реактор 1 снабжённом рубашкой охлаждения 4 и мешалкой, предварительно выдерживают при температуре 0±5°С в течение 15-30 мин.

2. Затем, при перемешивании и контроле температуры, в реактор загружают сырьё: дифтортрис(пентафторэтил)фосфоран [(C₂F₅)₃PF₂], плавиковую кислоту и безводную соль общей формулы M₂CO₃ или MHCO₃, где M⁺ - моновалентный катион, выбранный из группы: Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺; причем вводимые компоненты берут в стехиометрическом соотношении, в соответствии со схемой 2. Путь 1 включает дополнительное перемешивание фосфорана и плавиковой кислоты в течение 20 минут.

3. Доводят температуру реактора до оптимальной, исходя из диапазона от -5°С до +5°С, и проводят реакцию в течение 20-60 минут, осуществляя одновременное смешивание компонентов в среде инертного газа (например, аргон, гелий или т.п.) или в воздушной атмосфере. Использование инертной атмосферы в основном объясняется способностью исходного фосфорана взаимодействовать с кислородом воздуха, при этом скорость данной реакции незначительна при низкой температуре.

4. При проведении реакции контролируют pH реакционной смеси, который должен соответствовать 6,9 – 7,1. При его отклонении малыми порциями добавляют либо раствор плавиковой кислоты, если pH превышает 7,2, либо карбонат/гидрокарбонат соответствующего металла, если pH опускается ниже 6,8.

5. После того как водородный показатель достиг постоянного значения, избыток воды, образовавшейся в результате реакции, удаляется из реактора при пониженном давлении. Вода через конденсатор 2 поступает в резервуар 3, при этом в реакторе остаётся, образовавшаяся суспензия соли в остатке маточного раствора.

6. После этого реакционная смесь направляется в фильтрующую центрифугу 4, где соль отделяется от оборотного маточного раствора.

7. Сушку полученного продукта проводят в вакуумной барабанной сушилке 5 при температуре, не превышающей 15°С, и пониженном давлении., получая целевой продукт - трифтортрис(пентафторэтил)фосфат соответствующего металла в виде белого порошка.

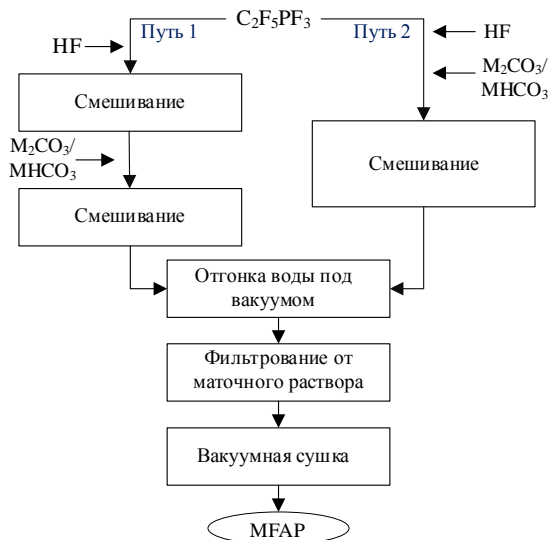


Схема 3 – Схема получения трифтортрис(пентафторэтил)фосфатов одновалентных металлов
Scheme 3 – Scheme for preparation of trifluorotriss(pentafluoroethyl)phosphates of univalent metals

Режимная карта включает в себя следующие этапы: охлаждение реактора, добавление фосфорана, введение плавиковой кислоты, перемешивание, добавление соли соответствующего металла, повторное перемешивание, вакуумирование, перекачка, фильтрация, новая перекачка, вакуумная сушка, выгрузка и улаковка целевого продукта.

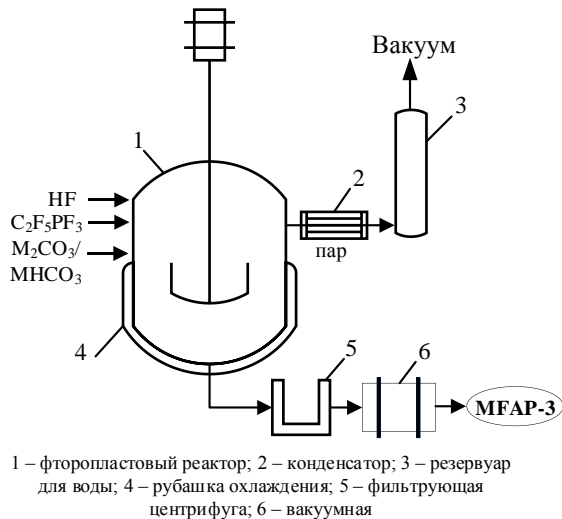


Схема 4 – Технологическая схема получения трис(пентафторэтил)трифторфосфатов щелочных металлов
Scheme 4 – Technological scheme of preparation of tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphates of alkali metals

Усреднённые расходные коэффициенты на 1 кг целевого продукта при использовании традиционной технологии с применением фторидов металлов составляют 0,16 по соли металла, 0,94 по фосфорану и 3,92 по растворителю. В разработанной нами

технологии, где используется карбонат металла, эти показатели составляют 0,18 по соли металла, 0,94 по фосфорану и 4,42 по плавиковой кислоте. При замене карбоната на гидрокарбонат коэффициенты по фосфорану и кислоте остаются прежними, а по соли увеличиваются до 0,25. Затраты на электроэнергию для производства килограмма продукта составляют 33,80 рублей, 1600 рублей.

Таблица 1 – Средние затраты на производство целевого продукта из карбоната, гидрокарбоната и фторида

Table 1 – Average costs of producing the target product from carbonate, hydrogen carbonate and fluoride

Трис(пентафторэтил)трифторфосфат металла	Цена, р/кг, из M_2CO_3	Цена, р/кг, из $MHCO_3$	Цена, р/кг, из MF
Соль лития	75045	74746	80777
Соль натрия	71998	71943	77723
Соль калия	69680	69813	75437
Соль рубидия	66764	100099	95404
Соль цезия	611665	113927	72109

Средние затраты на производства солей по классической и предлагаемой нами технологии приведены в таблице 2, производство из карбонатов и гидрокарбонатов обходится дешевле на 6-8%.

Результаты и обсуждение

Было проведено несколько опытных синтезов, с целью подбора оптимального времени стадий и температуры процесса. Выход целевого продукта от условий реакции, приведен в таблице 1, на примере трис(пентафторэтил)трифторфосфата лития, как наиболее востребованного продукта.

Таблица 2 – Зависимость выхода продукта от продолжительности стадии

Table 2 – Dependence of product yield on stage duration

№	Время стадии 1, мин.	Время стадии 2, мин.	T, °C	Выход, %
1	10	40	+5	75
2	20	30	+5	78
3	10	40	0	82
4	20	30	0	85
5	10	40	-5	89
6	20	30	-5	91

Условия пониженной температуры являются наиболее оптимальными условиями при производстве описываемых солей, в особенности трис(пентафторэтил)трифторфосфата лития. При температуре -5°C и продолжительности первой

стадии 20 минут, второй 30 минут, выход продукта на 13% больше, чем при аналогичных условиях, но при +5°C. Предположительно это связано со склонностью к гидролизу исходных реагентов.

Спектроскопия фтора-19 и фосфора-31 может применяться для определения строения и содержания целевого продукта, так как эти изотопы являются единственным стабильным и обеспечивают 100% интенсивности сигнала.

Для расчета мольной доли целевого продукта в сырье по формуле 1 [14, 15] берутся интегральные интенсивности сигналов соответствующих атомов отдельно на спектрах ¹⁹F и на спектрах ³¹P, химические сдвиги которых приведены на рисунке 1. Кроме того, устанавливается содержание свободного фторид-иона (~160 м.д. ¹⁹F) и фосфорной кислоты и ортофосфатов (~0 м.д. ³¹P).

$$N = \frac{I_{\text{цел.пр.}}}{\sum I}, \quad (1)$$

где N – мольная доля, I_{цел.пр.} – интегральная интенсивность сигнала (-ов) целевого продукта, ∑ I – сумма интегральных интенсивностей продуктов реакции.

Методом ЯМР ¹⁹F, ³¹P (5% раствор в D₂O на приборе Bruker AVANCE III HD 400) в спектрах сырья были зарегистрированы химические сдвиги характерные для соединений, получаемых в ходе побочных процессов, приведенных на рисунке 1.

Соединения 8 и 9, по-видимому, образуются в результате взаимодействия исходного фосфорана с кислородом воздуха. Гидролиз трис(пентафторэтил)-трифторфосфат аниона при повышенных температурах с получением фосфинатов 10 и фосфонатов 11 металлов описан ранее [9]. Продукт щелочного гидролиза 12, обнаружен впервые.

-80.3 -114.3		-81.9 -119.3	
M ⁺ [(CF ₃ CF ₂) ₃ PF ₃] ⁻		(CF ₃ CF ₂) ₃ P=O	
3-7	$\frac{-148.2 \text{ qseptm,}}{J = 904, 97 \text{ Hz}}$	8	$\frac{18.4}{}$
-82.29 -126.91		-83.0 -129.6	
(CF ₃ CF ₂) ₂ P(O)OM		CF ₃ CF ₂ P(=O) ₂	
10	$\frac{3.3, \text{ p,}}{J = 81.9 \text{ Hz}}$	9	$\frac{22.3}{}$
-83.12 -128.16		-79.3 -116.5	
CF ₃ CF ₂ P(O)(OM) ₂		(CF ₃ CF ₂) ₃ P(OM) ₂	
11	$\frac{-2.5, \text{ t,}}{J = 87.7 \text{ Hz}}$	12	$\frac{15.0}{}$

Рис. 1 – Химические сдвиги ЯМР соединений, обнаруженных в продуктах в ходе отработки технологии

Fig. 1 – NMR chemical shifts of compounds detected in the products during technology development

После перекристаллизации трис(пентафторэтил)трифторфосфата лития продукты гидролиза, бис(пентафторэтил)фосфонат лития (Li[(C₂F₅)₂PO]) (рисунок 2) и пентафторэтилфосфинат лития (Li₂[C₂F₅PO₂]) (рисунок 3), были выделены в виде сольватных комплексов с 1,4-диоксаном, их структура была

доказана методом PCA на дифрактометре Xcalibur Ruby (Agilent Technologies).

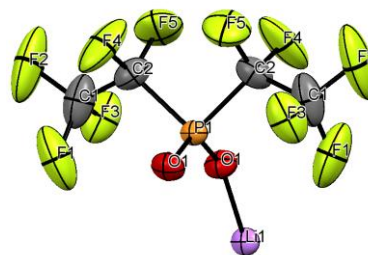


Рис. 2 – Вид структуры пентафторэтилфосфоната лития по данным PCA

Fig. 2 – Structure view of lithium pentafluoroethyl phosphonate from X-ray structural analysis data

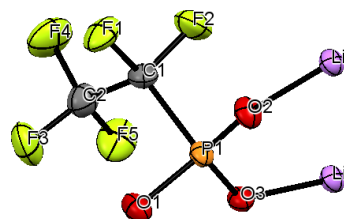


Рис. 3 – Вид структуры бис(пентафторэтил)-фосфината лития по данным PCA

Fig. 3 – Structure view of lithium bis(pentafluoroethyl)phosphinate from X-ray structural analysis data

Выводы

В работе предложена технология получения проводящих солей с трис(пентафторэтил)-трифторфосфат анионом. Исследованы побочные продукты реакции. Подобраны оптимальные условия для повышения выходов целевых продуктов, предложены принципиальная и технологическая схемы процесса, составлена режимная карта процесса, проведён расчёт прямых производственных затрат. Показано, что производство перфторированных солей по однореакторной технологии с использованием карбонатов и гидрокарбонатов, в среднем более экономически рентабельно, чем по традиционному способу, где используются фториды металлов первой группы.

Исследование осуществлено при поддержке Российского научного фонда, грант № 24-23-00511, <https://rscf.ru/project/24-23-00511/>.

Литература

1. J. G. Han, K. Kim, Y. Lee, N. S. Choi, Adv. Mater., **31**, 20, 1804822 (2019).
2. R. Mogensen, D. Brandell, R. Younesi, ACS Energy Lett., **1**, 6, 1173-1178 (2016).
3. S. Komaba, T. Hasegawa, M. Dahbi, K. Kubota, K., Electrochem. commun., **60**, 172-175 (2015).
4. L. Xiao, X. Chen, R. Cao, J. Qian, H. Xiang, J. Zheng, W. Xu, J. Power Sources, **293**, 1062-1067. (2015).

5. F. Ding, W. Xu, G. L. Graff, J. Zhang, M. L. Sushko, X. Chen, J. G. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 11, 4450-4456 (2013).
6. R. Pajkert, G.-V. Rçschenthaler, *Sci. Synth.*, **1**, 395, (2022).
7. S. A. Föhrenbacher, M. J. Krahfuss, L. Zapf, A. Friedrich, N. V. Ignat'ev, M. Finze, U. Radius, *Chem. Eur. J.*, **27**, 10, 3504-3516 (2020).
8. Н.В. Павленко, Л.М. Ягупольский, *ЖОХ*, **59**, 3, 528-534 (1989).
9. N. V. Ignat'ev, J. Bader, K. Koppe, B. Hoge, H. Willner, *J. Fluor. Chem.*, **171**, 36-45, (2015).
10. Пат. США US6794083B2 (2004).
11. Пат. РФ 2004100831/04A (2007).
12. I.G. Mokrushin, O.A. Pinegina, M.P. Krasnovskikh, M.V. Dmitriev, I.V. Markin, A.L. Kozen, *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*, **67**, 5, 54-61 (2024).
13. I. G. Mokrushin, P. A. Permyakov, O. A. Pinegina, P. S. Poturaev, M. V. Dmitriev, I. V. Markin, *Molbank*, **2023**, 3, M1687 (2023).
14. J. U. Izunobi, C. L. Higginbotham, *J. Chem. Educ.*, **88**, 8, 1098-1104 (2011).
15. U. Holzgrabe, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **57**, 2, 229-240 (2010).
3. S. Komaba, T. Hasegawa, M. Dahbi, K. Kubota, K. Electrochem. commun., **60**, 172-175 (2015).
4. L. Xiao, X. Chen, R. Cao, J. Qian, H. Xiang, J. Zheng, W. Xu, *J. Power Sources*, **293**, 1062-1067. (2015).
5. F. Ding, W. Xu, G. L. Graff, J. Zhang, M. L. Sushko, X. Chen, J. G. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 11, 4450-4456 (2013).
6. R. Pajkert, G.-V. Rçschenthaler, *Sci. Synth.*, **1**, 395, (2022).
7. S. A. Föhrenbacher, M. J. Krahfuss, L. Zapf, A. Friedrich, N. V. Ignat'ev, M. Finze, U. Radius, *Chem. Eur. J.*, **27**, 10, 3504-3516 (2020).
8. I. N.V. Pavlenko, L.M. Yagupolsky, *Russian Journal of General Chemistry*, **59**, 3, 528-534 (1989).
9. N. V. Ignat'ev, J. Bader, K. Koppe, B. Hoge, H. Willner, *J. Fluor. Chem.*, **171**, 36-45, (2015).
10. Pat. USA US6794083B2 (2004).
11. Pat. RF 2004100831/04A (2007).
12. I.G. Mokrushin, O.A. Pinegina, M.P. Krasnovskikh, M.V. Dmitriev, I.V. Markin, A.L. Kozen, *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*, **67**, 5, 54-61 (2024).
13. I.G. Mokrushin, P. A. Permyakov, O. A. Pinegina, P. S. Poturaev, M. V. Dmitriev, I. V. Markin, *Molbank*, **2023**, 3, M1687 (2023).
14. J. U. Izunobi, C. L. Higginbotham, *J. Chem. Educ.*, **88**, 8, 1098-1104 (2011).
15. U. Holzgrabe, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **57**, 2, 229-240 (2010).

References

1. J. G. Han, K. Kim, Y. Lee, N. S. Choi, *Adv. Mater.*, **31**, 20, 1804822 (2019).
2. R. Mogensen, D. Brandell, R. Younesi, *ACS Energy Lett.*, **1**, 6, 1173-1178 (2016).

© **О. А. Пинегина** – младший научный сотрудник, АО Российский научный центр «Прикладная химия», Санкт-Петербург, Россия, olgpng@gmail.com, **И. Г. Мокрушин** – канд. хим. наук, доц. кафедры Неорганической химии, химической технологии и техноосферной безопасности, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия, mig@psu.ru.

© **O. A. Pinegina** – Junior Researcher, JSC Russian Scientific Center "Applied Chemistry", St. Petersburg, Russia, olgpng@gmail.com, **I. G. Mokrushin** – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, Perm State National Research University, Perm, Russia, mig@psu.ru.