



ELSEVIER

Journal of Fluorine Chemistry 90 (1998) 81–85

**JOURNAL OF
FLUORINE
CHEMISTRY**

Nouveau procédé de synthèse de l'hexafluorophosphate de lithium

R. Naejus^a, D. Lemordant^a, R. Coudert^{a,*}, P. Willmann^b^a *Laboratoire de Physicochimie des Interfaces et des Milieux Réactionnels, E.A. 2098, Université de Tours, Faculté des Sciences, Parc de Grandmont, 37200 Tours, France*^b *Centre National d'Etudes Spatiales (C.N.E.S.), 18 Avenue Edouard Belin, 31055 Toulouse, France*

Received 4 November 1997; accepted 12 February 1998

Abstract

Lithium hexafluorophosphate (LiPF_6) has been synthesized using commercial hexafluorophosphoric acid (HPF_6) as starting material. The neutralization of this acid monitored by conductimetry by lithium hydroxide in aqueous, alcoholic and acetonitrile media gives LiPF_6 with yields of 42, 35 and 61% respectively. This salt may also be prepared by neutralizing similarly lithium hydroxide (LiOH) by pyridinium hexafluorophosphate ($\text{C}_5\text{H}_5\text{NHPF}_6$) obtained by reaction from equimolar amounts of pyridine and HPF_6 in alcoholic media (yield about 90%). From $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHPF}_6$ a new synthesis leads to LiPF_6 in two steps. First the reaction of $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHPF}_6$ with ROLi ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) in methyl or ethyl alcohol, acetonitrile and tetrahydrofuran media or with RLi ($\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$, *tert*-butyl) in pentane or hexane, gives lithium pyridinium hexafluorophosphate $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{PF}_6$ in about 95% yield. Heating this at 30–50°C under vacuum gives LiPF_6 with a purity determined by lithium titration of about 99%.

Résumé

L'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6) a été synthétisé à partir de l'acide hexafluorophosphorique (HPF_6) commercial. La neutralisation de cet acide par l'hydroxyde de lithium (LiOH), en milieu aqueux, alcoolique ou acétonitrile génère LiPF_6 avec des rendements de 42, 35 et 61%, respectivement. Ce sel est aussi synthétisé avec un rendement d'environ 90%, en neutralisant l'hexafluorophosphate de pyridinium ($\text{C}_5\text{H}_5\text{NHPF}_6$) par l'hydroxyde de lithium. Un nouveau procédé de synthèse à partir de $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHPF}_6$ conduit à LiPF_6 en deux étapes. Initialement la réaction de $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHPF}_6$ avec ROLi ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) en milieu méthanol, éthanol, acétonitrile ou tétrahydrofurane, avec RLi ($\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$, *tert*-butyl) dans le pentane ou l'hexane, donne le solvate de pyridinium $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{PF}_6$, avec un rendement de l'ordre de 95%. Ce dernier, chauffé à 30–50°C sous vide, permet enfin d'obtenir LiPF_6 avec une pureté d'environ 99%. © 1998 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

Keywords: Lithium hexafluorophosphate; Hexafluorophosphoric acid; Pyridinium hexafluorophosphate; Lithium pyridinium hexafluorophosphate

1. Introduction

La technologie des générateurs électrochimiques rechargeables au lithium repose sur l'existence de lithium métal ou d'une source d'ions lithium à l'anode, d'un matériau cathodique accepteur d'ions lithium et d'un électrolyte conducteur à base d'un sel de lithium [1]. LiClO_4 , LiBF_4 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3SO_2 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ et LiAsF_6 , associés le plus souvent à des solvants carbonatés [2], constituent les solutions électrolytiques. L'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6) apparaît actuellement comme le meilleur sel pratiquement utilisable, contrairement à LiAsF_6 qui est toxique et instable [3–6] et à LiClO_4 explosif.

Historiquement Lange et Muller [7], ont effectué les premiers la synthèse d'une série de sels alcalins de l'acide hexafluorophosphorique HPF_6 , à l'exception de LiPF_6 . La présence d'eau, de produits secondaires et d'un excès de LiOH , empêchent la cristallisation de ce sel. Plus récemment, Syed Mohamed et al. [8] indiquent, qu'il est difficile d'isoler LiPF_6 issu de la réaction entre $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHPF}_6$ et LiOH en milieu aqueux.

En milieu non aqueux, diverses synthèses de LiPF_6 ont été proposées. Elles font appel aux réactions entre BrF_3 et LiF en présence d'un excès de P_2O_5 ou entre PF_5 et LiF en milieu HF anhydre, qui engendrent LiF en excès ou LiHF_2 comme sous-produits [9]. Le procédé Wiesboeck [10,11] conduit à LiPF_6 de qualité électrochimique. Il met en oeuvre la réaction

* Corresponding author. Fax: +33 02 4736 6960.

sous pression et à basse température (-40 à -80°C) de LiF sur PF_5 en présence d'acétonitrile, ce qui génère un complexe d'hexafluorophosphate de tétraacétonitriololithium $\text{Li}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$, dont CH_3CN est enlevé sous vide poussé à 20°C . La formation de ce complexe se produisant également par réaction de CH_3CN anhydre avec LiPF_6 impur, constitue actuellement la meilleure méthode de purification de ce sel obtenu par d'autres voies de synthèse.

L'utilisation de PF_5 dans les méthodes modernes de synthèse, produit coûteux et dangereux à manipuler, nous a conduit à réexaminer la synthèse de LiPF_6 [12]. Dans un premier temps, nous avons recherché l'origine de l'excès de lithium et des sous-produits, lorsque cette synthèse était effectuée en neutralisant HPF_6 par LiOH en milieu aqueux. La synthèse de façon originale de $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHPF}_6$ et l'échange de son cation par Li^+ en milieu non aqueux qui conduit à LiPF_6 , constituent l'objet de ce travail, qui a donné lieu à un brevet [13].

2. Techniques expérimentales

2.1. Produits

L'acide hexafluorophosphorique utilisé ($\text{HPF}_6 \approx 65\%$ en solution aqueuse) est un produit Fluka. La pyridine (99+%), le lithium en cylindres (99.9%), le butyllithium (1.6 mol l^{-1} dans l'hexane), le *tert*-butyllithium (1.7 mol l^{-1} dans le pentane) et l'hydroxyde de lithium ont pour origine Aldrich.

2.2. Appareillage

Le contrôle analytique de la pureté de LiPF_6 et des intermédiaires de synthèse ($\text{C}_5\text{H}_5\text{NHPF}_6$ et $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{PF}_6$) a été effectué par: (1) Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier avec l'appareil Nicolet IRFT 205. Les spectres sont effectués dans le domaine $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ avec des pastilles de KBr; (2) Spectroscopie Raman à Transformée de Fourier. Les analyses sont effectuées directement sur les poudres avec le spectromètre Raman, TF Bruker dans le domaine $3500\text{--}3550 \text{ cm}^{-1}$; (3) Spectroscopie UV-Visible. Elle a été réalisée sur le spectromètre Perkin-Elmer. Lambda 2S; (4) Résonance Magnétique Nucléaire: RMN du proton (^1H). Les spectres sont enregistrés sur Bruker AC 200 (200 MHz) sur des échantillons en solution dans l'acétone deutérée avec CDCl_3 en référence interne; (5) Absorption atomique. Le dosage du lithium est effectué à 670.8 nm sur un spectromètre Varian, type Spectr AA 10 Plus. La gamme d'étalonnage a été réalisée à partir d'une solution mère de LiCl à 20 ppm, obtenue par réaction de Li métal sur HCl 1.2 M; (6) Conductimétrie: les mesures de conductivité ont été réalisées à l'aide du conductimètre Tacussel, type CD 810 équipé d'une cellule de conductivité CM 02/55/G. La constante de cellule ($k = 1.085 \text{ cm}^{-1}$) a été déterminée à l'aide d'une solution étalon de KCl.

Les analyses centésimales ont été effectuées par le Service Central d'Analyses du CNRS (Vernaison).

3. Résultats et discussion

3.1. Caractérisation de la solution commerciale de HPF_6

La courbe du dosage conductimétrique de la solution aqueuse de HPF_6 par LiOH est représentée à la Fig. 1. Deux équivalences V_1 et V_2 , qui représentent respectivement 64 et 36% de l'acidité totale, sont mises en évidence. Le domaine où la pente est négative, limité par V_1 , correspond à l'acide fort HPF_6 . Les résultats de Davidson et Garg [14], qui ont établi la composition moyenne de HPF_6 commercial: HPF_6 65%, H_2O 21%, ($\text{HPO}_2\text{F}_2 + \text{H}_2\text{PO}_3\text{F} + \text{H}_3\text{PO}_4$) 8%, HF 6%, permettent d'expliquer le domaine V_1 à V_2 , qui correspond à la totalité des acides faibles précédents. La neutralisation du produit commercial suivie par un indicateur coloré ou par pH métrie ($\Delta\text{pH} \approx 0$ à V_1) ne met en évidence que l'équivalence V_2 , d'où la formation de tous les sels de lithium correspondant à ces acides faibles en plus de LiPF_6 . Ceci permet de comprendre l'origine de l'excès d'ions Li^+ et des sous produits qui empêchent la cristallisation de LiPF_6 en milieu aqueux. Au delà de V_2 (Fig. 1), la pente positive est due à l'excès d'ions OH^- .

3.2. Préparation de LiPF_6 à partir de HPF_6 et de LiOH

La neutralisation de HPF_6 (0.05 mol) contenu dans 11.43 g de solution commerciale par LiOH en quantité équivalente a été effectuée de façon optimisée à l'équivalence V_1 dans trois milieux différents: 20 cm^3 d'eau (a), 100 cm^3 d'éthanol absolu (b), 50 cm^3 d'acétonitrile (c). La réaction est immédiate dans le cas de (a) et (b), mais nécessite 72 heures à reflux pour (c), du fait de la faible solubilité de LiOH dans CH_3CN . Les solvants et la majorité des acides faibles plus ou moins volatils sont éliminés sous vide poussé, la température n'excédant pas 60°C en raison du risque de décomposition

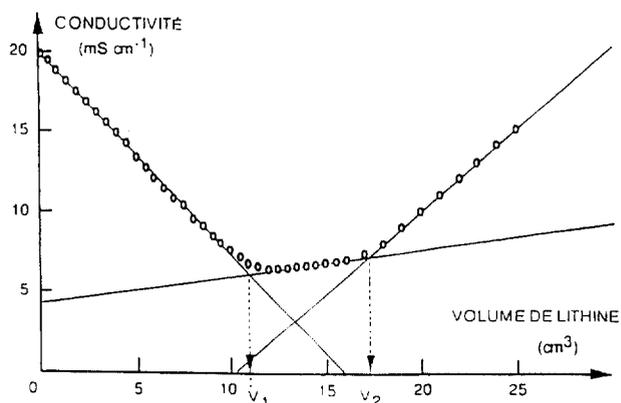


Fig. 1. Dosage conductimétrique de HPF_6 commercial (0.196 g dans 20 cm^3 d'eau) par LiOH (0.098 mol l^{-1}). L'équivalence V_1 est relative à la neutralisation de l'acide fort (HPF_6) dans l'eau.

de LiPF_6 en LiF et PF_5 [10] pour (a) et (b). L'existence d'un composé sublimé (1,15 g, soit 15% d'équivalent LiPF_6), sous forme de poudre blanche ($F=30^\circ\text{C}$), à forte odeur d'acide, est mis en évidence lors de l'évaporation de l'eau dans (a). Il pourrait s'agir de $[\text{H}_3\text{O}^+, \text{PF}_6^- \cdot \text{HF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, produit qui fond à 31.5°C et qui se sublime [15,16]. Le résidu d'évaporation purifié par deux complexations avec CH_3CN [10] conduit à 4.48 g de LiPF_6 (rendement $\approx 59\%$). Dans le cas de (b), on n'observe pas le sublimé précédent, la purification du résidu d'évaporation donne 4.2 g (rendement $\approx 55\%$) de LiPF_6 . La concentration de la solution précipite $\text{Li}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ dans la méthode (c). Après filtration, l'acétonitrile est enlevé sous vide, on recueille 5 g de LiPF_6 (rendement $\approx 66\%$).

L'analyse de LiPF_6 obtenu à l'aide de ces méthodes ne présente plus d'excès de lithium, le sel est à moins de 3% d'eau résiduelle (analyse centésimale de l'hydrogène et méthode de Karl Fisher). Le spectre IR présente les deux bandes de vibration actives: $\nu(\text{P-F})=785$ épaulée à 830 cm^{-1} et 478 cm^{-1} , de même que la bande de combinaison de $\nu(\text{P-F})$ à 1643 cm^{-1} . Le spectre Raman présente trois bandes de vibration actives à 409; 491 et 672 cm^{-1} . Ces résultats sont comparables à ceux de Shurvell [17] obtenus pour NaPF_6 et KPF_6 . L'élimination des solvants et des sous produits sont des étapes délicates de la synthèse de LiPF_6 à partir de HPF_6 et de LiOH .

3.3. Préparation de LiPF_6 à partir de $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHPF}_6$

3.3.1. Synthèse de $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHPF}_6$

Syed Mohamed et al. [8] ont montré que l'hexafluorophosphate de pyridinium $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHPF}_6$, échange facilement son cation en solution aqueuse avec Na^+ , NH_4^+ et K^+ . Par action de la base correspondante sur ce sel, ils isolent une série d'hexafluorophosphates métalliques, à l'exception de LiPF_6 . L'ion Li^+ ($r(\text{Li}^+)=0.74\text{ \AA}$) [18], ayant un rayon cristallographique plus petit que celui de PF_6^- ($r(\text{PF}_6^-)=2.38\text{ \AA}$) [19], est donc très solvaté dans l'eau. Ceci explique qu'il ne cristallise pas facilement dans ce milieu, contrairement aux autres sels alcalins [7]. Partant de ces résultats, nous avons eu l'idée de faire l'échange de $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$ par Li^+ en milieu non aqueux, ce qui constitue un procédé original de synthèse de LiPF_6 .

$\text{C}_5\text{H}_5\text{NHPF}_6$ a été initialement obtenu par addition d'une solution concentrée de NH_4PF_6 sur la pyridine en milieu acide acétique [7]. La méthode moderne de synthèse [8] se fait en deux étapes. La réaction dans un réacteur à -80°C de HF liquide anhydre sur la pyridine conduit à un composé polyhydrogénéofluoré de formule $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHF}(\text{HF})_5$. L'action de POX_3 , PX_5 ($X=\text{Cl}, \text{Br}$) ou PSX_3 ($X=\text{Cl}$), génère $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHPF}_6$ qui est recristallisé dans l'eau. La mise en oeuvre de cette technique étant délicate, $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHPF}_6$ utilisé dans ce travail a été obtenu par une troisième voie de synthèse que nous avons mise au point. Elle fait intervenir à 0°C la neutralisation de HPF_6 commercial par addition de la quantité

Tableau 1
Analyse centésimale de $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHPF}_6$ ($M=225.08\text{ g mol}^{-1}$)

	C (%)	N (%)	F (%)	P (%)
Obtenu	26.67	6.11	45.90	13.50
Calculé	26.68	6.22	50.64	13.76

équivalente de pyridine, dans les conditions fixées par le dosage conductimétrique (Fig. 1). Le respect de ce protocole est susceptible d'éviter le risque de formation de $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{H}^+, \text{PF}_6^-]$, qui apparaît dans la réaction de la pyridine en excès sur NH_4PF_6 [20]. Le rendement de $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHPF}_6$, isolé par filtration, recristallisé dans l'eau puis l'éthanol absolu varie entre 60 et 70%. La structure est confirmée par l'analyse IR (cm^{-1}): 3334, 3207, 3152, 3120, 1642, 1613, 1545, 1492.9, 830 et 558, en accord avec Syed Mohamed et al. [8] et Syed Mohamed et Padma [21], par l'analyse centésimale (Tableau 1) et par le spectre de RMN (^1H) (Tableau 2). Ce dernier présente, en dehors du système pyridinique, un singulet élargi à $\delta=11.7\text{ ppm}$, qui correspond à 1 H attribué à NH^+ . La bande d'absorption Raman à 1008.6 cm^{-1} est aussi caractéristique de NH^+ .

3.3.2. Synthèse de $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{PF}_6$ à partir de $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHPF}_6$

La réaction d'échange de $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$ par Li^+ conduisant à LiPF_6 à partir de $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHPF}_6$, est effectuée soit directement avec LiOH ou par l'intermédiaire du solvate $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{PF}_6$ si la base utilisée est un alcoolate de lithium ou un alkyl-lithium.

3.3.2.1. LiPF_6 à partir de $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHPF}_6$ et de LiOH

Les réactions de neutralisation de la lithine (10^{-2} mol) par $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHPF}_6$ (10^{-2} mol) en milieu éthanol (50 cm^3) ou méthanol (100 cm^3) sont rapides. Après concentration de la solution et addition de 20 cm^3 de C_6H_6 anhydre, les ternaires benzène/alcool/eau, ainsi que la pyridine sont éliminés sous vide. Après cette étape assez délicate, on recueille respectivement 1.32 g ($\approx 87\%$) et 1.38 g ($\approx 91\%$) de LiPF_6 .

3.3.2.2. $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{PF}_6$ à partir de $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHPF}_6$ et ROLi ($R=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) en milieu méthanol, éthanol, acétonitrile et tétrahydrofuranne (THF)

L'utilisation d'alcoolates de lithium présente l'avantage d'éviter la présence d'eau dans le bilan réactionnel. Un morceau de Li métal est mis dans un flacon sec préalablement taré, le tout sous atmosphère d'argon. L'alcool absolu (50 cm^3 pour $2.2 \cdot 10^{-2}\text{ mol}$ de Li) est ajouté. $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHPF}_6$ qui y est mis en suspension en quantité équivalente dès que l'alcoolate est formé, réagit très rapidement. Après évaporation du solvant sous vide partiel à 30°C , on recueille $\approx 5\text{ g}$ ($\approx 96\%$) d'une poudre blanche à laquelle les analyses permettent d'attribuer la formule $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{PF}_6$, ce qui montre que les réactions se font de façon quasi quantitative.

Tableau 2

Spectres de RMN ($^1\text{H-NMR}$) de $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHPF}_6$ et de $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{PF}_6$ dans l'acétone deutérée $\delta = 2.09$ ppm et CDCl_3 en référence interne

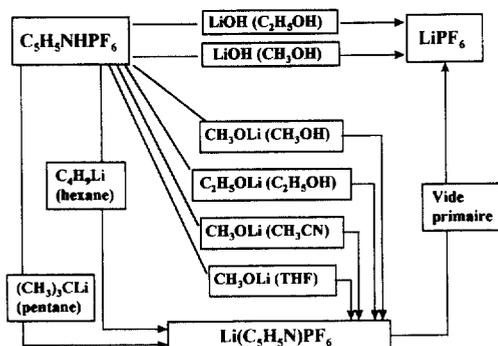
$\text{C}_5\text{H}_5\text{NHPF}_6$	$\delta = 8.89 \approx 8.9$ ppm (1H_c , t.d.t., $^3J_{2\text{H}_b} = 7.8$ Hz, $^4J_{2\text{H}_a} = 1.5$ Hz)
	$\delta = 8.34$ ppm (1H_b , d.dd, $^3J_{1\text{H}_c} = 7.8$ Hz, $^3J_{1\text{H}_a} = 6.9$ Hz)
	$\delta = 9.17$ ppm (1H_a , d.dd, $^3J_{1\text{H}_b} = 6.9$ Hz, $^4J_{1\text{H}_c} = 1.5$ Hz)
	$\delta = 11.68 \approx 11.7$ ppm [1H (NH), bs (singulet élargi)]
$\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{PF}_6$	$\delta = 8.9$ ppm (1H_c , t., $^3J_{2\text{H}_b} = 7.83$ Hz)
	$\delta = 8.35$ ppm (2H_b , d.dd, $^3J_{1\text{H}_c} = 7.83$ Hz, $^3J_{1\text{H}_a} = 5.3$ Hz)
	$\delta = 9.19$ ppm (2H_a , d., $^3J_{1\text{H}_b} = 5.3$ Hz)

Les indices a, b et c sont relatifs aux positions -2.6; -3.5 et 4 du cycle pyridinium.

Tableau 3

Analyse centésimale de $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{PF}_6$ ($M = 231.01$ g mol $^{-1}$) obtenu à partir de $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHPF}_6$ sur: $-\text{C}_2\text{H}_5\text{OLi}$ en présence de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (a), CH_3CN (b), THF (c); $-\text{CH}_3\text{OLi}$ en présence de CH_3OH (d); $-\text{But-Li}$ (e), (*tert*)but-Li (f); (-) non mesuré

Méthode	C (%)	F (%)	P (%)	Li (%)
(a)	22.61	49.41	12.70	3.90
(b)	(-)	(-)	(-)	3.18
(c)	(-)	43.62	14.50	3.05
(d)	22.00	47.37	12.85	3.50
(e)	(-)	(-)	(-)	3.10
(f)	(-)	49.75	10.50	3.40
Calculé	26.00	49.34	13.41	3.00

Fig. 2. Schéma général de synthèse de LiPF_6 à partir de $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHPF}_6$.

L'utilisation de CH_3CN (20 cm 3) ou du THF (40 cm 3) comme milieu solvant pour respectivement $2 \cdot 10^{-2}$ et $1.26 \cdot 10^{-2}$ mol de Li, est une variante qui modifie peu le protocole opératoire. Le méthanoate de lithium obtenu comme précédemment est alors isolé sous vide et mis en suspension dans le solvant, de même que $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHPF}_6$. Les réactions évoluent très vite et le rendement en solvate $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{PF}_6$ est voisin de celui obtenu en milieu alcoolique.

3.3.2.3. $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{PF}_6$ à partir de $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHPF}_6$ et RLi ($R = \text{C}_4\text{H}_9$, *tert*-butyl)

La réaction sous argon, à température ambiante, entre 5 cm 3 de butyllithium ($8 \cdot 10^{-3}$ mol) dans l'hexane et $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHPF}_6$ en quantité équivalente, est totale en 20 h. Avec 5 cm 3 de *tert*-butyllithium ($8.5 \cdot 10^{-3}$ mol) dans le pentane,

la température est maintenue à -20°C et l'addition de $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHPF}_6$ est effectuée par petites fractions, en raison du caractère très exothermique et violent de la réaction. Les analyses confirment après lavage à CH_2Cl_2 la structure du solvate obtenu quantitativement, qui se présente sous forme d'un solide de couleur blanc sale.

3.3.2.4. Discussion

Le solvate $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{PF}_6$ est obtenu très facilement en milieu alcoolique, CH_3CN ou THF, en neutralisant $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHPF}_6$ par un alcoolate de lithium et de façon moins aisée en utilisant un alkyllithium. Dans le cas de CH_3CN , il se forme au détriment de $\text{Li}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$, avec lequel il est en compétition, ce qui prouve sa plus grande stabilité. Les spectres I.R. ne permettent pas de faire facilement la distinction entre $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHPF}_6$ et $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{PF}_6$ puisque la bande NH vers 3300 cm $^{-1}$ se trouve dans un domaine inexploitable. Il en est de même des spectres Raman, où cette bande est très voisine de N-Li, vers 1008 cm $^{-1}$. La RMN (^1H), avec la disparition du singulet à 11.7 ppm attribué à NH (Tableau 2), permet par contre de suivre sans ambiguïté la formation du solvate. L'analyse centésimale de C, F, P et Li reportée au Tableau 3 appelle quelques remarques, en particulier pour C et Li. Le pourcentage de C est minoré par rapport à la valeur théorique, l'inverse étant observé pour Li, sauf dans le cas du THF, où les valeurs sont voisines. Ce résultat s'explique par le fait que le solvate est toujours isolé des solvants du milieu réactionnel sous vide primaire. Dans le cas de THF volatil, il est séparé vers 30°C , alors que pour les autres solvants cette étape est beaucoup plus longue et on commence à déplacer la pyridine de son solvate avec LiPF_6 . $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{PF}_6$ est alors mélangé à une quantité plus ou moins grande de LiPF_6 , ce qui explique que le pourcentage de Li soit intermédiaire entre 3.00 et 4.57% pour respectivement le solvate et le sel purs.

3.3.3. Synthèse de LiPF_6 via $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{PF}_6$

La décomposition sous vide dynamique à une pression inférieure à 1 Pa et à une température d'environ 50°C de $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{PF}_6$ conduit à LiPF_6 avec un rendement moyen de 96%. Cette étape est facilement contrôlée par I.R. où l'on observe la disparition progressive des bandes attribuées à la pyridine. Les bandes $\gamma(\text{P-F}) = 833$ cm $^{-1}$ épaulée à 888 cm $^{-1}$ et $\delta(\text{P-F}) = 559$ cm $^{-1}$, sont tout à fait comparables à

celles du produit commercial Aldrich: 832 (890) et 561 cm^{-1} . La pureté de LiPF_6 finalement généré, estimée par dosage de Li en absorption atomique, est voisine de 99%. Le schéma général de synthèse de LiPF_6 est reporté à la Fig. 2.

L'utilisation des alcoolates en milieu aprotique (CH_3CN ou THF) avait pour objectif de pouvoir éliminer la pyridine du solvate autrement que sous vide. La formation du mono-sulfate de pyridinium, rigoureusement insoluble dans ces solvants a été envisagée, sachant d'autre part que les sels NaPF_6 et KPF_6 , instables au même titre que LiPF_6 dès la température ambiante, peuvent être conservés dans H_2SO_4 pur [21]. L'addition de H_2SO_4 précipite bien $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}_2\text{SO}_4$, mais s'accompagne de façon parasite de la formation de sulfate de lithium, ce qui complique l'extraction de LiPF_6 par rapport à la méthode sous vide.

4. Conclusion

La synthèse de LiPF_6 se heurte à deux obstacles liés à la faible taille de l'ion Li^+ par rapport à l'ion PF_6^- et à son instabilité thermique. Le premier empêche sa cristallisation en milieu aqueux tandis que le second rend difficile l'élimination des solvants du milieu de synthèse et en particulier l'eau. Les méthodes de synthèse en milieu non aqueux sont donc à priori les plus faciles à mettre en oeuvre. Les conditions de neutralisation optimisées par le dosage conductimétrique de HPF_6 ont permis d'obtenir LiPF_6 , soit directement à partir de cet acide ou via l'hexafluorophosphate de pyridinium selon un protocole de synthèse nouveau. La réaction d'échange de $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$ par Li^+ a été conduite en milieu alcoolique, mais c'est l'obtention de LiPF_6 en milieu non aqueux, qui constitue un procédé réellement innovant de synthèse. La neutralisation de $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHPF}_6$ par un alkylolithium en milieu hydrocarbure, mais surtout par un alcoolate de lithium en milieu méthanol, éthanol, acétonitrile ou THF,

génère dans un premier temps le solvate $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{PF}_6$. Sa décomposition sous vide permet d'éliminer progressivement la pyridine et de récupérer LiPF_6 avec un rendement et une pureté élevés.

References

- [1] S. Megahed, B. Scrosati, *Electrochim. Soc. Interface* (1995) 34.
- [2] C. Schmutz, J.M. Tarascon, A.S. Gozdz, P.C. Warren, F.K. Shokoohi, in: S. Megahed, B.M. Barnett, L. Xie (Eds.), *Rechargeable Lithium and Lithium-Ion Batteries*, PV 94-28, 1994, p. 330.
- [3] V.R. Koch, *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979) 181.
- [4] M. Odziemkowsji, D.E. Irish, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 3063.
- [5] N. Takami, T. Ohsaki, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 1849.
- [6] C. Fringant, A. Tranchant, R. Messina, *Electrochim. Acta* 40 (4) (1995) 513.
- [7] W. Lange, E. Muller, *Ber. B* 63 (1930) 1058.
- [8] K. Syed Mohamed, D.K. Padma, R.G. Kalbandkeri, A.R. Vasudeva Murthy, *J. Fluorine Chem.* 23 (1983) 509.
- [9] R.D. Kemmit, D.R. Russel, D.W.A. Sharp, *J. Chem. Soc.* (1963) 4408.
- [10] R.A. Wiesboeck, U.S. Patent no. 3.654,330 (1972).
- [11] R.A. Wiesboeck, U.S. Patent no. 3.907,977 (1975).
- [12] R. Naejus, Thèse de Doctorat de l'Université de TOURS, Chimie Physique, 25 Octobre 1996, Tours.
- [13] P. Willmann, R. Naejus, R. Coudert, D. Lemordant, brevet français no. 9607623, Solvate hexafluorophosphate de lithium et de pyridine, sa préparation et procédé de préparation hexafluorophosphate de lithium utilisant ce solvate, 1996.
- [14] D.W. Davidson, S.K. Garg, *Can. J. Chem.* 50 (1972) 3515.
- [15] H. Bode, G. Teufer, *Acta Crystallogr.* 8 (1955) 611.
- [16] J.E. Macintyre (Ed.), *Dictionary of Inorganic Compounds*, Vol. 3, publié par Chapman et Hall, 2-6 Boundary Row, London SE1 8HN, 1984, p. 3214.
- [17] H.F. Shurvell, *Can. Spectrosc.* 12 (1967) 156.
- [18] T.C. Waddington, *Trans Faraday Soc.* 62 (1966) 1482.
- [19] R. Naejus, R. Coudert, P. Willmann, D. Lemordant, *Electrochim. Acta* 43 (1998) 275.
- [20] R. Clements, J.L. Wood, *J. Mol. Struct.* 17 (1973) 265.
- [21] K. Syed Mohamed, D.K. Padma, *Spectrochim. Acta* 41A 41 (15) (1985) 725.