

专利分析视角下五氟化磷合成工艺研究进展

徐习岭^{1,2}, 韩广欣¹

(1. 多氟多新材料股份有限公司, 河南 焦作 454001; 2. 河南联华知识产权事务有限公司, 河南 焦作 454001)

[摘要] 随着新能源产业的快速发展, 市场对关键原材料的需求持续增长。其中, 六氟磷酸锂作为锂离子电池电解液的重要组成部分, 其上游原料五氟化磷的市场需求也随之上升, 相关创新主体不断加大对五氟化磷合成工艺的研发投入。以全球范围内五氟化磷合成工艺的发明专利申请为样本, 采用定量和定性分析相结合的研究方法, 探讨全球主要国家/地区的专利申请趋势、技术路线发展态势、重要申请人及其专利布局、法律状态等。通过对五氟化磷合成工艺专利的全景分析, 有利于创新主体优化技术创新路径, 节约研发成本, 规避知识产权法律风险, 提升市场竞争力。

[关键词] 五氟化磷; 合成工艺; 专利分析; 申请趋势; 技术路线

[中图分类号] TQ124.3 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566 (2025) 11-0069-09

Research progress on phosphorus pentafluoride synthesis process from the perspective of patent analysis

XU Xiling^{1,2}, HAN Guangxin¹

(1. Do-Fluoride New Materials Co., Ltd., Jiaozuo 454001, China;

2. Henan Lianhua Intellectual Property Affairs Co., Ltd., Jiaozuo 454001, China)

Abstract: With the rapid development of the new energy industry, the market demand for key raw materials continues to grow. Among them, lithium hexafluorophosphate is an important part of the electrolyte of lithium-ion batteries, and the market demand for its upstream raw material phosphorus pentafluoride has also risen. Based on the invention patent applications for phosphorus pentafluoride synthesis process around the world, a combination of quantitative and qualitative analysis methods are used to discuss the patent application trends, technical route development trends, important applicants, patent layouts, and legal status of major countries/regions around the world. Through the panoramic analysis of the patent of phosphorus pentafluoride synthesis process, it is beneficial for the innovation subject to optimize the path of technological innovation, save the costs of research and development, avoid legal risks of intellectual property rights, and enhance market competitiveness.

Key words: phosphorus pentafluoride; synthesis process; patent analysis; application trend; technical route

0 引言

五氟化磷 (PF₅) 是一种重要的无机磷氟化合物, 在工业领域具有广泛的应用, 五氟化磷作为N型掺杂源, 在电子工业领域能够有效改善半导体性能; 同时, PF₅还可用作氟化剂, 在高分子材料领域发挥重要作用, 并具备催化性能, 适用于聚合、脱烃、烃化及烃类裂化等反应的催化过程; 此外, 经PF₅处理后的金属氧化物可显著提高催化反应的选择性^[1-5]。

随着锂离子电池行业的快速发展, 对高性能电解液的需求日益增加。电解质锂盐是生产高性能电

解液的关键原料, 目前, 六氟磷酸锂 (LiPF₆) 仍是电解液中最主流的电解质盐, 当前工业化生产中普遍采用氟化锂 (LiF) 与PF₅在氢氟酸 (HF) 溶剂中反应合成LiPF₆, 因此, PF₅的合成技术对LiPF₆的制备具有重要意义^[6-10]。

笔者通过检索与统计国内外PF₅专利, 分析PF₅专利申请趋势、技术路线演变、重要申请人及其专利布局以及法律状态, 旨在通过全景式分析PF₅合

[收稿日期] 2025-07-21

[作者简介] 徐习岭(1987-), 男, 河南新乡人, 助理研究员, 长期从事氟化工知识产权研究和管理工作。

成工艺的专利情况，为我国相关创新主体在该领域的技术研发路径优化、成本控制及产业布局提供参考依据。

1 五氟化磷合成方法专利申请整体态势分析

专利数据来源于全球专利智能检索分析平台 HimmPat，利用关键词、分类号、结构等检索要素，以 PF₅ 作为最终产品和作为 LiPF₆ 中间体的制备技术作为目标专利，经人工筛选和标引获得 196 项专利（检索的数据公开日截至 2025 年 7 月 7 日），此外，为方便统计，对申请人进行了归一化处理，统计专利数量涵盖了其控股子公司。

1.1 专利申请趋势分析

图 1 显示了五氟化磷合成工艺专利的申请量变化趋势。最早制备 PF₅ 的原始专利可追溯至德国拜耳集团公司（德国拜耳）于 1949 年申请的专利 DE814139B，其后 40 年，五氟化磷制备工艺相关专利技术处于缓慢发展期，截至 1990 年，相关专利申请有 17 项。随着 1991 年日本索尼公司成功将锂离子电池商业化^[11]，五氟化磷制备工艺专利的申请迎来爆发期。

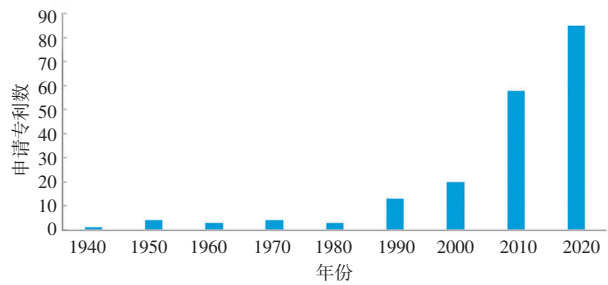


图 1 PF₅合成工艺专利申请量变化趋势

Fig. 1 Trend of patent applications for PF₅ synthesis technology

截至目前，中国共计申请相关专利 119 项（申请年 1997—2025 年）；亚洲其他地区申请相关专利 27 项（其中，日本专利 18 项，韩国专利 3 项，印度专利 5 项，申请年 1992—2019 年）；美国专利 21 项（申请年 1957—2024 年）；欧洲专利 20 项（其中德国 5 项，俄罗斯 5 项，申请年 1949—2021 年）。全球 PF₅ 合成专利及锂电产能地域分布如图 2 所示。中国是最主要 PF₅ 专利来源和布局国，与锂离子电池行业的发展历史和产能分布状况高度一致^[12]。

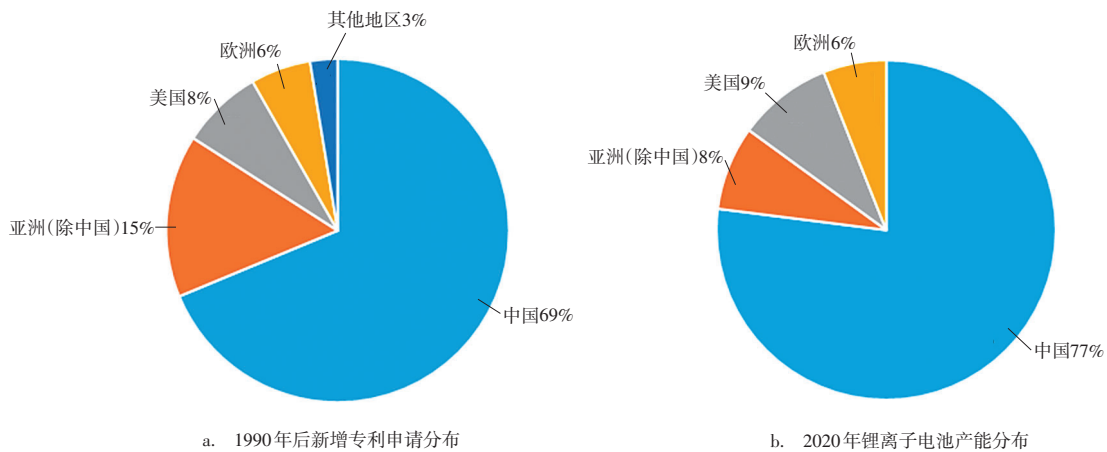


图 2 全球 PF₅合成专利及锂电产能分布

Fig. 2 Distribution of PF₅ synthesis patents and lithium battery production capacity across global regions

1.2 专利申请人分析

图 3 显示了五氟化磷合成工艺专利申请量靠前的国外和国内申请人，申请量较多的主要申请人有：Stella Chemifa Corp（斯泰拉化工）、Kanto Denka Kogyo Co., Ltd.（关东电化）、Honeywell International Inc.（霍尼韦尔）、Central Glass Co., Ltd.（中央硝子）、United States Steel Corp（美国钢铁）、Daikin Industries Ltd.（大金工业）、Climax

Chemical Co.（卡马斯化工）、多氟多新材料股份有限公司（多氟多）、广州天赐高新材料股份有限公司（天赐材料）、江苏九九久科技有限公司（九九久）、会昌宏氟高新材料有限责任公司（会昌宏氟）、福建省龙德新能源有限公司（龙德新能源）、浙江研一新能源科技有限公司（浙江研一）。多氟多申请专利数在所有申请主体中排第一，位于头部公司前列，具有专利量上的优势。

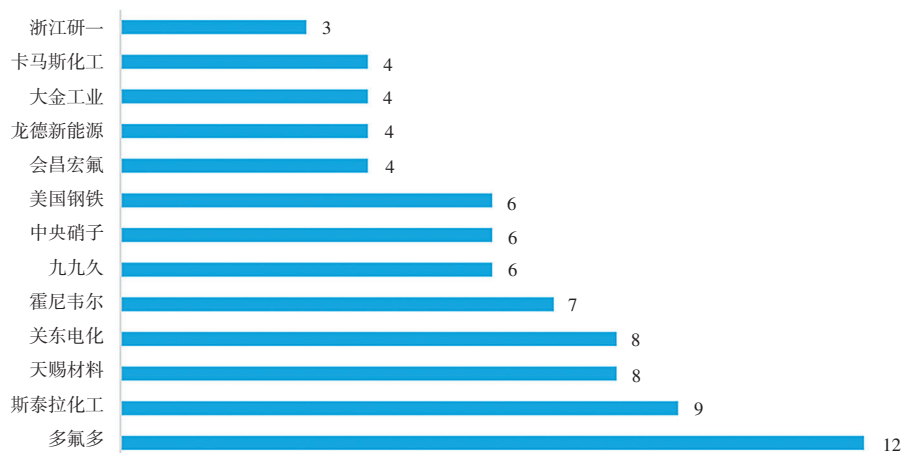


图3 PF₅合成工艺专利主要申请主体

Fig. 3 Main applicants of patents for PF₅ synthesis technology

1.3 PF₅不同合成工艺专利申请趋势

根据反应原理和选用原料（磷源、氟源等）的不同，将PF₅的合成工艺路线分为碱金属六氟磷酸盐的分解、磷单质的直接氟化、五卤化磷的氟/卤置换、三卤化磷的卤氟化、五氧化磷的干法氟化、经过六氟磷酸的脱水分解和经过氟氧化磷的氟化7类。利用六氟磷酸盐高温分解来获取PF₅的专利诞生最早（德国拜耳，1949年），但受原料限制，这一方法不适用于大规模生产。经过氟氧化磷的氟化反应也是制备PF₅的传统方法（美国钢铁，1968年），由于其原料廉价易得，工艺对设备要求不高，早期专利申请大多集中在这一领域。但该方法

反应步骤多，工艺复杂，不利于连续生产，产物纯度不高，副反应会在体系中引入水而影响下游产品六氟磷酸锂品质，不适用于电解质相关的配套生产。

如图4所示，自1990年以来，关于PF₅的合成工艺专利逐渐由经氟氧化磷的氟化（代表企业为美国钢铁）转向五卤化磷氟取代（多氟多）、磷单质的氟化（霍尼韦尔）、三卤化磷的卤氟化（中央硝子）、五氧化磷的干法氟化（Bataafsche Petroleum Maatschappij）和经过六氟磷酸的脱水分解（天赐材料）等多元化发展。近5年专利申请逐渐以五卤化磷的氟卤交换以及经过六氟磷酸的脱水分解为

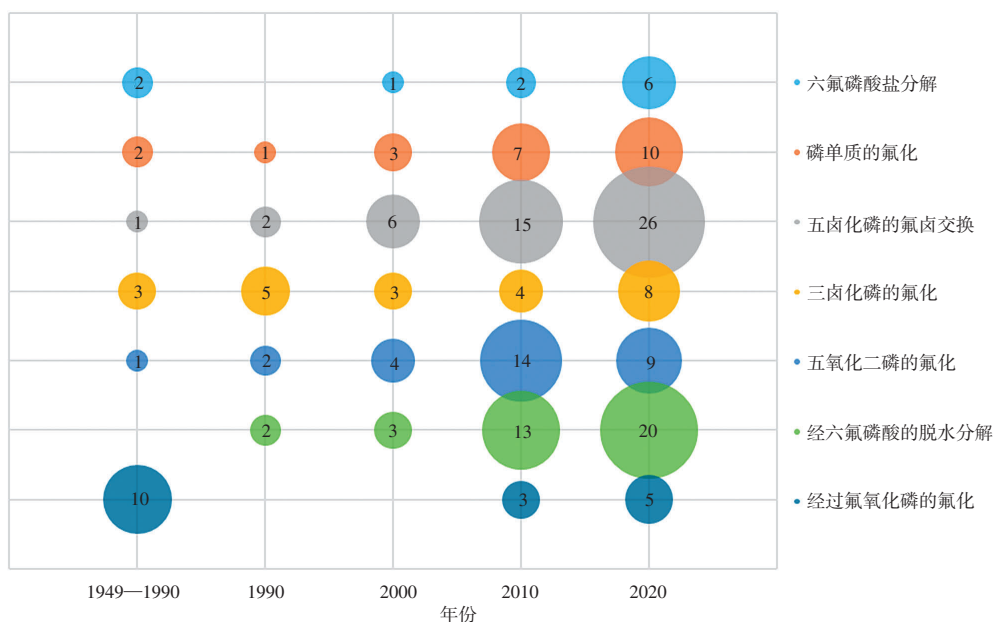


图4 PF₅不同合成工艺的专利申请趋势

Fig. 4 Patent application trends of different PF₅ synthesis processes

主，这两种方法得到的PF₅分别应用于晶体六氟磷酸锂和液体六氟磷酸锂生产工艺路线。

2 PF₅合成工艺路线和相关专利申请

2.1 碱金属六氟磷酸盐的分解

碱金属六氟磷酸盐分解的基本化学反应为：



其中，X代表碱金属。最早制备五氟化磷的德国拜耳的专利DE814139B，利用六氟磷酸盐在高温下分解来获取PF₅，反应需要500℃以上的高温，反应时间长。陶氏化学公司专利US3216799A，将六氟磷酸盐与酸性无机氯化物（例如基本上无水的氯化氢、五氯化硒、五氯化锑、三氯化铁、三氯化铬、三氯化铝、氯化锡等及其混合物）在中温下进

行反应生成五氟化磷。此法受原料限制不可能大规模生产，但可用于回收使用过的六氟磷酸盐。

龙德新能源专利CN116835540B，将包含气体杂质的五氟化磷以六氟磷酸盐的形式固化的过程中，通过深度神经网络模型建立接触温度和反应压力的时序协同变化与五氟化磷的通入流速值时序变化之间的映射关系，以此实现实时准确地基于实际的接触温度值和反应压力值的时序协同变化情况来自适应地调整五氟化磷的通入流速，以优化固化工序的效率和五氟化磷的制备质量。

碱金属六氟磷酸盐分解制PF₅主要相关专利见表1。

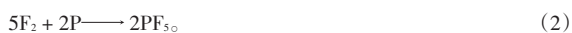
表1 碱金属六氟磷酸盐分解制PF₅主要相关专利

Table 1 Main relevant patents for PF₅ production by decomposition of alkali metal hexafluorophosphates

P源与F源	其他原料	申请人	专利号	专利状态	申请年份
六氟磷酸盐		德国拜耳	DE814139B	期限届满	1949
六氟磷酸盐	酸性无机氯化物	陶氏化学公司	US3216799A	期限届满	1962
六氟磷酸钾	HF	常州大学	CN106477541A	撤回	2016
六氟磷酸盐		福建省龙德新能源有限公司	CN116835540B	授权	2023

2.2 磷单质的直接氟化

磷单质直接氟化的化学反应式为：



该方法产物的选择性强，合成的五氟化磷的纯度高，但氟气与单质磷的反应剧烈，反应过程不易控制，导致其工艺控制难度较大，大多是间歇性生产，也可通过改造五氟化磷合成装置来实现连续化生产^[13]。霍尼韦尔专利WO2014046766A1，在反应器中用流动的单质氟气体氟化熔融的磷单质制备五氟化磷。专利ZA201106662A以白磷或黄

磷的熔融液或蒸气和气态的氟化剂反应（优选氟气）连续制备五氟化磷。万华化学专利CN114345280A通过控制超重力反应器将熔融液态白磷离心雾化、冷却形成棉花糖状“磷茧”，在“磷茧”中通入氟气反应制备五氟化磷。胜华新材料专利CN11738352A采用氟化氢、液氯和液体黄磷作为原料，在反应精馏塔内，液体黄磷与液氯预先进行反应，然后再与氟化氢反应，一步法合成得到五氟化磷气体。

磷单质直接氟化制PF₅主要相关专利见表2。

表2 磷单质直接氟化制PF₅主要相关专利

Table 2 Main relevant patents for PF₅ production by fluorination of elemental phosphorus

P源	F源	其他原料	申请人	专利号	专利状态	申请年份
红磷(s)	氟气		浙江凯圣氟化学巨化集团	CN102674275B	未缴年费,权利转移	2012
白磷、黄磷(1,g)	氟气		霍尼韦尔	WO2014046766A1	授权	2013
白磷、黄磷(1,g)	氟气		霍尼韦尔	ZA201106662A	指定期满	2011
白磷、红磷、黑磷	HF(1,g)		斯泰拉化工	CN105948007A	撤回	2009
红磷(s)	氟气		山东省肥城市化肥厂	CN1151960C	未缴年费	2001
红磷(s)	氟气		广东金光高科股份有限公司	CN107619028B	授权	2017
红磷(s)	无水HF	氟化盐	山东重山光电材料股份有限公司	CN115321500A	驳回	2022
白磷(磷茧)	氟气		万华化学集团股份有限公司	CN114345280A	授权	2022
黄磷(1)	氟气		四川大学	CN109052349A	驳回	2018
黄磷(1)	HF	液氯	胜华新能源科技(东营)有限公司	CN117383527A	审中	2023
黄磷(1)	氟气		天赐材料	CN120191902A	审中	2025

2.3 五卤化磷的氟/卤交换

五卤化磷中最廉价易得的磷源是 PCl_5 ，可与氢氟酸、氟化物（ AsF_3 、 CaF_2 、氟化铵盐）、有机金属氟化物等发生反应，制备五氟化磷，其典型反应方程式如下：



用五氯化磷和HF为原料制备五氟化磷是目前最主要的合成方法，但这一反应十分剧烈^[14-15]，存在反应过程难以控制，产物纯度不高，副产物HCl会腐蚀设备等问题。

日本三菱材料公司专利JP2987713B2，将 PCl_5 与无水HF在 $\leq -20\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应，然后将所得溶液加热至 $-10\sim 20\text{ }^\circ\text{C}$ 以产生高纯 PF_5 气体。

九九久专利CN101844754B在反应前预先加入

惰性气体，降低气体氟化氢的浓度，进而降低五氯化磷与氟化氢之间的反应速率；在反应中加入含量为3%~5%的氟气除去原料中的水分和金属杂质离子，最终得到高纯度五氟化磷。

中山市华玮新能源科技有限公司专利CN103253688B，采用有机锡氟化物作为氟化剂在惰性有机溶剂中制备高纯度五氟化磷，反应温和可控进行，且不生成腐蚀设备的HCl。

多氟多专利CN113860274B和核工业理化工程研究院专利CN102320584B分别用氟铵盐和氟化钙代替氟化氢作为氟化剂和 PCl_5 反应，得到五氟化磷和固态氯化物盐。万华化学专利CN118908160A将五氯化磷和含氟无机盐于含有六氟磷酸根的离子液体/含氟有机酸中进行反应，得到五氟化磷。

五卤化磷的氟/卤交换制 PF_5 主要相关专利见表3。

表3 五卤化磷的氟/卤交换制 PF_5 主要相关专利

Table 3 Main relevant patents for PF_5 production by fluorine/halogen exchange of phosphorus pentahalides

P源	F源	其他原料	申请人	专利号	专利状态	申请年份
PCl_5 、 PBr_5 等	无水HF		三菱材料	JP2987713B2	期限届满,权利转移	1990
PCl_5	HF气体		中央硝子	JP1994056413A	未缴年费	1992
	无水HF		蔚山化学	DE10027211A1 JP3456934B2	撤回 期限届满	2000 2000
PCl_5	HF气体	有机溶剂	比亚迪股份有限公司	CN101353161B	授权	2007
	无水HF		关东电化工业株式会社	CN103964409B	授权	2013
PCl_5	无水HF		多氟多	CN105036100B	授权	2015
	氟铵盐			CN113860274B	授权	2021
	HF	离子液体		CN117228642A	驳回,复审请求	2023
PCl_5	HF气体		九九久	CN112320824A	实质审查	2020
				CN106830018B	授权	2017
				CN101844754B	授权,权利转移	2010
PCl_5	无水HF		森田新能源材料(张家港)有限公司	CN105731413A	驳回	2016
				CN102009972B	授权	2010
五卤化磷 PX_5	有机锡氟化物	有机溶剂	中山市华玮新能源科技有限公司	CN103253688B	授权	2013
PCl_5	CaF_2		核工业理化工程研究院	CN102320584B	授权,权利转移	2011
	含氟废渣	HF	会昌宏氟	CN113816349A	视为撤回	2021
	HF		森松(江苏)重工有限公司	CN115072681B	授权	2022
	HF		古吉拉特氟化物	EP4436924A1	审中	2022
	含氟无机盐	含氟溶剂	万华化学集团股份有限公司	CN118908160A	审中	2024

2.4 三卤化磷的卤氟化

其工艺根据是否添加第二种含氟化合物分为两种，第一种是 PF_3 作为氟源直接与卤素反应，纳幕尔杜邦公司专利US2933375A将摩尔比至少5:3的三氟化磷和氯(Cl)或溴(Br)混合加热到高于 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度，回收包含五氟化磷和三卤化磷的产物，反应方程式如下：



其中，X为Cl或Br。此外，专利US2810629A除卤素外再添加一种碱土氟化物 CaF_2 ，进一步将副产物 PX_3 也转化为 PF_5 和卤化物HX或者 CaX_2 。但是这两种方法需要较高的反应温度，且会得到固体副产物 PCl_5 和 CaCl_2 ，造成管道堵塞。

中央硝子专利JP3494344B2以 PCl_5 和HF、 Cl_2

为原料, 经过“一次氟化-氯化-二次氟化”的特殊过程生产五氟化磷。三氯化磷与氟化氢反应生成气态三氟化磷(一次氟化), 三氟化磷与氯气反应生成气态三氟二氯化磷, 之后再与氟化氢进一步反应来生产五氟化磷(二次氟化)。

中央硝子和天赐材料共同申请的专利CN119013226A, 在前述专利基础上将气态三氯化磷和氟化氢在碳材料催化作用下反应得到三氟化磷, 然后再进行氯化 and 二次氟化。

三卤化磷的卤氟化制PF₅主要相关专利见表4。

表4 三卤化磷的卤氟化制PF₅主要相关专利

Table 4 Main relevant patents for PF₅ production by halofluorination of phosphorus trihalides

P源	F源	其他原料	申请人	专利号	专利状态	申请年份
PF ₃	碱土金属氟化物	卤素(Cl ₂ 或Br ₂)	纳幕尔杜邦	US2810629A	期限届满	1957
PF ₃	PF ₃	Cl ₂ 或Br ₂	纳幕尔杜邦	US2933375A	期限届满	1960
PCl ₃	无水HF	Cl ₂ Lewis酸催化剂	埃勒夫阿托 埃勒夫阿托	DE69702827D1 CN1188072A	全部撤销 撤回	1997 1997
PCl ₃ (s,g)	无水HF	Cl ₂	中央硝子 中央硝子	JP3494343B2 JP3494344B2	未缴年费 未缴年费	1997 1997
PCl ₃ (g)	无水HF	Cl ₂	中央硝子、 天赐材料	CN119013226A	审中	2022
PCl ₃	无水HF	Cl ₂	多氟多	CN101723348B	授权	2009
PX ₃	HF气体	F ₂ 等	斯泰拉化工	CN105948007A	撤回	2009
PCl ₃	无水HF	卤素 (Cl ₂ 或Br ₂)	大金工业 大金工业	BR112013009016A2 IN662KOLNP2013A	撤回 放弃	2011 2013
PCl ₃	无水HF	Cl ₂	关东电化工业 关东电化工业	JP7075395B2 CN110072807B	授权 授权	2018 2018
PCl ₃	CHF ₃	Cl ₂	浙江蓝天环保科技有限公司	CN116283480A	审中	2021
	SiF ₄	Cl ₂	陕西建工安装集团有限公司	CN119750512A	审中	2024

2.5 五氧化二磷的氟化

五氧化二磷与碱土金属氟化物(氟化钙)在加热条件下反应得到五氟化磷和碱土金属磷酸盐, 其反应方程式如下^[15-16]:



这种制备五氟化磷方法, 工艺过程简单, 产物纯度高, 副产物少, 但该法反应产率较低, 主要相关专利见表5。

Bataafsche Petroleum 专利DE957388C通过在钢罐中加热无水氟化钙和五氧化二磷制备五氟化磷。成都牧再生物科技有限公司专利CN102381695B, 将五氧化二磷固体溶解分散在有机溶剂当中, 配制成w(P₂O₅)为1%~100%的混合溶液, 再与氟化盐反应制得五氟化磷气体。瓮福专利CN114057170A将脱氟渣干燥后与五氧化二磷按一定的比例固相混合反应, 用乙醚来吸收生成气体中的五氟化

表5 五氧化二磷的氟化制PF₅主要相关专利

Table 5 Main relevant patents for PF₅ production by fluorination of phosphorus pentoxide

P源	F源	其他原料	申请人	专利号	专利状态	申请年份
P ₂ O ₅	无水CaF ₂		Bataafsche Petroleum	DE957388C	期限届满	1952
P ₂ O ₅	无水CaF ₂		中南大学	CN102275894A	撤回	2011
P ₂ O ₅	无水CaF ₂		中南大学	CN101195481A	撤回	2006
P ₂ O ₅	无水CaF ₂		湖北九邦新能源	CN103253641B CN103253642B	授权, 权利转移 一案双申	2012 2012
P ₂ O ₅	氟化盐	有机溶剂	成都牧再生物科技有限公司	CN102381695B	未缴年费, 权利转移	2011
P ₂ O ₅	脱氟渣		瓮福(集团)有限责任公司	CN114057170A	驳回	2021
P ₂ O ₅	HF气体		斯泰拉化工	CN105948007A	撤回	2009
P ₂ O ₅	HF		山东中项技术研究有限公司	CN115504448A	授权	2022
P ₂ O ₅	CaF ₂		上海大学	CN115893340A	驳回	2022
P ₂ O ₅	CaF ₂		上海大学	CN115676787A	驳回	2022
P ₂ O ₅	HF		福华通达化学股份有限公司	CN117361458A	审中	2023
P ₂ O ₅	氟碳化合物	O ₂ 或O ₃	多氟多	CN119976757A	审中	2025

磷。多氟多专利CN119976757A将氟碳化合物与五氧化二磷、氧化剂混合，在干燥密闭环境中，高温高压下反应，收集气体，净化得五氟化磷。

2.6 经过六氟磷酸的脱水分解

六氟磷酸受热易分解生成五氟化磷和氟化氢，利用这一特性可以先用HF和P₂O₅、磷酸、焦磷酸、聚磷酸、氟氧化磷等原料制备六氟磷酸，再加

热中间产物使其分解产生含五氟化磷的混合气体，合成路线如下所示：



采用SO₃、发烟硫酸等作为脱水剂，脱水的同时抑制六氟磷酸的水解^[16-17]。经过六氟磷酸的脱水分解制PF₅主要相关专利见表6。

表6 经过六氟磷酸的脱水分解制PF₅主要相关专利

Table 6 Main relevant patents for PF₅ production through dehydration and decomposition of hexafluorophosphoric acid

P源	F源	其他原料	申请人	专利号	专利状态	申请年份
多聚磷酸	无水HF	发烟硫酸/SO ₃	Lithdyne LLC	US6322764B1	失效	1999
P ₂ O ₅	无水HF	发烟硫酸	多氟多	CN101570328B	授权	2008
浓磷酸	无水HF	发烟硫酸	多氟多	CN101570326B	授权	2008
磷酸	无水HF	发烟硫酸	多氟多	CN101723347B	授权	2009
多聚磷酸	无水HF	浓硫酸	多氟多	CN119612461A	审中	2024
聚磷酸	无水HF	SO ₃	天赐材料	CN104261369A	全部无效	2014
二氟磷酸	无水HF	SO ₃	天赐材料	CN120057872A	审中	2025
六氟磷酸	六氟磷酸	硫酸	天赐材料	CN118515249B	授权	2024
磷酸	无水HF	SF ₄	天赐材料	CN120246946A	审中	2025
多聚磷酸	无水HF	SO ₃	迈可凯	CN112919504B	授权	2021
多聚磷酸	无水HF	发烟硫酸/SO ₃	九九久	CN113955729A	撤回	2021
P ₂ O ₅	无水HF	SO ₃	金石资源集团股份有限公司	CN114604833A	驳回	2022
多聚磷酸	无水HF	SO ₃	金石资源集团股份有限公司	CN116514081A	驳回	2023
聚磷酸盐	CaF ₂	洗涤硫酸	湖北祥云(集团)化工股份有限公司	CN114031056A	授权	2021
P ₂ O ₅ 的磷酸溶液	氟化物	SO ₃ /硫酸的一种或组合	浙江研一	CN114014283B	授权	2022
多聚磷酸	无水HF	浓硫酸	浙江研一	CN115974017B	授权	2022
P ₂ S ₅	无水HF	浓硫酸	深圳新宙邦科技股份有限公司	CN116654886B	授权	2023
氧磷化合物	无水HF	有机胺或强质子酸酐	香河昆仑新能源材料股份有限公司	CN117003209A	审中	2023
六氟磷酸	六氟磷酸	无水硫酸钠	山东氟能化工材料有限公司	CN116101988B	授权	2023
磷酸	无水HF	浓硫酸	霍尼韦尔	US20250019239A1	审中	2024

Lithdyne LLC专利US6322764B1，将过量无水氟化氢添加到多聚磷酸（磷酸以及多磷酸等）中，在干燥的气氛中进行反应形成溶于过量HF的六氟磷酸；接着使六氟磷酸与发烟硫酸（SO₃或氟磺酸）反应，同时与未反应的过量氟化氢接触，形成基本纯的五氟化磷。

天赐材料专利CN118515249B，对六氟磷酸溶液进行第一雾化处理，得到雾化六氟磷酸；将硫酸溶液与雾化六氟磷酸在80~140℃下进行气液接触反应，得到五氟化磷和反应余液。

浙江研一专利CN115974017B，将六氟磷酸经脱水和分解得到五氟化磷粗品；再将五氟化磷粗品

在设有非均匀电场的气体分离装置中进行纯化，实现杂质与目标产物的高效分离。

2.7 经过氟氧化磷的氟化

POF₃（三氟氧磷/磷酰氟/氟氧化磷）可以与HF反应得到五氟化磷和六氟磷酸，较早进行该技术路线研发和专利布局的是美国钢铁拉罗什工业公司，其专利US3584999A在此基础上将六氟磷酸与三氧化二硫、焦磷酸或氟代磷酸等反应，脱水进一步生成PF₅。总反应方程式为：



经过氟氧化磷的氟化制PF₅主要相关专利见表7。专利US3634034A通过用SO₃处理磷酸，将酸

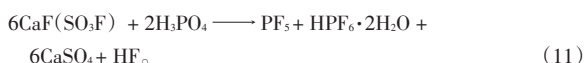
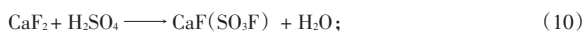
表7 经过氟氧化磷的氟化制PF₅主要相关专利

Table 7 Main relevant patents for PF₅ production by fluorination of phosphorus oxyfluoride

P源	F源	其他原料	申请人	专利号	专利状态	申请年份
POF ₃	HF	SO ₂ /焦硫酸等	美国钢铁	US3584999A	期限届满,质押,权利转移	1968
磷酸/P ₂ O ₅	碱土金属氟化物	SO ₂ /H ₂ SO ₄	拉罗什工业	US3634034A	期限届满,权利转移	1968
浓磷酸	CaF ₂	SO ₃		NL7004315A	申请终止	1970
H ₂ XO ₄ (X= P/As)	氟磺酸盐或氟磺酸盐+氟化物			US3769387A	期限届满,质押,权利转移	1971
磷酸钙	氟磺酸		卡马斯化工	US4202867A	期限届满	1979
P ₂ O ₅ 、磷酸、 焦磷酸、聚磷酸	含氟硫化化合物, 最佳氟磺酸		三井化学株式会社	TW1598292B	未缴年费	2014
POF ₃	HF		福建省德旭新材料有限公司	CN115784181B	授权	2022
磷酸	HF		FLUORCHEMIE STULLN GMBH	US20250145485A1	审中	2022
POF ₃	HF	管式反应器	天赐材料	CN120246947A	审中	2025
POCl ₃	HF	P ₂ O ₅		CN120247056A	审中	2025

混合物加入到碱金属或碱土金属氟化物中并加热反应生成五氟化磷，其中磷酸和三氧化硫可用P₂O₅和硫酸代替。

专利NL7004315A以及US3769387A选取碱土金属的氟化物或者氟磺酸盐或者二者的混合物与P₂O₅、磷酸、焦磷酸、聚磷酸、磷酸盐等在酸性条件下加热反应，排出的气体冷却后，剩余气体主要是五氟化磷。氟磺酸盐水解产生硫酸和HF，对磷源进行氟取代和脱水，不经过六氟磷酸的分解。反应式代表如下：



福建省德旭新材料有限公司专利CN115784181B经过多级加压、精馏，可以实现连续反应精馏制备

高纯度五氟化磷。

3 重点公司专利布局分析

3.1 技术路线专利布局

通过对海内外重点企业在PF₅合成工艺相关专利梳理发现，目前各公司制备PF₅的专利工艺思路相近且分布集中，主要集中在卤化磷的氟化工艺以及经过六氟磷酸的脱水分解的工艺路线；在其他PF₅合成工艺上则各有侧重。

3.2 专利技术要点分析

进一步对重点公司的专利内容进行分析，头部公司PF₅合成相关专利分布尽管技术路线有相似之处，但具体到每个公司，侧重的工艺创新要点各不相同，总结部分头部公司代表技术路线和技术要点，具体内容如表8所示。

表8 重点公司PF₅合成工艺技术要点

Table 8 Technical key points of PF₅ synthesis processes of key companies

公司	技术路线	技术要点
霍尼韦尔	(1)磷单质的氟化 (2)经过六氟磷酸的脱水分解	(1)白磷或黄磷气体-气体或液体-气体反应 (2)单一反应步骤联产高产率和高纯度PF ₅ 和HSO ₃ F
关东电化	(1)三卤化磷的卤氟化 (2)经过六氟磷酸的脱水分解	(1)PCl ₃ 及Cl ₂ 与过剩的无水HF液体反应 (2)用含SO ₃ 的浓硫酸脱水
中央硝子	(1)五卤化磷氟/卤置换 (2)三卤化磷的卤氟化	(1)HF气体通过装在填充柱中的PCl ₃ (2)“一次氟化→氯化→二次氟化”的特殊过程
多氟多	(1)五氯化磷氟/卤置换 (2)三氯化磷的卤氟化 (3)经过六氟磷酸的脱水分解 (4)五氧化二磷的氟化	(1)廉价氟铵盐作为氟源,离子液体作溶剂 (2)气液混合,在50~60℃下反应 (3)P ₂ O ₅ 或者浓磷酸作为磷源 (4)氟碳化合物作为氟源
龙德新能源	(1)六氟磷酸盐分解 (2)经过六氟磷酸的脱水分解 (3)经过氟氧化磷的氟化	(1)通过深度神经网络模型,调整参数优化效率 (2)多聚磷酸和无水HF反应,再加发烟硫酸 (3)三氟氧磷与氟化氢液体反应,再加压精馏
天赐材料	(1)经过六氟磷酸的脱水分解 (2)五氧化二磷的氟化 (3)磷单质的氟化 (4)经过氟氧化磷的氟化	(1)聚磷酸、二氟磷酸作为磷源 (2)两个管式反应器分步反应,克服反应剧烈 (3)惰性溶剂溶解黄磷后与氟气在微通道反应器中进行 (4)匹配惰性载气在管式反应器中
九九久	五氯化磷氟/卤置换	惰性气体稀释HF气体,氟气除去水分和杂质金属离子

4 总结

我国PF₅合成工艺的发明专利申请量在全球申请量中占有主导地位。

从发展趋势的角度来看,PF₅作为新能源材料六氟磷酸锂的重要原料,其合成工艺经历了初步研究到广泛应用,PCl₅的氟化以及经过六氟磷酸的分解成为最主流的产业化技术路线选择,行业对技术改进的关注逐渐由间歇式反应转向连续化反应,并由如何降低副产物、减少能耗转向提高分离效率和产品纯度;智能化技术在制备PF₅合成中的应用也是当前乃至下一个阶段技术研发的趋势。

从专利布局的角度来看,中国市场已经成为重要的技术来源国和目标市场,中国企业尤其是多氟多在PF₅合成领域的专利申请量和授权量表现突出。但是国内企业在海外专利布局力度较小,随着头部企业技术出口的脚步加快,国内企业需要积极在海外目标国做好专利布局,尤其是对于海外合资建厂选址国要做到“技术未动,专利先行”,保护自身知识产权,规避知识产权法律侵权风险。

最后,专利协同标准共同构建技术壁垒,已成为新能源材料产业的新型竞争规则。鉴于此,我国创新主体可以利用“专利+标准”协同推进五氟化磷产业创新生态,加强国际技术交流与合作,提升自身技术水平和专利价值度,积极参与PF₅合成技术国际和国内标准的制定,推动行业技术规范的一致和标准化,让知识产权真正成为护航企业创新发展的铜墙铁壁。

【参考文献】

- [1] 邓波,张志业.五氟化磷的制备研究进展[J].化工时刊,2002(12):17-20.
DENG B, ZHANG Z Y. Progress of Study on Preparation of Phosphorus Pentafluore [J]. Chemical Industry Times, 2002(12):17-20.
- [2] 缪光武,白占旗,张金柯,等.五氟化磷的制备及纯化技术研究进展[J].低温与特气,2020,38(5):1-5.
MIAO G W, BAI Z Q, ZHANG J K, et al. Research Progress on Preparation and Purification Technology of Phosphorus Pentafluoride[J]. Low Temperature and Specialty Gases, 2020, 38(5):1-5.
- [3] 吴克杰,卢培浩.五氟化磷的合成工艺进展[J].化学世界,2012,53(4):253-256.
- [4] 王杏田.中国无机氟化工五十年发展进程[J].无机盐工业,2011,43(3):1-7.
WANG X T. Development process of China's inorganic fluorochemical industry in past five decades [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2011, 43(3):1-7.
- [5] 李永涛,董灿生,符帅,等.六氟磷酸锂中间体法制备五氟化磷的研究进展[J].云南化工,2023,50(10):23-25.
LI Y T, DONG C S, FU S, et al. Research Progress in the Preparation of Phosphorus Pentafluoride Using Lithium Hexafluorophosphate Intermediate Method [J]. Yunnan Chemical Technology, 2023, 50(10):23-25.
- [6] 李玉芳,伍小明.我国六氟磷酸锂合成技术研究进展[J].精细与专用化学品,2022,30(5):8-10.
LI Y F, WU X M. Synthesis technology progress of lithium hexafluorophosphate in china [J]. Fine and Specialty Chemicals, 2022, 30(5):8-10.
- [7] 李凌云.中国新能源汽车用锂电池产业现状及发展趋势[J].电源技术,2020,44(4):628-630.
- [8] 刘海霞.国内六氟磷酸锂专利状况和工艺技术分析[J].河南化工,2016,33(1):10-15.
LIU H X. Analysis on Patent Status and Process Technology of Lithium Hexafluorophosphate in China [J]. Henan Chemical Industry, 2016, 33(1):10-15.
- [9] 刘海岛,张海兵,谢品赞,等.六氟磷酸锂及其关键原料制备技术专利研究[J].浙江化工,2020,51(10):1-7.
- [10] 胡婷婷,唐青青,陈金平.锂离子电池材料产业发展专利计量分析[J].中国科技信息,2025(8):11-14.
- [11] 郑洲.我国锂离子电池及其正极材料的产业化进展[J].新材料产业,2020(6):49-52.
- [12] 前瞻产业研究院.2020年全球锂离子电池产业发展现状及区域竞争格局分析[EB/OL].[2025-07-07].<https://www.qianzhan.com/analyst/detail/220/210125-d8d357b0.html>.
- [13] 李博文,李凌云,崔艺馨,等.高纯五氟化磷的工艺研究[J].河南化工,2024,41(5):23-24.
LI B W, LI L Y, CUI Y X, et al. Study on the Process of High Purity Phosphorus Pentafluoride [J]. Henan Chemical Industry, 2024, 41(5):23-24.
- [14] 杨海兰,曹骥,张志业,等.由氟化锂和五氯化磷制备五氟化磷的动力学研究[J].无机盐工业,2011,43(6):30-33.
YANG H L, CAO Q, ZHANG Z Y, et al. Research on kinetics for preparation of phosphorus pentafluoride with lithium fluoride and phosphorus pentachloride [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2011, 43(6):30-33.
- [15] 刘建文,李新海,王志兴,等.五氟化磷制备过程中的GC-MS-SIM法评价与监测[J].中南大学学报(自然科学版),2009,40(4):868-873.
LIU J W, LI X H, WANG Z X, et al. Monitoring and evaluation of preparation process of PF₅ by GC-MS-SIM [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2009, 40(4):868-873.
- [16] 邓波.五氟化磷的制备及其在乙醚中的溶解度[D].成都:四川大学,2004.
- [17] 段宾,耿梦湍,辛婉婉,等.六氟磷酸的热解工艺研究[J].河南化工,2023,40(11):35-37.
DUAN B, GENG M T, XIN W W, et al. Study on Pyrolysis process of Hexafluorophosphoric Acid [J]. Henan Chemical Industry, 2023, 40(11):35-37.