

Preparation process of high-quality LiPF₆ crystals

Yongfeng ZHAO^{1,2}, Haitao ZHANG^{1*}

1. Beijing Key Laboratory of Ionic Liquids Clean Process, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100864, China

Abstract: Much more attentions are being devoted to high performance energy storage and conversion devices to conquer global warming issue and energy crisis. Lithium-ion battery, the most promising device, is composed of anode, cathode, separator and electrolyte. Note should be highlighted that the performance of battery is determined by electrolyte, especially the safety issue. The demand of lithium-ion batteries and their electrolytes is growing rapidly with the rapid development of new energy vehicles recently. Lithium hexafluorophosphate (LiPF₆) crystal is a white crystal with trigonal crystallographic structure. It is the key electrolyte material for Li-ion batteries. LiPF₆ is combustible, corrosive and of poor thermal stability. Therefore, some toxic and corrosive precursors are employed, and their synthesis is required to be conducted within an anhydrous and anaerobic environment. Furthermore, many high temperature and low temperature treatments are involved in the synthetic procedure. Therefore, it is a huge challenge to produce high-purity LiPF₆ crystals with an electronic grade in an industrial-scale. Fortunately, some industrial processes have been developed successfully by domestic enterprises even there is still some room for improving them. Here, the synthetic methods of LiPF₆ and the domestic large-scale production processes are reviewed with the hope of providing some knowledge for future upgrade of the industrialized LiPF₆ processes and a guideline for developing new synthetic routes. This review will concentrate on the development and intrinsic correlation among market demand of lithium-ion battery, role of electrolyte in lithium-ion battery, LiPF₆ industrialized production procedures, and planned incremental capacity. In addition, the perspectives of potential electrolyte are summarized on basis of the progress of high-capacity and high-voltage electrode materials. There is no doubt that the future emphasis should be paid to the optimization of process, true demand of market, novel lithium salt, fluoridized solvents, and green techniques.

Key learning points

- (1) Lithium hexafluorophosphate is the key salt for lithium-ion battery electrolyte as it exhibits relatively promising comprehensive performance.
- (2) Even many processes have been developed to produce lithium hexafluorophosphate, HF solvent-based approach is the most efficient one for scalable production.
- (3) Novel lithium salts and additives should be introduced into electrolytes to improve their overall performance.
- (4) Optimization of the synthetic process will improve the purity of lithium hexafluorophosphate crystals and atom utilization of precursors, and reduce the pollution emission.

Key words: LiPF₆; electrolyte; crystallization; lithium ion battery; production process

收稿: 2017-12-22, 修回: 2018-03-30, 网络发表: 2018-09-20; Received: 2017-12-22, Revised: 2018-03-30, Published online: 2018-09-20
基金项目: 国家重点研发计划资助项目(编号: 2016YFB0100303), 国家自然科学基金资助项目(编号: 51561145020), 中科院国际创新团队计划资助项目(编号: 20140491518), 河南省郑州市重大专项基金资助项目(编号: 174PZDZX570)
作者简介: 赵永锋(1982-), 男, 河南省林州市人, 硕士研究生, 化学工程专业, E-mail: duofuduo@126.com; 张海涛, 通讯联系人, E-mail: htzhang@ipe.ac.cn.

引用格式: 赵永锋, 张海涛. 高纯六氟磷酸锂晶体产业化制备工艺进展. 过程工程学报, 2018, 18(6): 1160-1166.
Zhao Y F, Zhang H T. Preparation process of high-quality LiPF₆ crystals (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2018, 18(6): 1160-1166.
DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.217428.

高纯六氟磷酸锂晶体产业化制备工艺研究进展

赵永锋^{1,2}, 张海涛^{1*}

1. 中国科学院过程工程研究所离子液体清洁过程北京市重点实验室, 北京 100190

2. 中国科学院大学化学工程学院, 北京 100864

摘要:六氟磷酸锂(LiPF₆)为三方晶系白色晶体, 是锂离子电池电解液的关键材料。近年来随着新能源汽车的高速发展, 锂离子电池及相应电解质盐(LiPF₆)需求快速增长。LiPF₆易潮解、热稳定性差、腐蚀性强, 合成中需采用多种有毒且强腐蚀性的原料, 操作需在无水无氧环境下进行, 涉及多步高低温处理过程, 开发一种可工业化的高纯电子级晶体制备工艺具有重大意义。目前已有多家国内企业开发了规模化制备工艺, 但仍有很大改进和提升空间。本工作综述了LiPF₆的主要合成方法和国内主要生产企业的工艺开发进展, 为未来LiPF₆生产工艺升级改造提供参考和指导。对锂离子电池的市场需求、电解质在锂离子电池中的作用、LiPF₆规模制备工艺及最新LiPF₆项目增产、投产状况进行了论述和分析。

要 点:

- (1) 六氟磷酸锂由于具有良好的综合性能, 是锂离子电池电解液的主要电解质盐。
- (2) 氟化氢溶剂法是制备六氟磷酸锂最有效的方法。
- (3) 新型锂盐和添加剂可有效提高电解液的综合性能。
- (4) 对六氟磷酸锂工艺的优化可有效提高其晶体纯度和原料原子利用率, 并能降低废物排放。

关键词:六氟磷酸锂; 电解质; 结晶; 锂离子电池; 制备工艺

中图分类号: TQ124.3; TQ420.6

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2018)06-1160-07

1 前言

随着能源和环境等诸多问题的出现, 许多国家开始调整汽车产业发展战略, 对新能源、智能网等产业加快了产业布局。中国汽车工业将向电动化转型, 预计到2030年中国50%的新增汽车为新能源汽车^[1]。动力锂离子电池是电动汽车的核心部件之一, 电动车的性能很大程度上取决于电池的性能。未来对动力锂离子电池的需求将会高速增长。

锂离子电池具有能量密度高、平均输出电压高、自放电小及无记忆效应等诸多优点^[2], 在3C产品、新能源汽车及储能等领域应用前景很广。锂离子电池主要部件包括正极、负极、电解液、隔膜等。电解液的重要组成部分之一是电解质盐, LiPF₆比其它锂盐在电导率、电化学稳定性和抗氧化性等方面整体综合性能最优, 且具有对环境友好、钝化正极集流体阻止电极腐蚀、利于在负极上形成SEI膜、电化学稳定窗口较宽等优点, 是目前锂离子电池不可替代的电解质盐, 其质量决定着电池的充放电性能、使用寿命和安全性^[3]。国内早期大规模工业化生产LiPF₆的企业为天津金牛公司和河南多氟多化工股份有限公司, 前者在2010年实现了500 t/a初始产能, 后者在2011年产能达200 t/a。随着市场需求的增长和国内厂家对生产 technologies 的大力研发, 国内LiPF₆制备工艺取得了较大进展。根据文献^[4], 2016~2022年全球六氟磷酸锂需求量如图1所示。

LiPF₆规模生产门槛相对较高, 其主要技术瓶颈是原材料LiF和HF的纯度要求极高, 生产工艺涉及高温、无水无尘操作、高纯精制、高毒强腐蚀、环境污染等难题, 生产条件苛刻、工艺难度极大、安全生产控制难、游离酸和不溶物含量高。另外, 投资较大、周期长、下游客户认证时间长等也是LiPF₆生产的主要壁垒。本工作归纳总结了近年来开发的LiPF₆生产工艺特点, 并对未来的发展进行展望。

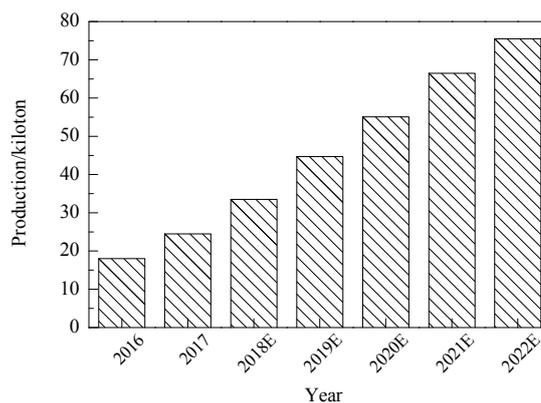


图1 2016~2022年全球LiPF₆需求量预测
Fig.1 2016~2022 global LiPF₆ demand forecast

2 六氟磷酸锂物理特性及制备方法

锂离子电池电解质起着在正负极间传导离子的作用^[5,6]。锂离子电池的容量、内阻、倍率、充放电性能、

操作温度、循环寿命、安全性等诸多特性与电解质密切相关^[7]。电池循环过程中电解质参与电极材料的嵌锂和脱锂过程，所以电解质对电极材料内部结构和界面有较大影响，进而影响电池容量。电化学极化程度与电解质和电极表面的状态、锂离子在电解质中存在的状况、电解质之间的相互作用有关，因此电解质对电池的极化内阻有一定影响。电极材料的稳定性及集流体的腐蚀均与电解质相关，都会影响电池的使用寿命。此外随着电池的循环使用，电解质由于其自身的不稳定性等因素会不可避免地发生分解，会缩短循环使用寿命。

2.1 六氟磷酸锂特性

2.1.1 基本结构特性

高纯 LiPF_6 是一种白色晶体或粉末，相对分子质量为 151.91，相对密度为 1.50，熔点 200°C 。 LiPF_6 晶体具有三方对称性，其空间点群为 $R3\text{-HR}(148)$ ，如图 2 所示。从其晶体结构可以看出，每 6 个 F 原子围绕 1 个 P 原子形成 1 个六配位的八面体，八面体与锂离子在不同层。 LiPF_6 潮解性很强，与空气中的微量水发生反应生成 HF 等，易溶于水、乙醚、低浓度甲醇、碳酸酯类等有机溶剂。

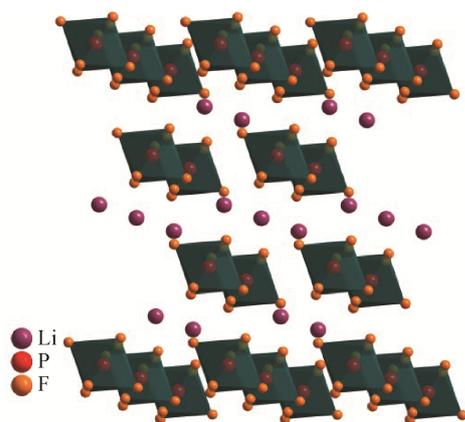


图2 LiPF_6 晶体结构示意图

Fig.2 Schematic diagram of LiPF_6 crystal structure

2.1.2 热稳定性

LiPF_6 的热稳定性比其它锂盐差， 60°C 下可少量分解为 LiF 和 PF_5 ，加热至约 180°C 开始大量分解^[8]，在干燥 N_2 中 160°C 下开始分解，电解液中的 LiPF_6 比固体 LiPF_6 热分解温度高。

2.1.3 电化学特性

用作锂离子电池电解液的锂盐须满足以下要求^[9]：在有机溶剂中有足够高的溶解度，易解离；在有机溶剂中具有良好的稳定性，能保证电池具有良好的电化学稳定性。目前用作锂离子电池电解液的锂盐主要分

为无机锂盐 (LiClO_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 和 LiBF_4) 和有机锂盐 [LiCF_3SO_3 和 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 及其衍生物]，还有一些新型杂多酸锂盐 (LiAlCl_4 , LiSCN 和 LiTaF_6)^[10]。

无机锂盐是目前应用最广的电解质，电导率 $\text{LiAsF}_6 \geq \text{LiPF}_6 > \text{LiClO}_4 > \text{LiBF}_4$ ，电化学稳定性 $\text{LiClO}_4 > \text{LiAsF}_6 > \text{LiPF}_6 > \text{LiBF}_4 > \text{LiCF}_3\text{SO}_3 > \text{LiAlCl}_4$ ，热稳定性 $\text{LiAsF}_6 > \text{LiBF}_4 > \text{LiPF}_6$ ，抗氧化性 $\text{LiAsF}_6 \geq \text{LiPF}_6 \geq \text{LiBF}_4 > \text{LiClO}_4$ ^[11]。

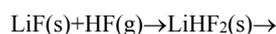
虽然 LiPF_6 单一性质不是最佳，但其整体综合性能最优，具有环境友好、钝化正极集流体阻止电极腐蚀、利于在负极上形成 SEI 膜、电化学稳定窗口较宽等优点。因此 LiPF_6 是现阶段及可预见的未来最具应用价值的电解质锂盐^[12]。

2.2 LiPF_6 合成方法

制备 LiPF_6 的方法较多，主要分为气固反应法、有机溶剂法、氟化氢溶剂法、离子交换法和络合物法等。

2.2.1 气固反应法

气固反应法是用气态 PF_5 与固态 LiF 直接反应制备 LiPF_6 ^[13]，生成的 LiPF_6 会将 LiF 颗粒完全包覆，导致反应不充分甚至会终止反应。因此该法所制 LiPF_6 纯度不高、产出率较低，无法实现工业化连续生产。为解决该问题以获得高纯度样品，需使 LiF 和气态 HF 在 $50\sim 200^\circ\text{C}$ 下反应生成高纯 LiHF ， LiHF 在 $600\sim 700^\circ\text{C}$ 下减压脱除 HF，生成具有多孔结构且具有高活性的 LiF ，再通入 PF_5 气体制得 LiPF_6 。该工艺相对复杂，合成过程需严格控制温度。主要反应如下：



2.2.2 有机溶剂法

有机溶剂法是将 LiF 颗粒悬浮于有机溶剂(如碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯溶剂)中，通入 PF_5 反应生成 LiPF_6 ^[14]。这些酯类都是锂离子电池电解液的常用基础溶剂，对 LiPF_6 有很好的溶解性。该方法所制 LiPF_6 溶于溶剂即可得到锂离子电池电解液，反应中多余的 PF_5 可用惰性气体驱逐，制备过程无 HF 参与，对设备腐蚀较小，整个生产环节相对安全，且反应界面在反应过程中不断更新，因此 LiPF_6 产出率较高^[15]。但制备过程中 PF_5 易与有机溶剂反应，导致溶液颜色加深且引入大量杂质，同时 LiPF_6 晶体难分离。

2.2.3 氟化氢溶剂法

HF 溶剂法是将 LiF 溶于无水 HF 形成 LiHF_2 溶液，通入高纯 PF_5 气体反应生成 LiPF_6 ^[16]，经分离、干燥获得 LiPF_6 晶体。整个反应主要在液相中进行，易控制，

具有反应速度快和产物转化率高等优点. 制备流程如图 3 所示. 但该工艺所需的 PF_5 价格昂贵, 规模生产中多用 PCl_5 替代 PF_5 .

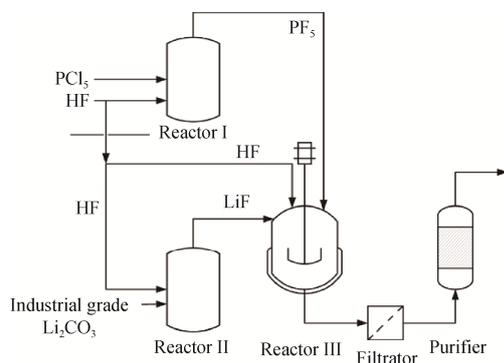


图 3 LiPF_6 制备流程

Fig.3 LiPF_6 preparation process

采用 HF 溶剂法制备 LiPF_6 具体步骤如下: (1) 在反应容器 I 和 III 中分别制备得到 PF_5 和 LiF 原料; (2) 向反应容器 II 内加入一定量的 LiF 和 HF , 由于 LiF 极易溶于 HF , 适当搅拌即可反应制备得到 LiHF_2 , 反应方程式为 $\text{LiF} + \text{HF} \rightarrow \text{LiHF}_2$; (3) 向反应容器 II 中通入一定量 PF_5 气体, 由于 PF_5 不断参与反应, 随反应进行, 容器内气压不断降低, 当气压稳定不变时整个反应过程结束, 生成的 LiPF_6 以沉淀形式聚集在反应容器底部; (4) 将 LiPF_6 粗产品过滤、干燥和纯化, 得到高纯度 LiPF_6 .

需要注意的是, 由于该方法使用了具有较强腐蚀性的 HF 和 PF_5 , 制备过程中原料及产物均对设备有一定腐蚀. 此外要避免未转化的 LiF 混入最终产品及 HF 从最终产品中脱出的问题. 尽管如此, HF 溶剂法制备 LiPF_6 是一种高效的方法, 只要在生产过程中严格控制

好每一个环节, 就能获得符合锂离子电池电解液要求的高纯 LiPF_6 晶体.

2.2.4 离子交换法

离子交换法是用锂离子型阳离子交换树脂将 NaPF_6 和 KPF_6 在合适的溶剂中交换得到 LiPF_6 ^[17], 在 NH_3 存在条件下使卤化锂与含 PF_6^- 的稳定盐[如 NaPF_6 , KPF_6 , NH_3PF_6 或 R_4NPF_6 (R 为含 1~4 个碳原子的低链烷基)]在溶剂中发生交换反应制得较纯产品^[18]. 该法使用的有机溶剂为低沸点的乙腈、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等, 可通过加入较高沸点溶剂除去. 该方法不使用 PF_5 , 但所制 LiPF_6 纯度较低, 生成物中含未完全反应的六氟磷酸盐, 且成本太高, 易吸水, 因此不适合大规模应用, 多用于实验室研究.

2.2.5 络合物法

络合物法采用无腐蚀性的有机物为络合剂, 常见的有乙腈、醚、吡啶等. 乙腈作络合剂时会与 PF_5 及 LiF 直接反应生成稳定的 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$, 其在乙腈中的溶解度随温度变化较大, 较易除去 CH_3CN , 能获得高纯晶体^[19]. 具体反应如下:



该方法虽不使用腐蚀性的 HF , 但所用 PF_5 具强腐蚀性, 对反应设备要求仍很高.

除上述几种方法外, 还有其它合成路线, 如采用二氯六氟磷酸和 LiF 的 HF 溶液^[20]、六氟磷酸锂和无水 HF ^[21], PCl_5 和氯气^[22]为原料制备 LiPF_6 等工艺. 虽然这些方法在实验室阶段已取得了一些重大突破, 但仍有待提高和完善才能用于规模化生产. 对比可知适合产业化的方法是 HF 溶剂法, 如表 1 所示.

表 1 各类制备方法的优缺点比较

Table 1 Advantages and disadvantages of various preparation methods

Productive technology	Advantage	Disadvantage
Gas-solid reaction	Simplified operation	Inert gas protection, high requirements of equipment seal, industrial scale production is difficult, low conversion rate, low product purity
Organic solvent method	Non use of hydrogen fluoride and direct generation of LiPF_6 electrolyte	Low reaction efficiency, yield and purity, only suitable for the preparation of liquid LiPF_6
Solvent method for hydrogen fluoride	Easy to carry out and control	Crystallization is difficult to control, residual HF , high requirements for material, anti-corrosion measures and production safety measures, high investment, high production cost, low purity of LiPF_6
Ion-exchange method	One-step process	Easy to have side effects and high cost of production

3 六氟磷酸锂产业化制备工艺

目前国内主流 LiPF_6 生产企业主要采用 HF 溶剂法, 但在具体工艺过程中有各自的特点.

3.1 多氟多化工股份有限公司

多氟多化工股份有限公司发明了一种双釜 HF 溶剂法制备 LiPF_6 ^[23,24], 流程如图 4 所示. 先用 PCl_5 与无水

HF 反应得到 PF_5 与无水 HF 的混合液, 再制备 LiF 的无水 HF 溶液, 将其加入混合物液, 经反应、结晶、分离、干燥得到高纯 LiPF_6 晶体.

无水 HF 与 PCl_5 在 $-20 \sim -30^\circ\text{C}$ 下缓慢反应, 生成 PF_5 和 HCl 气体, 降温至 -40°C 后进入稳压罐, PF_5 气体与 LiF-HF 溶液在 1[#] 反应釜中反应得到 LiPF_6 , 生成的副产物 HCl 气体和过量的 PF_5 、少量氮气进入 2[#] 反应釜, PF_5

继续与 LiF 反应生成 LiPF_6 。反应结束后, 从 2#反应釜顶部排出 HCl 气体, 经深冷凝可除去混带的少量 HF 气体, 经双釜两级吸收系统得到工业盐酸溶液。反应釜残留液相混合物输送至结晶槽, 经结晶、洗涤、干燥得到 LiPF_6 产品。干燥的 HF 经回收塔精制后进入 LiF 配制釜循环使用。

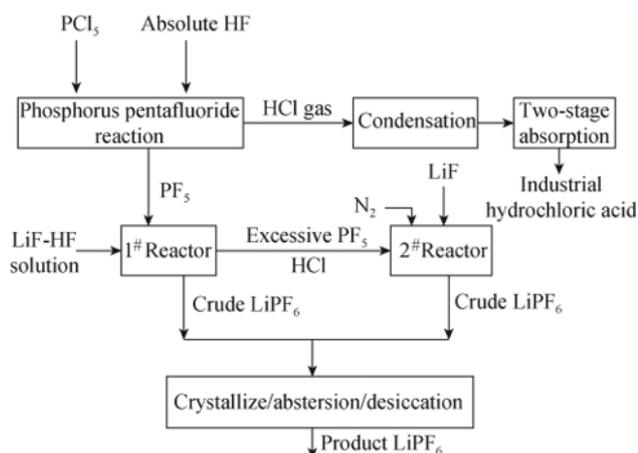


图 4 多氟多化工股份有限公司 LiPF_6 制备工艺流程

Fig.4 LiPF_6 preparation process of Do-Fluoride Chemicals Co., Ltd.

该制备工艺的优点: 利用化学平衡原理, 在 LiPF_6 制备过程中引入双釜串联循环操作, 使液体氟化氢锂与气体 PF_5 充分反应, 气液可均相反应, 同时加入氟化氢锂过程中也可起到气流搅拌的作用, 加快反应速率, 提高元素转化率。

3.2 天赐高新材料有限公司 LiPF_6 制备工艺

天赐高新材料有限公司开发了一种六氟磷酸碱金属制备工艺^[25]。该工艺可简单概括为 PF_5 气体与 LiF 溶液计量后通入微通道反应器混合、反应, 反应液结晶、干燥, 制得 LiPF_6 。

首先通入质量比为 1:4 的 LiF 和无水 HF 生成 LiF 的 HF 溶液, 再将 PF_5 气体和 LiF 溶液分别用计量泵打入微通道混合器模块内混合(摩尔比为 1:1), 反应时间 30 s, 反应温度 -10°C 。反应产物经过滤处理流出反应设备, 经蒸发、结晶、过滤, 在 50°C 下加热干燥可获得 LiPF_6 产品, 产出率可达 96.2%。

该制备工艺的优点: 采用微通道反应器混合, 反应时间缩短, 效率显著提高, 避免了常规间歇反应中需额外配置装置和转移中出现泄漏, 安全性提高。

3.3 九九久科技有限公司 LiPF_6 制备工艺

九九久科技有限公司研发了一种循环封闭式反应设备^[26], 所制 LiPF_6 经雾化干燥处理。溶剂与溶质易有效分离, 分离效率高、能耗低, 可实现连续化、自动化

生产。具体工艺如图 5 所示。

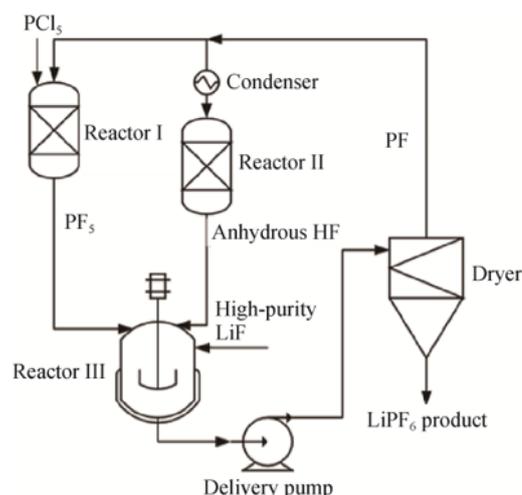


图 5 九九久科技有限公司 LiPF_6 制备工艺流程

Fig.5 LiPF_6 preparation process of Jiujiujiu Technology Co., Ltd.

LiPF_6 及其它反应产物通过泵输送至干燥器中进行雾化, 由干燥器顶部沿喷洒方向自上而下流动。干燥器内自上而下温度逐渐升高, 溶液流动过程中, 无水 HF 气体不断从溶液中分离出来, 直到溶液中不含 HF 气体。无水 HF 气体通过干燥器顶部流出, 部分通入 PF_5 反应器 I, 另一部分通入无水 HF 冷凝器 I 形成无水 HF 液体, 计量后返回反应设备 III 作为反应溶剂。通入 PF_5 反应设备 II 的无水 HF 气体与 PCl_5 反应得到 PF_5 和 HCl 气体, 反应设备 II 中的反应产物缓慢通入反应设备 III, 保证 PF_5 过量。其中 HCl 气体收集到尾气吸收装置中制备盐酸。各反应产物的利用效率较高。

传统 LiPF_6 生产工艺复杂, 且合成、结晶等环节危险性较大, 难以实现连续化、自动化生产。该工艺提供了一种高品质、高安全、环境友好的 LiPF_6 生产方法。

3.4 森田化工(张家港) LiPF_6 制备工艺

森田化工的制备工艺可分为高纯原料制备、 PF_5 制备和纯化、 LiPF_6 制备和结晶等主要环节^[27]。将无水 HF 通过蒸馏塔精馏得到高纯无水 HF 气体, 将 HF 气体通入冷凝器得 HF 液体, 将其通入温度 $172\sim 182^\circ\text{C}$ 、压力 $0.6\sim 0.7\text{ MPa}$ 的 PF_5 反应器中, 收集反应所得 PF_5 和 HCl 气体及多余的 HF 气体。将 PF_5 和 HCl 气体通入 LiF 和 HF 液体反应设备中, 温度 $30\sim 35^\circ\text{C}$, 压力 $0.6\sim 0.7\text{ MPa}$ 。LiF, HF 液体和 PF_5 质量比为 $1:(3\sim 7):(6\sim 12)$ 条件下反应得 LiPF_6 溶液。HCl 气体经尾气回收装置制成盐酸, 得到的 LiPF_6 溶液经过滤通入析晶槽, 温度降至 $-70\sim -80^\circ\text{C}$ 时 LiPF_6 晶体析出, 干燥得 LiPF_6 粗品。

该制备工艺的优点: 克服了 LiPF_6 杂质含量多、纯

度低等缺点, 生产成本较低, 操作简单。

3.5 山东石大胜华化工集团 LiPF_6 制备工艺

该公司开发的工艺主要包括 LiPF_6 的制备和纯化过程^[28]。用 PF_5 、 LiF 和无水 HF 制备 LiPF_6 溶液, LiPF_6 溶液过滤出不溶性杂质后通入结晶槽中, 蒸发出 HF 气体, 蒸发至原始溶液体积的 $1/3 \sim 2/3$ 时, 在 $-20 \sim -40^\circ\text{C}$ 下冷凝, 过滤得 LiPF_6 粗品。具体步骤: 取 1000 kg 无水 HF 和 50 kg LiF 加入反应釜中, 温度控制在 -5°C , 充分搅拌。向不锈钢反应器中加入 405 kg PCl_5 , 加入 195 kg 无水 HF , 在约 120°C 、压力 $0.05 \sim 0.1 \text{ MPa}$ 下制备 PF_5 和 HCl 混合气体, 纯化后转移到装有 LiF 的反应釜中, 温度 $5 \sim 10^\circ\text{C}$ 、压力 $0.05 \sim 0.1 \text{ MPa}$ 下反应得到 LiPF_6 , 对 LiPF_6 进行纯化。

该制备工艺的的优点: 工艺简单, 成本低, 所得产品纯度高。

4 国内企业六氟磷酸锂产业化状况

LiPF_6 凭借其优良性能在未来很长时间内仍具有很大的应用市场。基于对国家会持续支持新能源产业发展的预期, 国内很多企业都在 LiPF_6 领域加大研发投入。国内代表性企业主要有多氟多化工股份有限公司、必康股份有限公司、广州天赐高新材料股份有限公司、天津金牛电源材料有限责任公司和山东石大胜华化工集团等。具体产能如表 2 所示。

表 2 国内企业现有及规划产能
Table 2 Current and planned production capacity of domestic enterprises

Company	Industrial capacity/(t/a)	Expansion of production capacity/(t/a)
Duofuduo Co., Ltd.	3000	3000
Shandong Shida Shenghua Chemical Group	2000	4000
Morita New Energy Materials Co., Ltd.	4000	0
Xintaixincai Co., Ltd.	6000	2000
Guangzhou Tinci Materials Technology Co., Ltd.	2000	2000
Tianjinjinniu Power Sources Material Co., Ltd.	1000	1000
Bikanggufen Co., Ltd.	2000	3000

5 结语与展望

锂离子电池性能很大程度取决于电解液的性能, 尤其是电解质的纯度。因此未来各厂家不仅会在生产设备上加大投入, 同时也会持续改进生产工艺和加强操作人员的培养。国内企业由于在氟化工领域具有较强的专业技术及人才储备, 随着 LiPF_6 市场的饱和其将向具有更高技术要求和资本投入的新能源领域拓展。根据目前

新能源领域的发展趋势, 推断未来可能的发展趋势如下:

(1) 高纯晶体生产工艺改进。电池的高温、高电压等性能的提高受锂盐纯度影响很大。随着各主要生产企业对 LiPF_6 制备工艺理解的深入, 企业要抓紧对现有结晶和提纯等工艺进行持续改进和优化, 降低游离 HF 和不溶物含量, 提高产品质量, 降低生产成本。

(2) 产能规划更加理性。随着社会资本大量涌入新能源汽车行业, 动力电池及 LiPF_6 获得了大力发展, 但对电动汽车补贴逐渐减少, 企业应抓紧提升和优化现有生产工艺技术, 以提高产品质量和降低生产成本, 同时在未来要结合国家政策避免盲目扩大产能。

(3) 高附加值新型含氟锂盐的开发。新型含氟锂盐的电化学性能良好, 对水及热稳定。较有应用前景的新型锂盐有二氟草酸硼酸锂(LiODFB)、双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)和双(三氟甲基磺酰)亚胺锂(LiTFSI)等。虽然目前还存在一定的产业化及应用瓶颈, 短期内可作为添加剂改善电池的性能缺陷, 但长久来看, 必须加快研发力度, 尤其是结合新型储能体系进行配套应用开发。

(4) 含氟溶剂(如氟代碳酸乙烯酯、氟代烷基类化合物、氟代磷腈类、氟代磷酸酯)的研发。低沸点、低闪点的碳酸酯溶剂是影响电池安全性的重要因素, 含氟溶剂大多具有成膜稳定好、高低温性能优异、电化学性能稳定、高闪点、阻燃等特点, 对改善动力电池性能具有很大优势。因此在新型含氟锂盐开发的同时也要配套进行含氟溶剂的研发, 从根本上改善和提升电解液体系的性能。

(5) 绿色技术的开发。目前的锂盐生产工艺会产生大量含氟、锂的废液。未来需对目前的过程进行优化及系统集成以提高元素、原子利用率, 同时要对废液进行回收再利用, 提高工艺的绿色度。

随着国家新能源汽车发展战略的持续推进, 对锂离子电池及锂盐的需求也将持续增长。 LiPF_6 在综合指标性能和产业化成本上具有很强的优势, 在未来一段时间仍将会是重要的锂盐电解质。中国含氟企业在未来的发展中应重点加强完善和优化工艺技术及提高产品质量、降低生产成本, 同时要深入研究 LiPF_6 的资源综合回收利用, 确保我国新能源产业健康、持续、稳定发展。

参考文献

- [1] 节能与新能源汽车技术路线图战略咨询委员会, 中国汽车工程学会. 节能与新能源汽车技术路线图 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2016: 191-217.
- [2] 肖铭. 六氟磷酸锂合成技术的研究进展 [J]. 精细与专用化学品, 2016, 24(7): 17-20.
Xiao M. Research progress on synthesis technology of lithium

- hexafluorophosphate [J]. *Fine and Specialty Chemicals*, 2016, 24(7): 17–20.
- [3] 郑洪河, 轩小朋, 张虎成, 等. 锂离子电池电解质 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 31–50.
- [4] 博思数据研究中心. 2017–2022年中国六氟磷酸锂行业竞争格局及发展行业前景调研分析报告 [R]. 北京: 博思数据研究中心, 2016.
- [5] Jow T R, Xu K, Borodin O, et al. *Electrolytes for lithium and lithium-ion batteries* [M]. New York: Springer, 2014: 1–94.
- [6] Dudney N J, West W C, Nanda J, *Handbook of Solid State Batteries*, 2nd Ed. [M]. Singapore: World Scientific, 2015: 3–50.
- [7] Xiao L F, Cao Y L, Ai X P. Optimization of EC-based multi-solvent electrolytes for low temperature applications of lithium-ion batteries [J]. *Electrochim. Acta*, 2004, 49(27): 4857–4863.
- [8] 曹骥, 王辛龙, 杨海兰, 等. 六氟磷酸锂制备工艺研究现状及展望 [J]. *无机盐工业*, 2010, 42(3): 1–3.
- Cao Q, Wang X L, Yang H L, et al. Current research status and prospect on preparation technology of lithium hexafluorophosphate [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2010, 42(3): 1–3.
- [9] Xu K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries [J]. *Chem. Rev.*, 2004, 104(10): 4303–4317.
- [10] 高阳, 谢晓华, 解晶莹, 等. 锂离子蓄电池电解液研究进展 [J]. *电源技术*, 2003, 27(5): 479–483.
- Gao Y, Xie X H, Xie J Y, et al. Recent development of electrolyte in lithium-ion rechargeable batteries [J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2003, 27(5): 479–483.
- [11] 庄全超, 武山, 刘文元, 等. 锂离子电池电解质锂盐研究进展 [J]. *化学世界*, 2002, 43(12): 667–670.
- Zhuang Q C, Wu S, Liu W Y, et al. Progress in studies of lithium electrolyte salts for Li-ion batteries [J]. *Chemical World*, 2002, 43(12): 667–670.
- [12] 宋秀云. 氟化工产品的发展与应用 [J]. *化工管理*, 2017, (6): 53–54.
- Song X Y. Development and application of fluoride chemical products [J]. *Chemical Enterprise Management*, 2017, (6): 53–54.
- [13] 李明, 李玉芳. 六氟磷酸锂制备技术的研究进展 [J]. *乙醛醋酸化工*, 2016, (10): 15–17.
- Li M, Li Y F. Research progress on the preparation of lithium hexafluorophosphate [J]. *Acetaldehyde Acetic Acid Chemical Industry*, 2016, (10): 15–17.
- [14] 张建刚, 王瑶. 电解质六氟磷酸锂制备进展及难点分析 [J]. *无机盐工业*, 2012, 44(6): 57–60.
- Zhang J G, Wang Y. Progress in preparation of lithium hexafluorophosphate electrolyte and analysis on difficulties thereof [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2012, 44(6): 57–60.
- [15] 熊学, 戴永年, 李伟宏, 等. 锂离子电池电解质六氟磷酸锂制备方法综述 [J]. *云南化工*, 2007, 34(2): 59–62.
- Xiong X, Dai Y N, Li W H, et al. Preparation method of lithium hexafluorophosphate, an electrolyte for lithium ion battery [J]. *Yunnan Chemical Technology*, 2007, 34(2): 59–62.
- [16] 刘妍. 六氟磷酸锂制备方法的探讨 [J]. *新疆有色金属*, 2009, 32(2): 124–126.
- Liu Y. Discussion on preparation methods of lithium hexafluorophosphate [J]. *Xinjiang Non-Ferrous Metals*, 2009, 32(2): 124–126.
- [17] 蒋琦, 王亮. 锂电池重要材料六氟磷酸锂的制备方法 [J]. *有机氟工业*, 2011, (1): 3–5.
- Jiang Q, Wang L. Preparation of Important material lithium hexafluorophosphate in lithium ion battery [J]. *Organic-Fluorine Industry*, 2011, (1): 3–5.
- [18] FMC Corporation (Philadelphia, PA). Preparation of lithium hexafluorophosphate solutions: US 5378445 [P]. 1995–01–03.
- [19] 宁斌, 邹金鑫. 六氟磷酸锂制备方法的研究进展 [J]. *贵州化工*, 2011, 36(5): 26–28.
- Ning B, Zou J X. Research progress on preparation of lithium hexafluorophosphate [J]. *Guizhou Chemical Industry*, 2011, 36(5): 26–28.
- [20] 孙聚堂, 邓支华, 张克立, 等. 固体超强酸二氯六氟磷酸及其制备方法 and 用途: CN102001640B [P]. 2012–11–17.
- [21] 谭云东. 一种晶体六氟磷酸锂的制备方法: CN102874790A [P]. 2012–09–29.
- [22] 李世江, 侯红军, 杨华春, 等. 一种六氟磷酸锂的制备方法: CN101723348B [P]. 2012–09–26.
- [23] 薛旭金. 无机氟化物的现状及发展方向 [J]. *无机盐工业*, 2014, 46(5): 1–5.
- Xue X J. Resent situation and development trend of inorganic fluoride [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2014, 46(5): 1–5.
- [24] 杨华春, 李云峰, 李世江, 等. 一种制备六氟磷酸锂的方法: CN101570328B [P]. 2013–06–12.
- [25] 刘雅婷, 英瑜, 陈晓军, 等. 六氟磷酸锂碱金属盐的制备方法: CN106745096A [P]. 2017–02–16.
- [26] 李文建, 朱建军, 周新基, 等. 六氟磷酸锂合成工艺: CN104555958A [P]. 2014–11–24.
- [27] 堀尾博英. 一种六氟磷酸锂的制备法: CN102009972A [P]. 2010–11–19.
- [28] 贾风雷, 陈效飞, 吕雷, 等. 一种六氟磷酸锂的制备纯化方法: CN106882819A [P]. 2017–03–29.