

超纯高活性电池级氟化锂的制备方法

舒伟锋¹,高月²,邓支华¹,徐俊¹

(1. 湖北省宏源药业科技股份有限公司,湖北省氟化工工程技术研究中心,湖北黄冈438600;
2. 中国新时代国际工程公司,陕西西安710000)

摘要:随着锂电产业的迅猛发展,对高纯氟化锂(LiF)的需求日益显现。综述了国内外氟化锂的生产技术,并阐述了一种提高电池级氟化锂的纯度和活性的方法。利用该方法可使制得的氟化锂主质量分数达到99.99%;氮吸附比表面积达到450~900 m²/g,堆积密度提高40%~50%,利于合成锂离子电池电解质六氟磷酸锂及其他重要锂电材料。

关键词:氟化锂;六氟磷酸锂;锂电池;湿法球磨;高活性;金属杂质;纯度

中图分类号:TQ016.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)02-0141-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2017.02.032

Preparation method of ultra-pure and highly active battery grade lithium fluoride

SHU Wei-feng¹, GAO Yue², DENG Zhi-hua, XU Jun¹

(1. Hubei Hongyuan Pharmaceutical Technology Co., Ltd., Hubei Fluorine Chemical Engineering Technology Research Center(raise), Huanggang 438600, China; 2. China New Era International Engineering Corporation, Xi'an 710000, China)

Abstract: With the rapid development of lithium battery industry, the demand for high purity lithium fluoride (LiF) is increasingly apparent. The production technology of lithium fluoride at home and abroad is reviewed. A method to improve the purity and activity of lithium fluoride in battery grade is described. Based on this method, the mass fraction of lithium fluoride reaches 99.99%, nitrogen adsorption specific surface area achieves 450-900 m²/g and the bulk density is increased by 40% to 50%. It is conducive to the synthesis of lithium-ion battery electrolyte lithium hexafluorophosphate and other important lithium material.

Key words: lithium fluoride; lithium hexafluorophosphate; lithium battery; wet ball milling; high activity; metal impurity; purity

锂金属及锂离子产品是21世纪的新型能源物资,在许多领域,尤其是在新能源和新能源汽车领域的应用越来越广泛。氟化锂(LiF)作为一种重要的无机氟化物,在诸多领域有着广泛的应用。特别重要的是,LiF是制造锂离子二次电池用电解质LiPF₆的主要原料,目前大规模工业化生产上,均采用LiF和五氟化磷(PF₅)制造LiPF₆^[1]。六氟磷酸锂是商品锂离子电池中使用的最主要的电解质锂盐。至今为止仍未找到完全替代六氟磷酸锂的电解质,预计今后10年内仍然是大规模使用的唯一电解质盐^[2],这意味着氟化锂未来的市场需求量将不断扩大。

高纯氟化锂的生产对六氟磷酸锂的合成技术进步起到关键作用。

目前国内外有报道的高纯氟化锂技术主要包括直接合成法、离子交换法、萃取法以及复分解制备方法4大类^[3-5]。多个学者认为,由于在氟化过程中容易发生共沉淀现象,氟化锂均需进行后续纯化,才能用于锂电池、激光、核电等行业^[6]。上述各种方法制造的氟化锂纯度均不能达到电池级氟化锂的需求,其中氟化钡(BaF₂)法得到的高纯氟化锂相对较

佳,但反应活性一般且堆积密度低,易扬尘,对六氟磷酸锂的生产造成不便^[7]。

制造六氟磷酸锂用的高纯氟化锂不同于传统意义的材料,对其纯度要求非常高,其中的金属质量分数必须小于10 μg/g。目前市场上的商品氟化锂纯度、活性和晶体尺度都不能满足使用要求。传统高纯氟化锂的制备工艺仍然存在很多的不确定性,如制备的材料纯度不够高等,特别是HF法还存在LiF·HF复合物的影响,影响了制备LiPF₆材料的纯度。另外制备出的氟化锂活性上也存在着不稳定性,从而在后续的六氟磷酸锂合成中,会形成部分包覆,直接影响到六氟磷酸锂的指标^[8]。介绍了一种氟化锂纯化的新工艺。

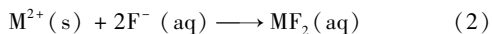
1 实验内容

1.1 实验原理

用一定质量分数的水氢氟酸作悬浮剂,对悬浮物料进行湿法球磨,过滤去除杂质。原料结晶间夹杂的微量杂质会在球磨作用下进入悬浮液体系中,发生下列反应溶解于氢氟酸中。

收稿日期:2016-07-21

作者简介:舒伟锋(1984-),男,本科,高级工程师,主要从事氟化工产品过程开发和工艺技术的研究工作,undermoon1@163.com;高月(1983-),女,本科,高级工程师,主要从事氟化工项目总承包及工艺设计工作,gaoyue830310@163.com。



其中:反应(1)通过控制温度和 HF 的浓度少量发生;反应(2)中 M 来源于锂矿石、盐湖及生产设备中的 Fe、Ca、Zn、Mg、Gr 等金属元素^[9]。

通过球磨和真空干燥,增大氟化锂晶体的表面活化能,进一步释放结晶包覆的轻组分杂质。

1.2 原材料规格

1.2.1 氟化锂产品质量规格

氟化锂质量指标如表 1 所示。

表 1 氟化锂质量指标 %

项目	质量分数	项目	质量分数
氟化锂(LiF)	≥99	氯(Cl)	≤0.005
二氧化硅(SiO ₂)	≤0.05	钙(Ca)	≤0.1
铁(Fe)	≤0.005	铝(Al)	≤0.01
硫酸盐(以 SO ₄ ²⁻ 计)	≤0.05	镁(Mg)	≤0.01

1.2.2 无水氟化氢产品质量规格

无水氟化氢质量指标如表 2 所示。

表 2 无水氟化氢质量指标 %

等级	质量分数				
	HF	H ₂ O	SO ₂	H ₂ SO ₄	H ₂ S
特等品	99.98	0.005	0.0005	0.003	0.004
优等品	99.95	0.03	0.007	0.005	0.010
一等品	99.90	0.06	0.015	0.020	0.020
合格品	99.70	0.10	0.03	0.050	0.050

1.3 实验方法

(1)用 8 MΩ·cm 超纯水将无水氟化氢调配成

质量分数为 5% ~ 20% 的有水氢氟酸,调配温度控制在 0 ~ 10℃。

(2)将有水氢氟酸与氟化锂调配成一定质量浓度的氟化锂料浆,在搅拌条件下,氟化锂料浆被连续送入酸式溶出磨进行球磨;球磨机内悬浊液温度控制在 60 ~ 100℃,溶出液质量浓度控制在 70 ~ 110 g/L。

(3)当球磨机内物料温度超高时,通过调整进料有水氢氟酸温度来降温。

(4)待物料在球磨机内溶出完成后,将磨出液进行过滤、洗涤,获得氟化锂微晶体。

(5)高纯氟化锂微晶在氮气保护下进行气流干燥,气流干燥温度控制在 150℃;经一次气流干燥完成后的物料再进行真空干燥。并在 1 h 内升温至 300℃,保持温度 12 h,待干燥完成后得到微孔状态的氟化锂晶体。

1.4 实验结果

(1)实验 1:取 10 kg 氟化锂、300 kg 10% 氢氟酸进行调配,调配好的料浆送入溶出磨中。溶出磨温度为 85℃,磨头压力为 92 kPa,控制磨出液质量浓度为 100 g/L。待溶出完成后,将溶出液过滤,洗涤后得固体 9.1 kg,将固体进行气流干燥,真空干燥 2 次。最终获得微晶氟化锂样品 8.8 kg,滤液 299 kg,成品收率为 88%。

(2)实验 2:取 25 kg 氟化锂、1 000 kg 18% 氢氟酸进行调配,调配好的料浆送入溶出磨中。溶出磨温度为 88℃,磨头压力为 102 kPa,控制磨出液质量浓度为 91 g/L。待溶出完成后,将溶出液过

(上接第 140 页)

[10] 陈宁. 超疏水超亲油多孔材料的制备及在油水分离中的应用[D]. 黑龙江:哈尔滨工业大学,2012.

[11] 黄建业,王峰会,侯绍行. 超声刻蚀法构建分级结构的超疏水表面[J]. 高等学校化学学报,2014,35(9):1968-1974.

[12] Lin Feng, Zhongyi Zhang, Zhenhong Mai, et al. A super-hydrophobic and super-oleophilic coating mesh film for the separation of oil and water[J]. Angew Chem Int Ed, 2004, 43(15): 2012-2014.

[13] Li Hong, Li Yushan, Liu Qinzhuang. ZnO nanorod array-coated mesh film for the separation of water and oil[J]. Nanoscale Research Letters, 2013, 8(1): 1-6.

[14] Zang Dongmian, Wu Chunxiao, Zhu Ruiwen, et al. Porous copper surfaces with improved superhydrophobicity under oil and their application in oil separation and capture from water[J]. Chem Commun, 2013, 49, 8410-8412.

[15] Wang Fajun, Yu Shijin, Xue Mingshan, et al. Superhydrophobic and superoleophilic miniature mesh box for oil spill clean up[J]. New

Journal of Chemistry, 2014, 1(3): 1-5.

[16] Wang Fajun, Yu Shijin, Xue Mingshan, et al. Superhydrophobic and superoleophilic miniature device for the collection of oils from water surfaces[J]. J Phys Chem, 2014, 118, 6344-6351.

[17] Yang Yizhou, Li Hongdong, Cheng Shaoheng, et al. Robust diamond meshes with unique wettability properties[J]. Chem Commun, 2014, 50: 2900-2903.

[18] 杨辉,王凤奇. 新型涂布法制备功能性超疏水涂层[J]. 现代化工, 2013, 33(12): 51-55.

[19] 刘山虎,许庆峰,邢瑞敏,等. 超疏水油水分离材料研究进展[J]. 化学研究, 2015, 26(6): 561-574.

[20] 姬悄悄. 高疏油超亲水材料的制备及其在油水分离中的应用[D]. 天津:天津理工大学,2014.

[21] 卜祥玮. 超疏水超亲油滤网的制备与应用研究[D]. 辽宁:大连理工大学,2013.

[22] Pan Qinmin, Wang Min, Wang Hongbo. Separating small amount of water and hydrophobic solvents by novel superhydrophobic copper meshes[J]. Applied Surface Science, 2008, 254: 6002-6006. ■

滤,洗涤后得固体 23.9 kg,将固体进行气流干燥,真空干燥 2 次。最终获得微晶氟化锂样品 23.5 kg,滤液 1 001.7 kg,成品收率为 94%。

(3)实验 3:取 50 kg 氟化锂、1 800 kg 20% 氢氟酸氢氟酸进行调配,调配好的料浆送入溶出磨中。溶出磨温度为 100℃,磨头压力为 110 kPa,控制磨出液质量浓度为 95 g/L。待溶出完成后,将溶出液过滤,洗涤后得固体 47.6 kg,将固体进行气流干燥,真空干燥 2 次。最终获得微晶氟化锂样品 46.9 kg,滤液 1 800.31 kg,成品收率为 93.8%。

1.5 对比分析

将 3 个实验样品进行取样分析,其结果与市售高纯氟化锂以及采用 BaF₂ 法处理的高纯氟化锂的分析结果对比如表 3 所示。

表 3 分析结果对照表

项目	氮吸附比表 面积/(m ² ·g ⁻¹)	堆积密度/ (g·cm ⁻³)	最小过筛 粒径/目
实验 1	450	2.276	300
实验 2	484	2.315	300
实验 3	600	2.335	300
市售高纯氟化锂	20~45	1.776	60
BaF ₂ 法处理的高纯氟化锂	50~90	1.521	60

从表 3 中可以看出,采用有水氢氟酸法提纯的氟化锂比表面积、堆积密度均优于市售高纯氟化锂及 BaF₂ 法处理的高纯氟化锂。

对实验 1、实验 2、实验 3 所得的样品各取 5 g,混匀后进行 ICP 分析,结果如表 4 所示。

表 4 实验样品分析结果 %

项目	质量分数	项目	质量分数
氟化锂(LiF)	99.99	氯(Cl)	0.0005
二氧化硅(SiO ₂)	0.005	钙(Ca)	0.003
铁(Fe)	0.0005	铝(Al)	
硫酸盐(以 SO ₄ ²⁻ 计)	0.002	镁(Mg)	
钠(Na)	0.0001	重金属(以 Pb 计)	
钾(K)	0.0006		

由表 4 可以看出,该样品已超过电池级 LiF 理化指标。

2 工艺流程简图

高活性电池级氟化锂制备工艺流程如图 2 所示。

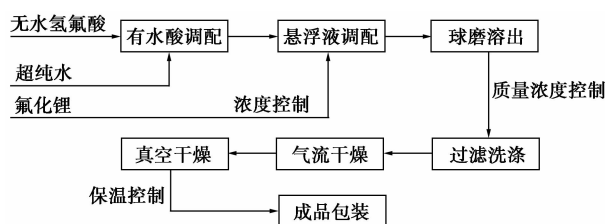


图 2 高活性电池级氟化锂制备工艺流程

3 结论

(1)氟化锂的制备对提高六氟磷酸锂和其他关键锂电材料具有重要的作用,目前市售的氟化锂纯度均不能满足电池级氟化锂的要求。

(2)采用有水氢氟酸作为悬浮剂,对市售低纯度、低活性氟化锂进行纯化。通过球磨除去氟化锂结晶表面的枝状晶,使杂质溶解于氢氟酸中过滤去除。对滤饼进行干燥,过程中产品得到 2 次除杂和 2 次微观结构的改变,在高低比表面积相互转换间,达到微观结构的改变。

(3)该工艺制备得到的氟化锂表面活性、堆积密度、纯度等关键指标均与悬浮剂的配比和球磨强度有关,其中,为同时提高产品收率和产品质量,有水氢氟酸宜控制在 5%~20% 之间,磨出液质量浓度控制在 70~120 g/L。得到的氟化锂纯度控制在 99.99% 以上,颗粒较传统方法细小而均匀,堆积密度显著上升,比表面积约为 400~900 m²/g,活性更高。该指标能满足市场对电池级氟化锂的需求^[10-11]。

参考文献

- [1] 天津化工研究院等编. 无机盐工业手册[M]. 北京:化学工业出版社,1996.
- [2] 吴克安,任建刚. 六氟磷酸锂的发展现状与市场前景[J]. 浙江化工,2011,42(6):1-3.
- [3] 刘海霞. 氟化锂生产工艺研究进展[J]. 轻金属,2011,3:11-13.
- [4] 刘妙根,王茂涵,唐书凯. 高纯氟化锂的制备与分析[J]. 中国核科技报告,1999,(00):67.
- [5] 小林健二. 金属フッ化物の製造方法:日本,昭和 63-028203 [P]. 1989-02-20.
- [6] 小林健二,藤浦和夫,高橋志郎. 高純度金属フッ化物の製造方法:日本,平成 4-042602 [P]. 1992-02-13.
- [7] 胡伟. 氟化工生产技术[M]. 北京:科学出版社,2010.
- [8] 于剑昆. 高纯氟化锂的合成工艺进展[J]. 无机盐工业,2011,42(5):15-16.
- [9] 贾旭宏,李丽娟,曾忠明,等. 盐湖锂资源分离提取方法研究进展[J]. 广州化工,2010,38(10):10-13.
- [10] 邓支华,张克立,尹国平,等. 用流变相反应法制备六氟磷酸锂:中国,101962181B [P]. 2010-11-17.
- [11] 邓支华,舒伟峰,高月,等. 一种超高活性氟化锂的纯化方法:中国,105197966A [P]. 2015-12-30. ■