

锂离子电池电解质盐 LiBF_4 的制备新方法及表征

刘建文* 李新海 王志兴 郭华军 胡启阳

(中南大学冶金科学与工程学院,长沙 410083)

摘要: 详细介绍了一种锂离子电池电解质盐 LiBF_4 的全新制备方法乙腈溶剂法。制备过程采用氟硼酸钠加热分解产生 BF_3 , BF_3 和 LiF 在 CH_3CN 溶剂中反应,经过滤冷却结晶得到产物。其中中间产物 BF_3 的制备过程采用 GC-MS-SIM 法监测,确定条件为氟硼酸钠在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热 3 h。粗品 LiBF_4 经有机溶剂提纯后,通过红外和 XRD 检测手段定性,用原子吸收和离子色谱检测手段定量,证明产物 LiBF_4 杂质含量少,并通过热分析证实热稳定性优于 LiPF_6 ,整套实验方法优势明显。

关键词: LiBF_4 ; 乙腈溶剂法; 制备; 表征

中图分类号: O611.4; O614.111

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)01-0031-06

LiBF_4 Electrolyte for Lithium-Ion Battery: Preparation and Characterization

LIU Jian-Wen* LI Xin-Hai WANG Zhi-Xing GUO Hua-Jun HU Qi-Yang

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083)

Abstract: A LiBF_4 electrolyte was prepared by an acetonitrile solvent method. The preparation process includes the thermal decomposition of NaBF_4 to produce BF_3 , the reaction of BF_3 with LiF in acetonitrile solvent, and the product recovery by filtration, cooling and crystallization. The intermediate BF_3 for the process was monitored by GC-MS (in Selected Ion Monitoring (SIM) mode) by heat treatment of NaBF_4 at $500\text{ }^\circ\text{C}$ for 3 h. The product after purification in organic solvent was characterized by FTIR, XRD, AAS, Ion chromatography(IC) and TG-DTG. The results indicate that the product obtained by the present method is with less impurity and better thermal stability than conventional LiPF_6 .

Key words: lithium tetra-fluoride borate; acetonitrile organic reagent method; preparation; characterization

目前,锂离子电池中使用到的无机电解质盐类主要有 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBOB 、 LiBF_4 等^[1]。其中, LiClO_4 是一种强氧化剂,使用容易引起爆炸,带来安全问题; LiAsF_6 虽然性能颇佳,但材料有毒且价格较贵,故不宜广泛使用; LiBOB 作为最有发展前景的电解质盐类,也因诸多弊端,未推广使用。尽管 LiPF_6 电解质体系具有较好的电导率以及能形成稳定 SEI 膜等优点,是当前锂离子电池电解质领域的主要产品,但是这种电解质对水分过于敏感,热稳定性差^[2,3]。在当前开发新型锂盐受阻的前提下,挖掘传

统锂盐的新特点,以弥补 LiPF_6 使用过程的缺点是重大的科研需求。 LiBF_4 作为传统锂盐,其在水分、温度敏感性及安全性能等方面的优势,正好迎合了此类需求,成为近期关注的热点。 LiBF_4 的传统制备方法主要以 HF 为溶剂。 HF 毒性大,能耗大,且残余 HF 对电池影响大;直接气-固反应法制备过程难以控制,反应收率不高^[4]。本工作采用 BF_3 和 LiF 为原材料在 CH_3CN 溶剂中反应,开发了一整套制备 LiBF_4 的新方法乙腈溶剂法。其中中间产物 BF_3 的制备过程由 GC-MS-SIM 法监测,最终产物 LiBF_4 通过

收稿日期:2008-06-08。收修改稿日期:2008-10-14。

国家重点基础研究发展计划(973 计划)(No.2007CB613607)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: changdeljw@163.com

第一作者:刘建文,男,26 岁,博士研究生;研究方向:锂离子电池电解质盐制备新方法研究及电解液配方研究。

红外光谱和 XRD 进行定性分析,原子吸收和离子色谱进行定量分析。并对产物进行了热分析。

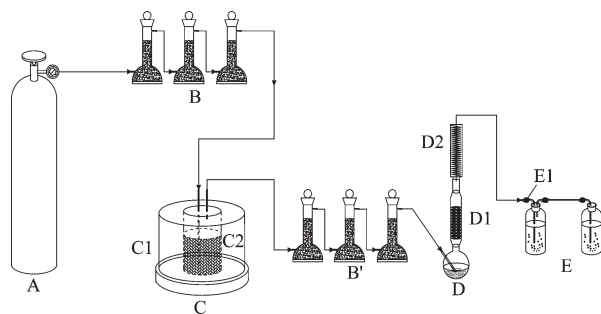
1 实验部分

1.1 试剂

高纯 LiF(自制^[4],纯度大于 99%);无水乙腈(纯度大于 99.5%,天津科密欧化学试剂);无水乙醚(纯度大于 99.5%,天津科密欧化学试剂);氟硼酸钠(纯度大于 99%,湖南汇虹试剂);高纯氩气(纯度大于 99.9%,长沙高科特种气体厂)。其余试剂均为分析纯试剂。

1.2 制备装置

本实验装置全部自制,包括反应器 I、反应器 II、载气系统、干燥塔、尾气吸收塔 5 部分。反应器 I 以坩埚加热炉为主体,该炉体可实现智能程序升温操作,炉膛内使用自制的不锈钢圆筒容器,炉口设计了进出气体管路,采用密封圈和液体两级密封体系,可确保反应生成气体无泄露,并完全导入反应器 II 中。反应器 II 以二口烧瓶和磁力搅拌装置为主体,设计了气体多级吸收体系回流填充塔,使用挡板并配合载体可填充反应物,确保气体完全吸收,其最上方还配置了冷凝管,防止溶剂挥发。全装置采用高纯氩气为载气系统,并在不同位置设置了气体干燥塔,满足本实验对干燥环境的苛刻要求。尾气吸收塔采用了二级吸收体系。全装置示意图见图 1。



A: Carrier gas system; B, B': Drying tower; C: Reactor; C1: Furnace; C2: Stainless steel cylinder; D: Reactor II; D1: Circumfluence equipment; D2: Condenser; E: Waste gas absorption equipment; E1: Desiccant

图 1 装置示意图

Fig.1 Sketch of equipment

1.3 实验方法

1.3.1 BF_3 制备过程的监测

本实验采用 GC-MS-SIM 法对 BF_3 的制备过程进行监测。由于 GC-MS-SIM 法检测一般采用溶液样

品^[5],故需对 BF_3 进行预处理。本实验设计将 BF_3 充分溶解于无水乙醚中。取一定体积的无水乙醚倒入内置磁力搅拌子的二口烧瓶中,烧瓶保持在一定温度的水浴中。通入氩气将装置内部的空气排走,然后关闭氩气瓶。启动磁力搅拌器,同时往固定于烧瓶上的冷凝管通冷却水,反应炉中生成的 BF_3 经干燥塔后导入无水乙醚中。溶解一段时间后取烧瓶内溶液待检测。

1.3.2 LiBF_4 的制备

将 200 mL 蒸馏无水 CH_3CN 装入 1 000 mL 两口烧瓶中,向其中加入 8.5 g 烘干的 LiF,一并放入磁力搅拌子,借助铁架台固定于磁力搅拌器上,在回流填充塔中以玻璃纤维为载体填充 5 g LiF。在自制的不锈钢圆筒容器中加入 100 g 氟硼酸钠,置入智能坩埚加热炉中。设定坩埚炉升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,加热至 $500\text{ }^\circ\text{C}$,同时启动磁力搅拌器,反应时间为 3~4 h。反应完全后,过滤除去未反应的不溶杂质,得到 LiBF_4 -乙腈溶液,将该溶液在 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 左右冷却结晶得 LiBF_4 粗品。经乙腈溶解提纯后,在真空 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下干燥 24 h,即得白色粉末状产品 LiBF_4 。

1.4 样品检测

本实验样品的所有操作都在手套箱内进行,该手套箱由南京大学科学仪器厂生产($c_{\text{H}_2\text{O}} \leq 1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{\text{O}_2} \leq 1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。FTIR 测试采用美国 Nicolet Magna 公司产 AVATAR-360 型傅立叶变换红外光谱仪(测试范围: $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描次数 32 次)。具体操作为用药匙取 1~2 mg LiBF_4 于密封套袋,转移至玛瑙研钵中,加入 KBr 研磨 5~6 min,在压片机中压片成型,置入 FTIR 仪的测量室中进行测量。XRD 测试采用日本 D/MAX 2550 型 X 射线衍射仪(Cu 靶,靶电压 40 kV,靶电流 300 mA,扫描速度 $4^\circ\cdot\text{min}^{-1}$)。用药匙取 3~5 mg LiBF_4 于密封套袋,转移至 X 射线衍射仪中,测定 LiBF_4 的晶体结构。差热热重分析采用美国 SDT Q600 V8.0 热分析仪(刚玉材质坩埚,保护气为高纯氮气,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,升温范围为 $20\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$)。用药匙取 10~15 mg LiBF_4 于密封套袋,转移至热分析仪中,由此得到 LiBF_4 的热分解曲线。原子吸收采用北京瑞利分析仪器公司的原子吸收分光光度计(波长 670.8 nm ,灯电流 3.0 mA ,光谱通带 0.2 nm ,载气为 $V_{\text{空气}}:V_{\text{乙腈}}=1:4$ 的混合气)。实验采用的锂标准溶液加入了 $1\text{ mL } 2.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KCl 电离缓冲剂,浓度分别为 $0.5, 1, 2, 4, 6, 8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,待测液为反应完全后经稀释

的 LiBF_4 -乙腈溶液。离子色谱检测采用 Dionex 500 微孔型离子色谱仪, Dionex Ionpac AG92HC(2 mm) 分离柱, AMMS2-III 电化学自再生抑制器, DS-2 电导检测器。淋洗液为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$, $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$, 流速为 $0.25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 进样体积为 $25 \mu\text{L}$, 标准溶液分别为 $10.0 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 F-溶液、 $20.0 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 BO_3^{3-} 溶液、 $80 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 BF_4^- 溶液, 待测液为反应完全后经稀释的 LiBF_4 -乙腈溶液。本实验采用的气-质联用仪来自美国 Thermo Electron Corporation 的 Philigen 系列, 其中气相色谱仪型号是 Trace GC Ultra, 色谱柱为 db-5, 质谱检测仪的型号为 Trace dsq。检测采用 SIM 特征离子扫描方式, 检测离子源温度 230°C , 传输线温度为 230°C , 柱温 35°C , 进样量 $1 \mu\text{L}$, 分流比为 10:1, 进样口的温度为 150°C , 待测液为制备过程中的 BF_3 -乙醚溶液。

2 结果与讨论

2.1 BF_3 制备过程的监测

图 2 为不同温度下 BF_3 制备过程的 GC-MS-SIM 监测图。从图中可看出, 300°C 时峰形面积很小, 说明此温度条件下氟硼酸钠基本无分解。而在

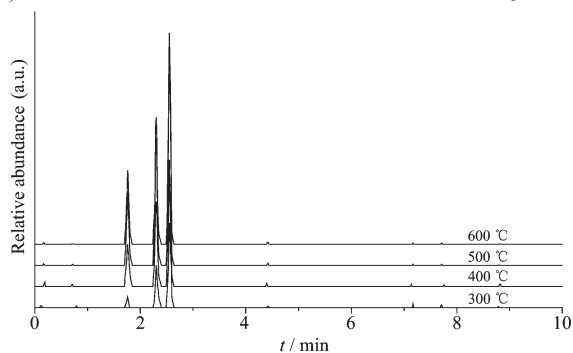


图 2 不同温度条件下的 GC-MS-SIM 图

Fig.2 Total ion current chromatograph of GC-MS-SIM at different temperatures

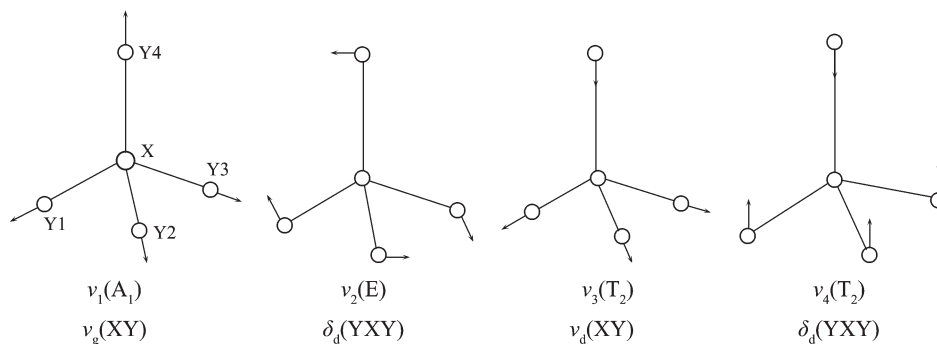


图 4 XY_4 分子型的振动模式

Fig.4 Normal modes of vibration in tetrahedral molecule (XY_4)

500°C 和 600°C 时, 峰形面积最大且基本相同, 说明温度再升高无利于制备过程, 故确定氟硼酸钠的分解温度为 500°C 。图 3 为 500°C 时不同时间条件下的 GC-MS-SIM 监测图, 图中结果显示加热 3 h 是最佳的实验时间。因此中间产物 BF_3 的最佳制备条件是氟硼酸钠在 500°C 条件下加热 3 h。同时由 GC-MS-SIM 监测图中的质谱信息可确定产物为 BF_3 , 且谱图中并无杂质峰出现, 说明 BF_3 的纯度高。

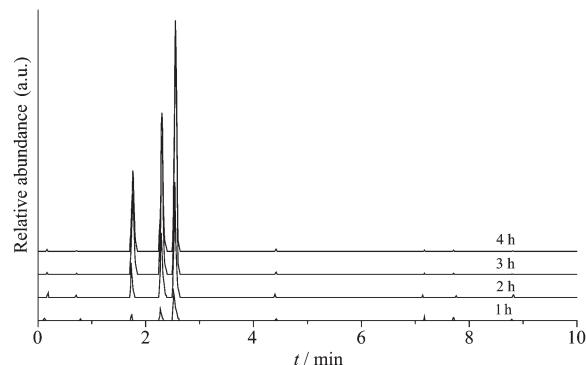


图 3 500°C 时不同时间条件下的 GC-MS-SIM 图

Fig.3 Total ion chromatograph of GC-MS-SIM for different time at 500°C

2.2 红外光谱分析

LiBF_4 晶体属于三方晶系的 $P3_12_1$ 空间群, 其中 BF_4^- 类似于 XY_4 分子型, 有 4 种振动模式如图 4 所示^[6,7]。

一般情况下, 分子振动时若引起偶极矩的变化, 则认为该振动有红外活性^[8]。由上图可知, 在这些振动方式中, T_2 振动模式引起了分子偶极矩的变化, 即 ν_3 和 ν_4 有红外活性。事实上它们分别是由 F-B 键的伸缩振动 ν_3 和弯曲振动 ν_4 所引起的, 由此可在 $550\sim 630 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1000\sim 1050 \text{ cm}^{-1}$ 出现特征红外吸收峰^[9]。图 5a 为所得产物 LiBF_4 的红外光谱图。其中 550.87 、 622.22 、 1034.59 cm^{-1} 3 处出现了吸收峰,

与理论计算值一致。与商品用 LiBF_4 的标准谱图(图 5b)对照,出峰位置及强度也基本相同。

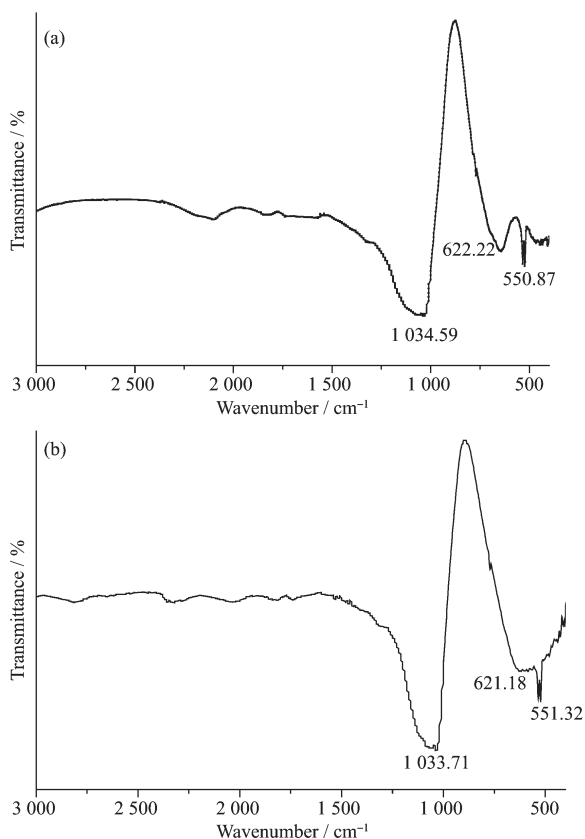


图 5 LiBF_4 的 FTIR 谱图
Fig.5 FTIR spectra of LiBF_4

同时,由于伸缩振动 $\nu_3(\text{cm}^{-1})$ 一般大于弯曲振动 $\nu_4(\text{cm}^{-1})$,因此在红外光谱图中可出现强弱吸收峰。在 LiBF_4 的红外光谱图中, 1034.59 cm^{-1} 出现的强吸收峰正是由于 F-B 键的伸缩振动 ν_3 引起,而在 550.87 、 622.22 cm^{-1} 处出现在较弱峰则是由 F-B 键的弯曲振动 ν_4 引起的,与理论推断相吻合。

2.3 XRD 分析

LiBF_4 的标准 PDF 卡(卡片号为 40-1431)中强线出现在 $26^\circ \sim 28^\circ$ 之间,次强线出现在 $18^\circ \sim 21^\circ$ 之间^[10]。图 6 为所得产物的 X 射线衍射图谱。该谱图与标准 PDF 卡片对照,在 26.83° 和 27.57° 出现了强峰,在 18.31° 、 20.79° 、 22.14° 3 处出现了次强峰,确认样品为 LiBF_4 物质。同时根据 XRD 所测数据对 LiBF_4 的 X 射线衍射峰进行计算的结果,可确定 LiBF_4 粉末的晶体结构属于正交晶系, $P3_12_1$ 空间群。并从图中看出衍射峰尖锐清晰,说明该样品的晶体结构完整,而且还在 $2\theta=26.83^\circ$ 处出现了 $hkl=100$ 的衍射峰。

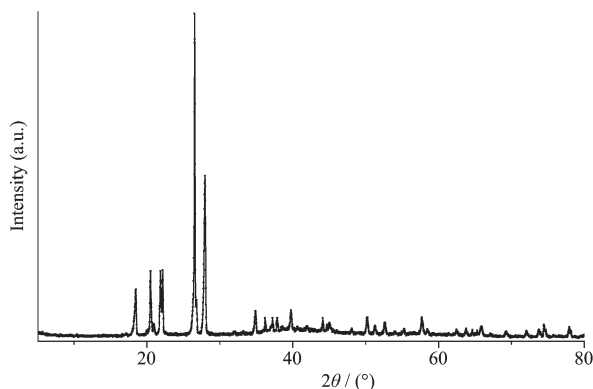


图 6 LiBF_4 的 XRD 图
Fig.6 XRD pattern of LiBF_4

2.4 原子吸收分析

图 7 为锂标准溶液的标准曲线图,其相关系数为 0.99992。待测液在相同检测条件下得到的检测结果为 $c_{\text{Li}}=4.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,经换算后得到的产物浓度为 $c_{\text{Li}}=9.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

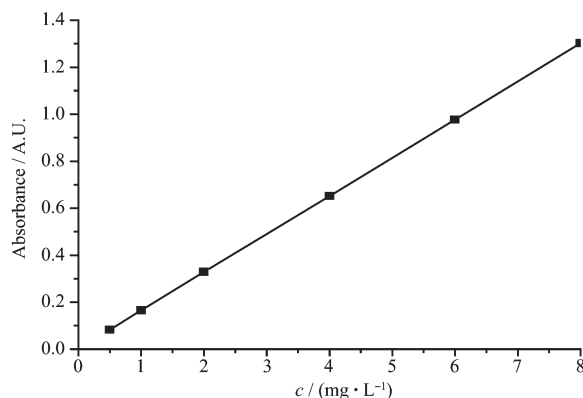


图 7 锂离子的标准曲线图
Fig.7 Standard curve of lithium ion

2.5 离子色谱分析

图 8 为 $10.0 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 F^- 标准溶液、 $20.0 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 BO_3^{3-} 标准溶液、 $80 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 BF_4^- 标准溶液的离子色谱峰。待测液在相同检测条件下得到的检

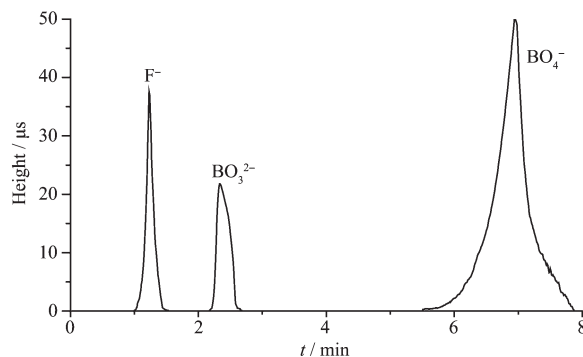


图 8 F^- 、 BO_3^{3-} 、 BF_4^- 标准的离子色谱图
Fig.8 Standard ion chromatograph of F^- 、 BO_3^{3-} 、 BF_4^-

测结果为 $c_{\text{BF}_4}=0.045 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 经换算后得到的产物浓度为 $c_{\text{BF}_4}=90.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 同时并无 F^- 、 BO_3^{3-} 等杂质离子检出, 说明产物纯度高。

本实验经过滤冷却结晶、真空干燥得 LiBF_4 的质量为 20.1 g, 两项定量分析的结果与此基本对应, 而与理论计算值对比产率达到 70% 以上, 远远优于传统制备方法的产率。

2.6 热分析

对所得产物 LiBF_4 进行热分析, 其热分解曲线如图 9 所示。由图 9 可知, LiBF_4 主要在 103.50 °C 和 300.06 °C 处有 2 个强分解峰, 失重率分别为 5.19% 和 70.01%, 整体失重率在 75% 左右, 由此可判断 LiBF_4 热分解是按 2 步进行的。事实上, 文献普遍报道 LiBF_4 的分解是按一步进行, 分解方程式为: $\text{LiBF}_4 \rightarrow \text{LiF} + \text{BF}_3^{[9]}$ 。而笔者认为 LiBF_4 在 103.50 °C 出现的分解峰可能是由其带的结晶水脱除引起的, 即发生了如下反应: $\text{LiBF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiBF}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 。

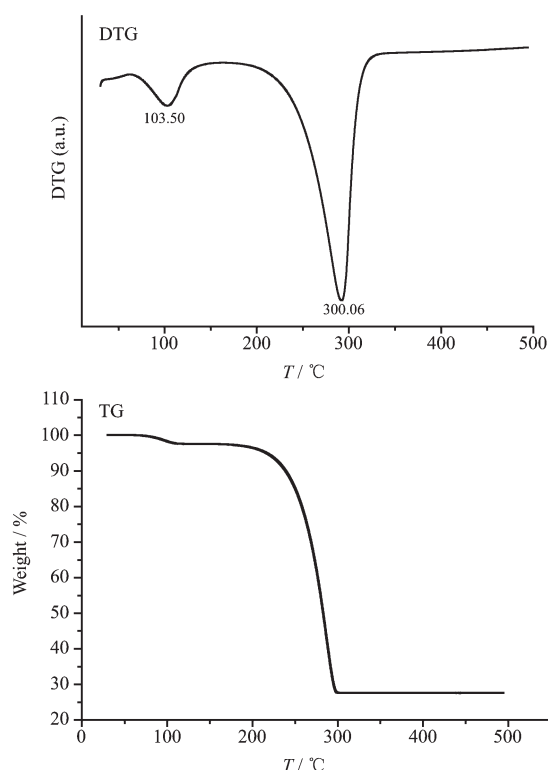


图 9 LiBF_4 的热重-微分热重曲线

Fig.9 TG-DTG curve of LiBF_4

同时, 商品用 LiBF_4 的分解峰出现在 100.43 °C 和 290.45 °C (如图 10), 分别低于本实验所制备的 LiBF_4 , 说明本实验所制备的 LiBF_4 的热分解性能也明显优于商品用 LiBF_4 。

LiBF_4 作为重要的锂离子电池电解质盐, 其热

稳定性优于 LiPF_6 。 LiPF_6 在 60.54 °C 开始分解, 78.33 °C 和 202.15 °C 处出现 2 个强分解峰, 失重率分别为 12.44% 和 80.38%, 整体失重率为 84% 左右。两类盐的具体数据对比见表 1, 证明 LiBF_4 的热稳定性比 LiPF_6 好。

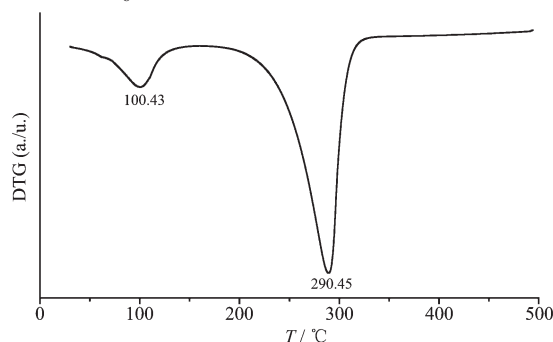


图 10 LiBF_4 (商品) 的热分解曲线

Fig.10 DTG curve of LiBF_4 (merchandise)

表 1 LiBF_4 和 LiPF_6 的热分解对比

Table 1 Decomposition contrast of LiBF_4 and LiPF_6

Decomposition temperature / °C	Weight loss of LiBF_4 / %	Weight loss of LiPF_6 / %
60~100	—	12.44
100~150	5.19	1.76
150~250	—	80.38
250~350	70.01	—
Total	75.20	84.58

事实上, LiBF_4 晶体中, Li^+ 和周围的 4 个 BF_4^- 中的 F 配位^[9] (如图 11 所示)。而与 Li 同系的 Na 的四氟硼酸化合物的配位数为 8, KBF_4 的配位数为 10, 甚至 LiClO_4 中 Li^+ 的配位数都为 6, 因此, LiBF_4 晶体具有较大的分子单元体积。同时根据 Mallouk 和 Bartlett 的理论和热力学定理以及 LiBF_4 与 LiPF_6 的分解焓相差不大的事实, 也为 LiBF_4 比 LiPF_6 热稳定性好提供了理论依据^[11,12]。

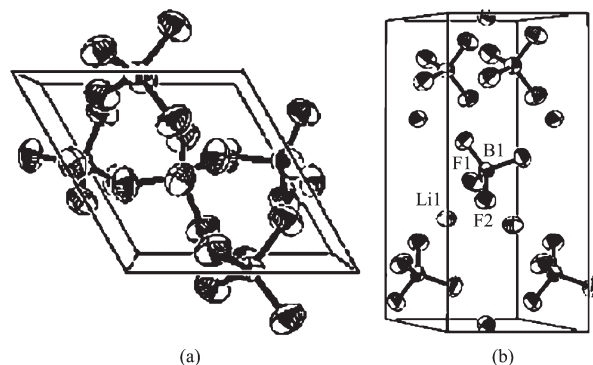


图 11 LiBF_4 的 ORTEP 图

Fig.11 ORTEP diagram of the LiBF_4 unit cell

3 结 论

LiBF_4 的传统制备方法主要以 HF 为溶剂, 毒性大, 能耗大, 且杂质含量大。气固直接反应法反应过程很难控制, 收率低。本文开发的全新乙腈溶剂法, 采用氟硼酸钠加热分解法制备高纯度 BF_3 气体, BF_3 和自制高纯 LiF 在 CH_3CN 溶剂中反应合成锂离子电池电解质盐 LiBF_4 。该产物通过红外和 XRD 检测手段定性, 用原子吸收和离子色谱检测手段定量, 证明产物 LiBF_4 杂质含量少, 并通过差热分析证实其热稳定性优于 LiPF_6 , 整套实验方法优势明显。

参考文献:

- [1] GUO Bing-Kun(郭炳琨), XU Hui(徐 徽), WANG Xian-You(王先友), et al. *Lithium Ion Battery*(锂离子电池). Changsha: Central South University Press, **2000**.
- [2] ZHENG Hong-He(郑洪河). *Lithium Ion Battery Electrolyte*(锂离子电池电解质). Beijing: Chemical Industry Press, **2007**.
- [3] WU Yu-Ping(吴宇平). *Lithium Ion Secondary Battery*(锂离子二次电池). Beijing: Chemical Industry Press, **2002**.
- [4] HU Qi-Yang(胡启阳), LI Xin-Hai(李新海), WANG Zhi-Xing(王志兴), et al. *CN* 1962445. **2006**.
- [5] WANG Li(王 立), WANG Zheng-Fan(汪正范), MOU Shi-Fen(牟世芬), et al. *Sample Pretreatment of Chromatography Analysis*(色谱分析样品处理). Beijing: Chemical Industry Press, **2004**.
- [6] WANG Zong-Ming(王宗明), HE Xin-Xiang(何欣翔), SUN Dian-Qing(孙殿卿). *Practical Infrared Spectrometry*(实用红外光谱学). Beijing: Petrol Chemical Industry Press, **1978**.
- [7] XIN Ming(新 民), HU Wen-Hai(胡文海). *Group Theory and Chemistry*(群论与化学). Beijing: High Education Press, **1984**.
- [8] Pranik Z, Translated by ZHAO Ze-Qing(赵择卿). *Practice in Molecule Vibration of Group Theory*(群论在分子振动中的应用). Beijing: High Education Press, **1983**.
- [9] KMatsumoto A, Hagiwara R, Mazej Z, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**(5):2138~2141
- [10] HUANG Ji-Wu(黄继武). *Experimental Guide of X-ray Diffraction*(X 射线衍射实验操作指导). Changsha: Central South University Press, **2006**.
- [11] Zhang S S, Xu K, Jow T R. *J. Solid State Electrochem.*, **2003**, **7**(3):147~151
- [12] Song S W, Richardson T J, Zhuang G V, et al. *Electrochimica Acta*, **2004**, **49**(10):1483~1490