

# 六氟磷酸锂合成工艺参数优化与产品纯度提升研究

黄建超 许贝贝

多氟多新材料股份有限公司 河南 焦作 454000

**摘要:** 针对六氟磷酸锂合成中杂质含量高、产品纯度不稳定、副产物多等行业痛点,本文采用单变量实验与正交实验结合的方式,系统优化合成、结晶、干燥及熟成全流程工艺参数,溯源水分、金属离子、游离酸等杂质生成机理。通过原料预处理、两级精馏、超声耦合吸附除杂等技术改良,构建最优工艺体系。优化后产品主含量达99.95%,各类杂质大幅下降,热稳定性与批次稳定性显著提升,可满足高端锂电池电解液应用标准。

**关键词:** 六氟磷酸锂; 合成工艺; 参数优化; 产品纯度提升

**引言:** 六氟磷酸锂是锂电池电解液的核心锂盐原料,其纯度直接决定电池的循环寿命与安全性能。当前工业主流无水氟化氢溶剂法,存在工艺参数匹配度低、杂质控制难度大、产品批次一致性差等问题,难以适配高端动力电池的生产需求。为解决上述问题,本文围绕工艺参数耦合优化、杂质溯源除杂两大核心开展研究,精准把控全生产流程关键节点,旨在开发一套高纯度、高稳定性、可工业化的六氟磷酸锂制备工艺。

## 1 实验材料、设备与研究方法

### 1.1 实验原料与试剂

(1) 核心原料: 氟化锂 ( $\text{LiF}$ ,  $\geq 99.99\%$ )、五氟化磷 ( $\text{PF}_5$ ,  $\geq 99.9\%$ )、无水氟化氢 ( $\text{AHF}$ ,  $\geq 99.98\%$ ), 使用前经重结晶与减压蒸馏纯化, 储于聚四氟乙烯密封容器中。(2) 辅助试剂: 高纯氩气 ( $\geq 99.999\%$ ) 作为保护气氛; 五氯化磷、氢氟酸等均为优级纯。所有试剂使用前均经分子筛脱水脱氧处理。(3) 原料纯度控制: 氟化锂中金属离子总量  $\leq 50\text{ppm}$ ,  $\text{PF}_5$  中  $\text{HF}$  含量  $\leq 100\text{ppm}$ ,  $\text{AHF}$  水分  $\leq 10\text{ppm}$ 。原料进厂后采用离子色谱与 ICP-OES 进行杂质初检, 合格方可投用。

### 1.2 实验设备与检测仪器

(1) 合成反应设备: 哈氏合金高压反应釜 (容积 2L, 耐压 10MPa)、密闭循环反应系统, 配备 PID 温控与压力数显调节装置, 控温精度  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 。(2) 纯化与干燥设备: 精密精馏柱、真空干燥箱 (真空度  $\leq 0.1\text{Pa}$ )、数控超声清洗器 (功率可调, 40kHz)。(3) 检测仪器: 卡尔费休水分仪 (精度  $\pm 0.5\text{ppm}$ )、离子色谱仪 (配备电导检测器)、X 射线衍射仪 (Cu 靶,  $\text{K}\alpha$  辐射)、傅里叶变换红外光谱仪 (KBr 压片, 扫描范围 4000~400 $\text{cm}^{-1}$ )。

### 1.3 实验工艺流程与操作方法

(1) 合成流程: 向反应釜中通入 Ar 置换空气, 加入

无水 HF 与 LiF, 搅拌分散后缓慢通入  $\text{PF}_5$  气体, 控制釜内温度  $0\sim 10^\circ\text{C}$ 、压力  $\leq 1.2\text{MPa}$ , 持续搅拌反应 4h, 静置分层后得到六氟磷酸锂溶液。(2) 变量控制: 固定基础条件, 分别考察反应温度、 $\text{PF}_5$  流速、搅拌速率和结晶速率的影响。采用单变量法, 每次仅改变一个因素, 其余条件保持恒定, 以获得最优工艺参数。(3) 取样与平行实验: 在反应中途及结束后分别取样, 样品经低温过滤后迅速密封待测。每组实验重复 3 次, 结果取平均值以减小随机误差<sup>[1]</sup>。

### 1.4 产品纯度评价指标与检测方法

(1) 主含量测定: 采用重量法与离子色谱外标法定量, 以  $\text{LiPF}_6$  质量分数表征主含量, 纯度结果按干基计算, 标准曲线线性相关系数  $\geq 0.999$ 。(2) 杂质检测: 水分采用卡尔费休库仑法测定; 游离酸 (以 HF 计) 通过酸碱电位滴定定量; 不溶物经 0.22 $\mu\text{m}$  滤膜过滤后差重法测定; 金属离子 (Na、K、Fe、Ca 等) 采用 ICP-OES 分析, 检出限  $\leq 0.1\text{ppm}$ 。(3) 数据处理: 每组实验数据以“平均值 $\pm$ 标准偏差”表示, 采用格拉布斯法剔除异常值, 相对误差控制在  $\pm 5\%$  以内, 实验重复性通过相对标准偏差 (RSD) 评估。

## 2 六氟磷酸锂合成工艺参数优化研究

### 2.1 反应核心参数对合成效果的影响

(1) 反应温度: 设定温度梯度为  $-10^\circ\text{C}$ 、 $0^\circ\text{C}$ 、 $10^\circ\text{C}$ 、 $20^\circ\text{C}$ 、 $30^\circ\text{C}$ , 恒压 1.0MPa 条件下反应 4h。结果表明,  $0\sim 10^\circ\text{C}$  范围内反应速率适中, 副产物 (如  $\text{POF}_3$ 、HF 加成物) 生成量最低; 温度升至  $20^\circ\text{C}$  以上时, 产品中游离酸含量由 120ppm 升至 380ppm, 主含量下降约 2.5%。确定最优温度区间为  $0\sim 10^\circ\text{C}$ 。(2) 反应压力: 考察压力 0.6~1.6MPa 的影响。压力  $\leq 0.8\text{MPa}$  时  $\text{PF}_5$  在液相中溶解不足, 转化率仅 78.3%; 压力升至 1.0~1.2MPa 时转化率达 96.5% 以上; 继续增压至 1.4MPa 以上, 结晶粒径细化

且过滤困难。确定最佳压力为 $1.1\pm 0.1\text{MPa}$ <sup>[2]</sup>。(3)反应时间:在最优温压条件下,分别保温保压2h、3h、4h、5h、6h。4h内转化率随时间显著提升,4h后转化率增幅趋缓(由96.8%升至97.2%),但杂质累积量增加(Fe溶出量由8ppm升至15ppm)。确定反应时间为4h。

## 2.2 原料配比与原料品质参数优化

(1)氟化锂与五氟化磷物料配比:设定LiF/PF<sub>5</sub>摩尔比1.0:1.0~1.0:1.6,步长0.1。当比例 $\leq 1.0:1.2$ 时,PF<sub>5</sub>不足导致LiF残留,产品不溶物 $> 200\text{ppm}$ ;比例 $\geq 1.0:1.5$ 时,过量PF<sub>5</sub>增加游离酸和POF<sub>3</sub>副产物。最优摩尔比为1.0:1.35,此时主含量 $\geq 99.92\%$ ,游离酸 $\leq 85\text{ppm}$ 。

(2)原料粒径、纯度等级影响:采用D50分别为5 $\mu\text{m}$ 、15 $\mu\text{m}$ 、30 $\mu\text{m}$ 、50 $\mu\text{m}$ 的LiF原料,粒径越小比表面积越大,反应活性越高,但过细( $< 10\mu\text{m}$ )易团聚导致局部过浓。选择D50=15~25 $\mu\text{m}$ 为佳。LiF纯度由99.95%降至99.90%时,产品中Na、K杂质总量增加约3倍,故须采用 $\geq 99.99\%$ 的高纯原料。(3)原料预处理优化:LiF在150℃真空干燥6h去除表面吸附水分,水分由150ppm降至15ppm;无水HF经-5℃冷阱循环脱水2h后水分由25ppm降至8ppm。预处理后合成产品水分稳定在 $\leq 12\text{ppm}$ ,较未处理组降低约70%。

## 2.3 后处理工艺参数优化

(1)结晶工艺参数:考察降温速率0.2℃/min、0.5℃/min、1.0℃/min、2.0℃/min,终温分别为-20℃、-10℃、0℃、10℃。慢速降温(0.5℃/min)至-10℃所得晶体呈规则棱柱状,粒径分布集中(D50 $\approx 180\mu\text{m}$ ),母液夹带少;快速降温则晶粒细小且包裹杂质。确定降温速率0.3~0.6℃/min,结晶终温-10~-5℃。(2)真空干燥参数:设定干燥温度50℃、60℃、70℃、80℃,真空度 $\leq 100\text{Pa}$ ,时长4~12h。60℃干燥8h后产品水分由18ppm降至8ppm,游离酸由95ppm降至72ppm;超过70℃干燥时LiPF<sub>6</sub>开始明显分解(XRD检测到LiF和PF<sub>5</sub>逸出峰)。确定干燥温度60℃,时长8h,真空度 $\leq 50\text{Pa}$ <sup>[3]</sup>。

(3)产品熟成工艺:将干燥后产品在40℃、Ar保护下静置熟成12~24h,促进残余微晶重构与晶界杂质迁移。熟成18h后产品结晶度由92.3%提升至96.7%,不溶物由45ppm降至22ppm,游离酸进一步降至65ppm,熟成时间超过20h后提升幅度趋于平缓。

## 2.4 多参数耦合优化与最优工艺参数确定

(1)正交实验设计:选取反应温度(A)、压力(B)、时间(C)、LiF/PF<sub>5</sub>摩尔比(D)、降温速率(E)五个因素,各取四水平,采用L<sub>16</sub>(4<sup>5</sup>)正交表安排实验,以主含量和游离酸为评价指标,同时测定水分和

不溶物作为辅助指标。(2)显著性权重分析:通过极差分析和方差分析,各参数对主含量影响的显著性排序为:B(压力) $> D$ (摩尔比) $> A$ (温度) $> E$ (降温速率) $> C$ (时间);对游离酸影响的排序为:A(温度) $> D$ (摩尔比) $> B$ (压力) $> E$ (降温速率) $> C$ (时间)。压力和摩尔比是决定转化率和纯度的最关键因素,累计权重约占65%。(3)最优工艺参数体系确定:经耦合优化验证,确定最优合成工艺为——反应温度 $5\pm 2\text{℃}$ 、压力 $1.1\pm 0.05\text{MPa}$ 、时间4.0h、LiF/PF<sub>5</sub>摩尔比1.0:1.35;最优后处理工艺为——降温速率0.5℃/min至-8℃结晶、60℃真空干燥8h、40℃熟成18h。在此条件下连续三批次验证,产品主含量平均达99.95%(RSD=0.03%),游离酸 $\leq 62\text{ppm}$ ,水分 $\leq 8\text{ppm}$ ,不溶物 $\leq 20\text{ppm}$ ,金属离子总量 $\leq 18\text{ppm}$ ,满足锂电池电解液用高纯LiPF<sub>6</sub>指标要求。

## 3 六氟磷酸锂产品杂质溯源与纯度提升技术研究

### 3.1 产品主要杂质类型与生成机理分析

(1)无机杂质(氯化物、氟化物、金属离子)生成溯源:氯化物主要源于五氯化磷氟化置换不彻底,以Cl形式残存于晶格;氟化物杂质以未反应LiF为主;金属离子(Fe、Na、K、Ca)65%来自反应釜内壁腐蚀溶出,35%由原料LiF引入。ICP-OES溯源确认Fe、Cr主要源自哈氏合金釜体。(2)水分与游离酸杂质产生原因及影响机制:水分来自原料吸附水、系统密封不严及干燥不足。水分与LiPF<sub>6</sub>水解生成POF<sub>3</sub>和HF, HF为游离酸主体;水分每增加5ppm,游离酸相应升高15~20ppm,且HF催化持续分解,导致主含量下降。(3)不溶性杂质的生成路径与影响因素:不溶物主要为未溶LiF、水解产物LiF及设备磨粒。搅拌不足( $< 200\text{rpm}$ )或局部配比失调时,未溶物被快速结晶包裹夹带;降温速率过快亦加剧包裹,不溶物可升至150ppm以上。

### 3.2 针对性纯化除杂技术优化

(1)精馏脱除残留氟化氢与酸性杂质技术优化:采用两级精馏(一级0.3MPa/15℃,二级-0.05MPa),回流比由1:1提至2.5:1,理论板数增至20块,游离酸由125ppm降至72ppm,脱除率达68%。(2)超声洗涤与吸附耦合除杂工艺改进:粗品在无水HF中超声(40kHz, 150W, 20min)破碎晶内包裹体,再经改性氧化铝吸附柱(-5℃)循环脱除金属离子。处理后Fe降至5ppm, Na+K降至9ppm,不溶物由85ppm降至22ppm。(3)惰性气体保护体系优化抑制氧化水解杂质生成:Ar保护压力由0.02MPa提升至0.06MPa,系统全程O<sub>2</sub> $\leq 1\text{ppm}$ 、H<sub>2</sub>O $\leq 0.5\text{ppm}$ ,各单元密闭转移。产品水分由15ppm降

至7ppm, 水解副产物显著减少<sup>[4]</sup>。

### 3.3 纯度提升工艺验证与产品性能表征

(1) 优化工艺下产品纯度各项指标检测结果: 三批次验证产品主含量均值99.95%, 游离酸58ppm, 水分6.5ppm, 不溶物18ppm, 金属离子总量14ppm。(2) 优化前后产品杂质含量、纯度对比分析: 优化后主含量由99.88%提升至99.95%; 游离酸、水分、不溶物、金属总量分别下降57%、70%、81%、71%, 全部达到HG/T4066—2015一级品标准<sup>[5]</sup>。(3) 高纯六氟磷酸锂产品结构与稳定性表征: XRD无LiF杂峰, 结晶度97.2%; FTIR无POF<sub>3</sub>/HF吸收峰; DSC-TGA显示分解起始温度由112℃升至135℃, 热稳定性明显增强。

### 3.4 工艺稳定性与工业化适配性分析

(1) 最优工艺重复性与稳定性实验验证: 在最优条件下连续进行10批次重复实验, 主含量均值为99.95%, 极差 $\leq 0.04\%$ , RSD = 0.031%; 游离酸、水分波动范围均控制在允许偏差内, 证明工艺重复性优良、控制可靠。(2) 优化工艺的生产成本与能耗分析: 以每公斤产品计, 综合成本约235元, 较优化前原料消耗降低12%、能耗降低18%, 综合成本整体下降约9.6%, 经济效益显著。(3) 工业化生产应用的可行性与改进建议: 现行工艺可依托现有哈氏合金反应釜及精馏塔实现工程放大, 建议工业化实施时增加DCS自动串级控制系统, 反应釜

内壁喷涂耐蚀涂层以减少金属溶出, 配套连续结晶器替代间歇结晶以提升批次一致性, 并增设HF回收循环系统, 预计扩产后综合成本可再降低10%~15%。

### 结束语

本文完成了六氟磷酸锂全流程工艺参数优化与纯度提升研究, 明确了各核心参数的影响规律与杂质生成机制, 建立了成熟的纯化除杂技术体系。优化后的工艺有效提升产品纯度与热稳定性, 降低生产能耗与成本, 工艺重复性与工业化适配性良好。后续可通过搭建自动化控制系统、优化结晶与尾气回收设备, 进一步提升生产效率, 助力高纯六氟磷酸锂规模化、绿色化工业生产。

### 参考文献

- [1] 袁勇. 晶体六氟磷酸锂生产工艺技术应用分析[J]. 现代化工, 2023, 43(08): 189-192.
- [2] 王凯, 李鑫, 张程. 有机溶剂法制备六氟磷酸锂工艺优化与纯度控制[J]. 无机盐工业, 2024, 56(05): 76-81.
- [3] 刘阳, 陈林峰. 高压干法合成六氟磷酸锂参数优化及杂质去除机制[J]. 电池工业, 2022, 26(06): 321-325.
- [4] 赵文杰, 孙磊. 高纯六氟磷酸锂结晶纯化工艺优化研究[J]. 精细与专用化学品, 2025, 33(02): 45-50.
- [5] 李刚, 王博, 张磊. 六氟磷酸锂合成工艺优化及杂质控制研究[J]. 无机盐工业, 2022, 54(07): 89-93.