

锂离子电池电解液中六氟磷酸锂浓度的离子色谱测定法

李慧芳* 高俊奎 张绍丽
(天津力神电池股份有限公司 天津 300384)

摘 要 用离子色谱法测试锂离子电池电解液中的电解质(LiPF₆)浓度,通过一系列条件实验确定了最佳前处理方式:选择逆王水作为分解处理剂;其用量与电解液等体积;作用时间在 12 h 以上,结果表明, F⁻和 PO₄³⁻的回收率均达到 100% 以上,且根据 PO₄³⁻计算得到的 LiPF₆浓度相对误差为 1.2%,具有较高的定量准确度。
关键词 离子色谱法,电解液,六氟磷酸锂,逆王水
中图分类号: O657.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0518(2007)05-0602-03

锂离子电池电解液常采用六氟磷酸锂(LiPF₆)作为电解质,其浓度直接影响到电解液的导电性能^[1],因此,对电解液中电解质浓度进行检测是非常必要的。目前,有关锂离子电池电解液中锂盐浓度的测试方法报道甚少,常规测试方法为原子吸收法^[2-3],通过测定锂元素的含量计算 LiPF₆的浓度,其测试误差相对较高。本文采用逆王水对电解液进行预处理后,用离子色谱法^[4-5]对电解液中的 F⁻和 PO₄³⁻进行同时检测,2 组数据相互参考和校正,最终得到 LiPF₆的浓度。结果表明,该方法定量准确度高, LiPF₆浓度测试的相对误差为 1.2%。

美国 DIONEX ICS1500 型离子色谱仪,AG14 阴离子保护柱,AS14 阴离子分离柱,ULTRA II 阴离子自动再生抑制器,DS 可加热电导池。淋洗液采用 3.5 mmol/L Na₂CO₃和 1.0 mmol/L NaHCO₃混合溶液,淋洗液流速为 1.2 mL/min,柱温为 30℃,电导池温度为 30℃。

NaF、NaCl、NaBr、NaNO₃、KH₂PO₄、Na₂SO₄标准试剂及 Na₂CO₃和 NaHCO₃均为 Aldrich 产品,实验用水均为 18.2 MΩ·cm 的二次去离子水。

移取电解液 10 mL,加入定量不同处理剂,经过一定时间反应后,将混合溶液进行萃取分离,取水相溶液适当稀释后送离子色谱测定。

结果与讨论

F⁻、PO₄³⁻离子色谱测试的线性回归方程如表 1,线性范围为 1×10⁻⁶~2.0×10⁻⁴ g/mL,其相关系数数均在 0.999 以上。结果表明,2 种离子测试结果均具有良好的线性关系,且重现性良好。

表 1 阴离子测试的工作曲线及线性系数
Table 1 Linear equation and correlation coefficient for anions F⁻ and PO₄³⁻

Anion	Linear equation	Correlation coefficient(<i>r</i>)	Detection limit/(μg·L ⁻¹)	RSD/% (<i>n</i> =5)
F ⁻	$Y=0.0076X+0.86815$	0.99918	50	1.38
PO ₄ ³⁻	$Y=0.0416X+7.7628$	0.99995	120	0.91

Y: Peak area(μV); *X*: concentration(1×10⁻⁶ g/mL).

在用酸对样品进行处理的过程中有沉淀产生,离子色谱检测结果表明,沉淀的阴离子组成为 F⁻(如图 1)。另外,通过用扫描电子显微镜能谱测试沉淀的元素组成,结果如图 2。

由图 2 可知,沉淀中不含有除锂离子(能谱可检测元素范围为 Li 元素之后的所有元素)外的其它阳离子,因此确定所得沉淀成分为 LiF。据此推测六氟磷酸锂的分解反应^[6]如下:六氟磷酸锂首先在酸的作用下分解^[7]生成氟化锂沉淀和五氟化磷,如方程(1);然后五氟化磷与水进一步发生逐步的分级反应,如方程(2)、(3)和(4),因此可得总的分解反应方程式(5)。

2006-06-07 收稿, 2006-09-20 修回
通讯联系人: 李慧芳, 女, 硕士; E-mail: huifu5973@163.com; 研究方向: 电解液等原材料

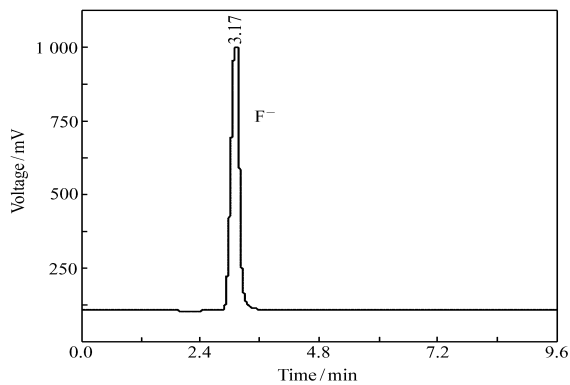


图 1 沉淀的阴离子组成
Fig 1 Anion components of the deposition

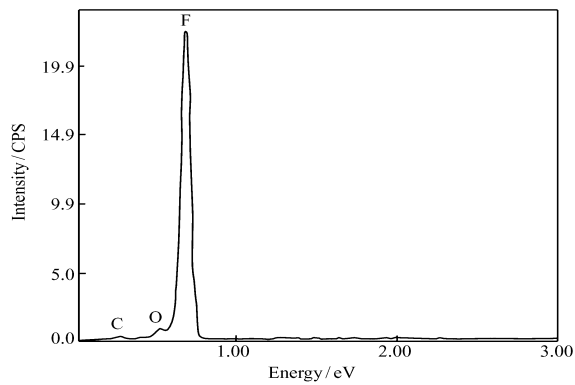
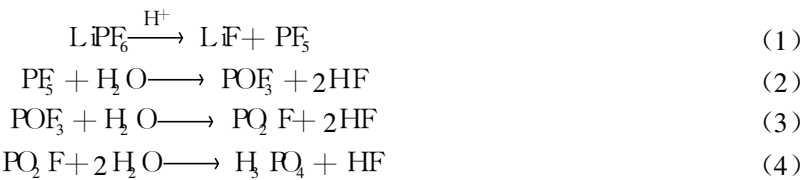


图 2 沉淀的元素组成
Fig 2 Elemental components of the deposition



总反应方程式为:



比较 5 种电解液分解剂,发现在相同的实验条件下,逆王水对电解液的处理效果最好(图 3),根据 F 和 PO_4^{3-} 计算的 LiPF_6 的回收率分别达到 106.2% 和 92.1%, 因此选用逆王水为处理剂。

当对于 10 mL 电解液,逆王水的用量达到 10 mL 后,电解液中的有机溶剂完全分解,因此测试前不需进行萃取分离操作,从而减少溶剂损失,降低实验误差,使六氟磷酸锂的回收率达到 100% 以上。

由于六氟磷酸锂的分解反应是分步进行的,如方程(1)~(4)所示,其完全分解需要一定的时间,

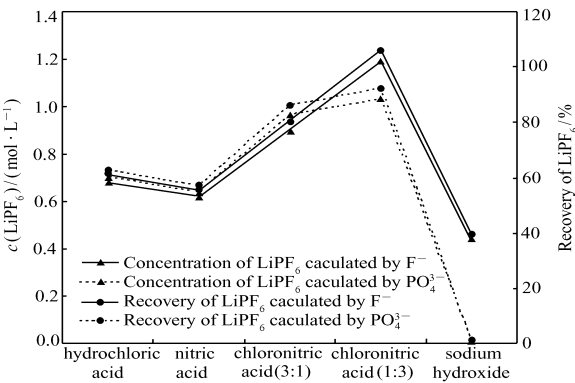


图 3 不同处理剂对 LiPF_6 回收率的影响
Fig 3 Effect of different reagents on the recovery of LiPF_6

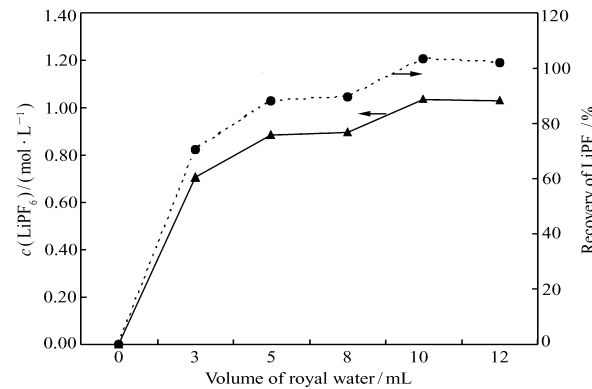


图 4 逆王水用量对 LiPF_6 回收率的影响
Fig 4 Effect of volume of chloronitric acid(1:3) on the recovery of LiPF_6

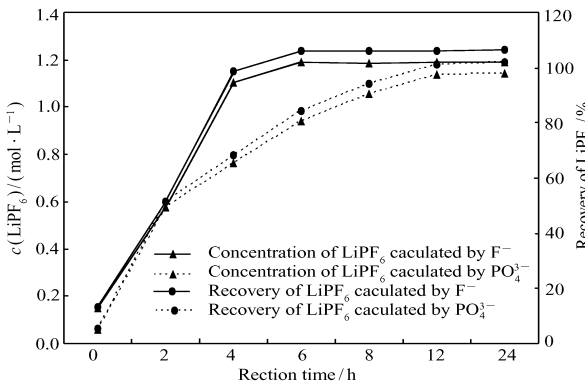


图 5 反应时间对 LiPF_6 回收率的影响
Fig 5 Effect of reaction time on the recovery of LiPF_6

如图 5 所示,随着反应时间的延长, LiPF_6 的回收率显著增大,且 F^- 比 PF_4^- 先达到浓度恒定值。说明 6 h 后 F^- 已经完全解离,达到最大浓度。而 PF_4^- 是由 PF_3 与水逐步反应生成的,因此反应速度较慢,所以经 12 h 浓度才达到恒定。

根据以上确定的方法对已知 LiPF_6 浓度的电解液进行测试,结果如表 2 所示。

表 2 样品测定的回收率和相对误差

Table 2 Recovery and relative error for the tested sample

Anions	Added(Found) /(mol· L ⁻¹)	LiPF_6 Recovery/%	Relative error/%
F^-	1.12(1.187)	106.0	6.0
PF_4^-	1.12(1.134)	101.2	1.2

比较 2 种离子的回收率,结果可知,根据 F^- 定量计算的结果误差较大(6.0%),而根据 PF_4^- 定量计算的相对误差为 1.2%,准确度更高。因此在定量计算中,以 PF_4^- 浓度作为定量计算的基准, F^- 浓度作为参考。

参 考 文 献

1 GUO Bing-Kun(郭炳焜), XU Hu(徐徽), WANG Xian-You(王先友), XIAO Li-Xin(肖立新). Lithium Ion Batteries (锂离子电池)[M]. Changsha(长沙): Central South University Press (中南大学出版社), 2002: 203

2 AI Yu-Ling(艾玉玲). CN 1 621 808A [P], 2005

3 XUE Guang-Rong(薛光荣). Chinese Batt Ind(电池工业)[J], 2000 (5): 223

4 DU Han-Gen(杜汉根), RUAN Xu-Xiu(阮秀秀), HU Zheng-Liang(胡正良). Phys Test Chem Anal Part B: Chem Anal (理化检验——化学分册)[J], 2001 (7): 313

5 Standard Test Method for the Determination of Chloride Nitrate and Sulfate in Atmospheric Wet Deposition by Chemically Suppressed Conductivity Method D5085-90 vol 11. 03 American Society for Testing and Materials West Conshohocken PA 2003

6 WU Yu-Ping(吴宇平), DAI Xiao-Bing(戴晓兵), MA Jun-Qi(马军旗), CHENG Yu-Jiang(程颖江). Lithium Ion Batteries— Application and Practice(锂离子电池——应用与实践). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2004: 228

7 Slop S, Kerr J, Kinoshita K. J Power Sources [J], 2003: 119—121: 330

Ion Chromatographic Determination of LiPF_6 in Electrolyte Solution for Lithium-Ion Batteries

LI Hui-Fang^{*}, GAO Jun-Kui, ZHANG Shao-Li
(Tianjin Lishen Battery Joint Stock Co. Ltd., Tianjin 300384)

Abstract Ion chromatography was applied to determine the concentration of LiPF_6 in the electrolyte solution for lithium-ion batteries. The optimal pretreatment parameters were confirmed through a series of experiments: chloronitric acid (1:3) was found to be the most effective decomposer for the electrolyte solution, when its volume was equal to that of the electrolyte solution. The preferred reaction time was not less than 12 hours. The recovery rates of F^- and PF_4^- were both higher than 100%, and the relative error for the concentration of LiPF_6 calculated from PF_4^- was 1.2%, showing a high quantitative accuracy.

Keywords ion chromatography; electrolyte; lithium hexafluorophosphate; chloronitric acid