◆磷氟产业耦合与高端材料创制◆

四氟硼酸锂制备新工艺研究

李　霞

（多氟多新材料股份有限公司，河南 焦作　454001）

［摘　要］总结国内四氟硼酸锂制备方法及优缺点，重点介绍多氟多新材料股份有限公司研究开发的四氟硼酸锂制备新工艺，包括制备原理、制备方法、工艺难点及关键点、工艺特点、主要设备、产品质量以及经济性。多氟多新材料股份有限公司以磷肥副产氟硅酸、氨水、硼酸、氢氧化锂为原料制备四氟硼酸锂，产物为气、液、固三相，容易分离；制得高价值四氟硼酸锂产品的同时副产高价值氟化锂，整体经济效益较好。在不考虑动力成本情况下，较采用三氟化硼、氟化锂以及无水氟化氢为原料的传统四氟硼酸锂制备工艺，成本降低130 604元/t。

［关键词］四氟硼酸锂；制备工艺；产品；经济性

［中图分类号］TQ124.3　　［文献标志码］A　　［文章编号］2097-4566（2025）12-0063-06

Study on new preparation process for lithium tetrafluoroborate

LI Xia

（*Do-Fluoride New Materials Co., Ltd., Jiaozuo* 454001, *China*）

Abstract: The preparation methods, their advantages and disadvantages of lithium tetrafluoroborate in domestic are summarized. It focuses on the lithium tetrafluoroborate preparation process developed by Do-Fluoride New Materials Co., Ltd., including preparation principles, methods, technical difficulties and key points, process characteristics, main equipment, product quality and economic performance. The new method produces lithium tetrafluoroborate with fluorosilicic acid (a by-product of phosphate fertilizer production), ammonia water, boric acid and lithium hydroxide as raw materials. The resulting product is a three-phase system of gas, liquid and solid, which can be separated conveniently. The process yields high-value lithium tetrafluoroborate while also produce valuable lithium fluoride as a by-product, resulting in favorable overall economic benefits. Excluding power costs, compared to traditional lithium tetrafluoroborate preparation methods using boron trifluoride, lithium fluoride and anhydrous hydrogen fluoride as raw materials, the cost of the new method is reduced by 130 604 RMB Yuan for per ton products.

Key words: lithium tetrafluoroborate; preparation process; product; economic

锂离子电池以其能量密度大、电压高、放电电压平稳、工作温度范围宽、低温性能好、存储寿命长、质量轻、体积小、无毒、无污染等优点，在笔记本电脑、移动电话等便携式电子设备上得到广泛的应用，已经成为标配电源。同时锂离子电池也被认定为电动汽车、混合电动汽车动力电源的最佳选择之一，已被广泛应用于电动汽车的动力电池试验和生产。电解质是锂离子电池不可或缺的主要原材料，也是锂离子电池安全和性能的保障。四氟硼酸锂，分子式$LiBF_4$，分子量93.74，主要作为电解质锂盐用于锂离子电池电解液。相较于$LiPF_6$的热稳定性较差、对水分和温度极其敏感、容易发生分解反应产生微量的LiF及PF_5影响电池性能，$LiBF_4$作为新型硼系锂盐，其在水分、温度敏感性及安全性能等方面都具有优势，这使其迎合了锂离子电池的需求，但由于$LiBF_4$的导电性较差，限制了其在电解质体系的应用。因此，$LiBF_4$主要作为$LiPF_6$基电解质体系添加剂，用于改善循环寿命，提高锂离子电池性能，同时作成膜添加剂。$LiBF_4$已广泛应用于当前的电解液中，添加$LiBF_4$之后可拓宽锂离子电池的工作温度范围，提高锂离子电池的高低温放电性能。

1　四氟硼酸锂制备工艺

1.1　气固法合成

该方法是将三氟化硼气体通入到氟化锂的悬浊

［收稿日期］2025-10-15

［作者简介］李　霞(1983-)，女，河北张家口人，高级工程师，从事氟化工研究工作。

液中直接合成四氟硼酸锂，氟化锂悬浊液通常为氟化锂固体溶解于良性有机溶剂或无水氟化氢中，所得四氟硼酸锂溶液再经浓缩结晶、分离、提纯等步骤得到成品四氟硼酸锂。

湖州昆仑动力电池材料有限公司公开发明专利《一种四氟硼酸锂的制备方法》（CN201910709348.0[1]），往反应装置中密闭加入乙酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯和碳酸甲乙酯中的至少一种有机溶剂，再投入高纯氟化锂，常温常压下启动搅拌，转速为 30 ~ 80 r/min，得氟化锂悬浊液，控制氟化锂质量分数为 5%。将三氟化硼气体缓慢通入氟化锂悬浊液中，反应 120 min。然后加入异腈化合物等除水剂将溶液中 $w(H_2O)$ 控制在 5×10^{-6} 以下，最后在氮气保护下加压过滤，除去溶液中过量的氟化锂或其他杂质，滤液升温浓缩，析出四氟硼酸锂。

中国海洋石油总公司、中海油天津化工研究设计院、中海油能源发展股份有限公司公开发明专利《一种四氟硼酸锂的制备方法》(CN201410495862.6)[2]，将 LiF 充分溶于 HF 中，氟化锂质量分数为 8%；然后通入气体硼烷，硼烷通入量按硼烷中硼元素与卤代锂盐锂元素的摩尔比为 1.1∶1.0，通入硼烷过程中可以通过压力表控制反应釜压力；然后缓慢通入氟气，充分反应，继续搅拌 3 ~ 4 h，通过温度表控制反应釜温度在 0 ℃，以防止 HF 气化；反应结束后，对其进行加热浓缩处理，浓缩至原体积的 50%，所蒸出 HF 通过冷凝方式进行回收，冷凝温度设定为 –25 ℃，并将回收 HF 重复使用；过滤后得到含有 HF 的四氟硼酸锂。氟气具有强氧化性，在压力条件下，先与硼烷反应生成三氟化硼，三氟化硼再与氟化锂反应，生成四氟硼酸锂。所得含 HF 的四氟硼酸锂用热氮气吹脱 HF 3 h，升温烘干得到四氟硼酸锂产品。

从以上方法可以看出，不论是以良性有机溶剂还是无水氟化氢作为溶剂体系，气固法合成过程简单，易于操作，但气固反应工艺本身对设备要求高，过程控制要求严格，一次产品纯度不高，需要反复提纯，在工业化生产上成本较高。

1.2 无溶剂法合成

以有机溶剂或是无水氟化氢作为溶剂体系进行四氟硼酸锂的合成，产品中残留的溶剂很难去除，会造成产品中不溶物或者酸度升高，从而降低产品纯度。研究者将研发方向转变为无溶剂法的合成，即氟化锂与三氟化硼直接反应，生成四氟硼酸锂。

西北核技术研究所的发明专利《一种含氟锂盐的气流式反应合成法》（CN1049407C[3]）中提到：通入 HF 气体与 LiF 固体反应生成 $LiHF_2$ 固体；在 160 ~ 250 ℃条件下减压除去 $LiHF_2$ 固体中的 HF，形成多孔的 LiF 固体；通入 BF_3 气体，使其在 80 ~ 100 ℃条件下与多孔的 LiF 固体多次反复反应生成 $LiBF_4$。

两种原料直接制备 $LiBF_4$ 的过程简单，不使用其他介质，易于操作，且采用多孔的 LiF 制备 $LiBF_4$，可提高产品收率。但该工艺对反应设备和过程控制都要求较高，且反应不均匀、合成收率低、对原料的要求也非常高，因此实现工业化较为困难。

1.3 离子转化法

该方法以四氟硼酸盐与卤代锂盐（如 LiF、LiCl 等）在低温下进行复分解反应生成 $LiBF_4$；通过控制摩尔比和浓度范围，结合蒸发结晶与真空干燥获得晶体；再用有机溶剂溶解并精密过滤去除杂质离子，提升纯度。

中国海洋石油总公司、中海油天津化工研究设计院、中海油能源发展股份有限公司联合申请发明专利 CN104030310B[4]，选用四氟硼酸盐 MBF_4（其中 M 为 Na、K、NH_4、Ag），或者四甲基四氟硼酸铵、四乙基四氟硼酸铵等四氟硼酸铵类有机物中的一种或几种，与原料卤代锂盐（如 LiF）及产物 MF、$LiBF_4$ 反应，根据溶解度的不同，利用离子交换方法来制备四氟硼酸锂；该反应温度在 0 ~ 15 ℃，过滤后滤液经加热浓缩、冷却得到 $LiBF_4$ 晶体，再用有机溶剂提纯得到最终产品四氟硼酸锂。

洛阳和梦科技有限公司的发明专利 CN106335907A[5]，将干燥定量的无水四氟硼酸盐和定量的无水氯化锂加入有机溶剂中溶解，配制成溶液；在搅拌反应器中加入定量催化剂，在规定温度下加热搅拌，使其充分反应；反应完成后过滤，分离固体副产物，得到四氟硼酸锂的有机溶液；分离有机溶剂，将四氟硼酸锂重结晶提纯、真空干燥后，得到高纯四氟硼酸锂晶体。

该方法显著简化了制备流程，避免使用高毒性 BF_3 气体，降低了安全风险，但该方法会使两种金属混合物难以分离，导致产品需反复提纯才能降低杂质金属含量，在生产上并不可行。

1.4 偏硼酸锂氟化法

偏硼酸锂因具有电导性能和热稳定性，被用作锂离子电池电解液的添加剂，同时在玻璃和陶瓷工业中也有重要应用，将其作为原料，直接进行氟

化，即可制得四氟硼酸锂。

湖北百杰瑞新材料股份有限公司申请的专利CN104528752A[6]，将二水合偏硼酸锂溶于纯水制成浆液，把浆液加入氢氟酸中反应制得四氟硼酸锂粗溶液，再加入少量硼酸，搅拌至反应完全后，过滤、蒸发浓缩、冷却结晶、离心分离制得四氟硼酸锂晶体。将四氟硼酸锂晶体溶于无水乙醇，然后进行一次干燥；再在100～120 ℃、–0.08～–0.10 MPa的真空环境下二次干燥，得到低水分四氟硼酸锂。

多氟多新材料股份有限公司申请的专利CN114702040A[7]，以偏硼酸锂为原料，与过量含F_2气体在50～180 ℃氟化反应200～600 min，反应结束后，在氮气保护下将反应产物溶于良性有机溶剂，滤除不溶物，滤液经喷雾干燥即得四氟硼酸锂。

使用偏硼酸锂通过氢氟酸或氟气进行氟化，工艺比较简单，产物纯度较高，但使用的氟化试剂均需过量，导致产品的成本升高。

1.5　混合分离提纯法

通过不同的原料与酸反应生成两种或多种含四氟硼酸锂的混合盐，利用各组分物理或化学性质的差异（如溶解度、沸点等），将目标盐分离出来，或除去杂质，得到纯净的单一盐。

1）双氟草酸硼酸锂与四氟硼酸锂混合盐。九江天赐高新材料有限公司的发明专利CN116041377A[8]，将三氟化硼导入由无水氢氟酸和溶解在其中的草酸锂组成的流变体系中反应，得到四氟硼酸锂和双氟草酸硼酸锂，采用有机溶剂溶解、冷却结晶和重结晶实现双氟草酸硼酸锂与四氟硼酸锂的分离和收集。

2）双草酸硼酸锂与四氟硼酸锂混合盐。江苏长园华盛新能源材料有限公司的发明专利CN109796482A[9]，在惰性气体中，溶解二氟草酸硼酸锂，形成溶液，在温度0～105 ℃、压力101～150 kPa下，在所述溶液中加入离子配位催化剂，形成包含双草酸硼酸锂和四氟硼酸锂的反应产物，通过分离纯化得到两种单盐。

3）二氟磷酸锂与四氟硼酸锂混合盐。上海康鹏科技有限公司、浙江华晶氟化学科技有限公司的发明专利CN107226463B[10]，将六氟磷酸锂、碳酸锂、三氟化硼在反应溶剂存在的条件下反应，获得二氟磷酸锂盐和四氟硼酸锂盐，经过分离纯化分别得到两种单盐。

对于混合成盐，除非有特殊的实用价值或独特的技术优势，否则生成混合锂盐再进行分离的路线，在成本上通常劣于直接、专一性地合成目标锂盐的路线。

1.6　其他方法

多氟多化工股份有限公司专利CN103236562A[11]，将碳酸锂或氢氧化锂配制成料浆，连续通入CO_2，生成$LiHCO_3$溶液，与无水氢氟酸进行混合，在常温下反应得LiF·3HF溶液；然后与硼酸溶液反应，得四氟硼酸锂溶液，进行浓缩、冷却结晶、过滤并干燥，得到四氟硼酸锂。

江西赣锋锂业集团股份有限公司专利CN119591118A[12]，取预设配比的醇锂溶于相应的醇溶剂，随后缓慢加入氟硼酸溶液，不断搅拌，得到四氟硼酸锂醇溶液，经过滤、蒸发浓缩、结晶得到四氟硼酸锂粗品，然后加入重结晶溶剂，制备得到高纯度无水四氟硼酸锂。

湖北省宏源药业科技股份有限公司专利CN119503823A[13]，将硼氢化锂溶解于有机溶剂中，得到硼氢化锂有机溶液；在保护气氛下，将硼氢化锂有机溶液和四氟化硅进行反应，反应结束后对得到的反应液进行降温结晶，晶浆经固液分离后，得到的固相再经过干燥处理，得到四氟硼酸锂。

以上方法硼源、锂源以及氟源与前述方法不同，部分原料被列为易制毒、易制爆产品，保存和使用条件都极为苛刻，因此，在生产上大规模应用较为困难。

2　四氟硼酸锂的新工艺制备方法

2.1　制备原理

多氟多新材料股份有限公司以磷肥副产氟硅酸为原料，和氨水反应制得白炭黑沉淀和氟化铵溶液的料浆，过滤除白炭黑，得到氟化铵溶液，再加热浓缩、分解得氟化氢铵溶液。涉及的化学反应有：

$$H_2SiF_6 + 6NH_3\cdot H_2O \longrightarrow 6NH_4F + SiO_2\downarrow + 4H_2O; \quad (1)$$

$$2NH_4F \longrightarrow NH_4HF_2 + NH_3\uparrow。 \quad (2)$$

以氟化氢铵水溶液与硼酸反应制得氟硼酸和氟化铵的混合溶液，再与氢氧化锂反应生成四氟硼酸锂、氟化锂和氨气，氟化锂溶解度较小沉淀析出，氨气在加热条件下挥发，过滤得四氟硼酸锂水溶液，对溶液蒸发使其结晶，再用乙醇重结晶、干燥得到高纯四氟硼酸锂，涉及的化学反应有：

$$4NH_4HF_2 + H_3BO_3 \longrightarrow HBF_4 + 4NH_4F + 3H_2O; \quad (3)$$

$$HBF_4 + LiOH \longrightarrow LiBF_4 + H_2O; \quad (4)$$

$$NH_4F + LiOH \longrightarrow LiF\downarrow + NH_3\uparrow + H_2O。 \quad (5)$$

2.2　制备方法

2.2.1　氟化氢铵的制备

以氟硅酸和氨水为原料，将两者快速反应制得白炭黑晶种（时间在20 s之内），反应终点pH在

6.5 ~ 7.5；以制好的白炭黑晶种为基础，将水、氟硅酸与氨水加入进行反应，反应终点 pH 控制在 8 ~ 9，制得白炭黑沉淀和氟化铵溶液的料浆；滤除白炭黑，得到氟化铵溶液，再加热浓缩、145 ~ 155 ℃分解得氟化氢铵溶液。

2.2.2 氟硼酸的制备

氟化氢铵溶液与硼酸以摩尔比为（4.1 ~ 4.5）∶1.0 进行反应，反应温度为 50 ~ 70 ℃，反应时间为 2 ~ 4 h，得到氟硼酸和氟化铵的混合溶液。

2.2.3 四氟硼酸锂的制备

将氢氧化锂加入氟硼酸和氟化铵的混合溶液中，氢氧化锂加入量为氟化氢铵物质的量的 1.35 ~ 1.50 倍，反应温度为 50 ~ 70 ℃，反应时间为 1 ~ 2 h，氨气挥发，氟化锂逐渐沉淀，进行热过滤。挥发的氨气收集后可回用于氟硅酸氨解过程。滤出的固体氟化锂用乙醇清洗、干燥得优质氟化锂，可外售。

2.2.4 四氟硼酸锂的提纯

四氟硼酸锂滤液，加热到 100 ~ 120 ℃使水完全蒸发，再继续加热 2 ~ 4 h，得到四氟硼酸锂粗品，将粗品溶于 0.5 ~ 3.0 倍体积的无水乙醇中，过滤除去少量不溶的氟化锂和氢氧化锂，得到四氟硼酸锂滤液；四氟硼酸锂滤液在 80 ~ 100 ℃蒸发，除去 80% ~ 95% 的乙醇，降温到 0 ~ 10 ℃，得到结晶，过滤后将所得结晶分别在 40 ~ 50 ℃以及 110 ~ 130 ℃干燥 3 ~ 8 h，得高纯四氟硼酸锂。

2.3 工艺难点及关键点

四氟硼酸锂制备工艺流程见图 1。

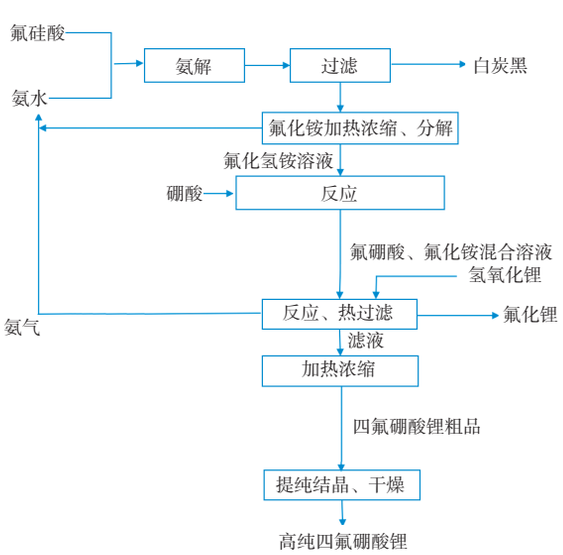


图 1 四氟硼酸锂制备工艺流程

Fig. 1 Production process of lithium tetrafluoroborate

四氟硼酸锂制备新工艺的难点和关键点主要涉及 4 个方面：（1）在氟化氢铵的制备过程中，氨解过程尤为重要，经过多次实验验证，氨解需分段进行，一开始需要以氨解量中 20% 的氨水与氟硅酸快速反应制得白炭黑晶种，时间在 20 s 之内，反应终点 pH 在 6.5 ~ 7.5，以制好的白炭黑晶种为基础，将剩余的氟硅酸与氨水加入进行反应，反应终点 pH 控制在 8 ~ 9，这样制得的白炭黑比表面积在 180 m^2/g 左右，粒度适中，易于与氟化铵溶液分离。（2）四氟硼酸锂溶液的合成。氟化氢铵溶液与硼酸溶液反应，再加入氢氧化锂反应制备四氟硼酸锂溶液时要严格控制反应配比，否则会造成锂或硼的收率过低，成本过高，实验验证表明，锂、硼、氟之间的最佳物质的量比为 1∶1∶4。（3）四氟硼酸锂溶液的精密过滤。主要是降低溶液中夹带的氟化锂固体粒子，避免夹带的固体粒子被生成的四氟硼酸锂包裹，造成四氟硼酸锂产品中不溶物过高，影响电池性能发挥。实验表明，经过精密过滤，粒径 1 μm 以上的固体颗粒的去除率大于 99.9%。（4）四氟硼酸锂软膏的干燥。四氟硼酸锂软膏在 200 ℃下干燥时易分解生成 LiF 和 BF_3，纯度降低，而且仍会有水分残留，导致酸度升高及其他杂质产生。经大量实验验证分析，使用无水乙醇进行重溶结晶，析出的四氟硼酸锂软膏应先在 40 ~ 50 ℃下干燥 3 h 左右，除去大部分有机溶剂及表面附着水，再升温至 130 ℃左右继续干燥 3 ~ 5 h，所得产品指标可满足锂离子电池要求。

2.4 工艺特点

该制备方法使用氟化氢铵与硼酸反应制得氟硼酸，反应进行比较充分，没有原料氟化氢铵剩余；反应体系接着与氢氧化锂反应，反应产物为气、液、固三相，容易分离；制得高价值四氟硼酸锂产品的同时副产高价值氟化锂，整体经济效益较好；所用原料氟化氢铵由磷肥副产的氟硅酸经氨解、浓缩、分解制备，成本进一步降低，而且氟硅酸氨解是酸与碱的反应，进行比较彻底，氟硅酸基本无浪费，四氟硼酸锂的收率≥94%。

2.5 主要设备

四氟硼酸锂制备新工艺主要包括氟硅酸氨解制氟化铵、氟化铵热解制氟化氢铵、四氟硼酸锂制备、四氟硼酸锂提纯 4 部分。

（1）氟硅酸氨解制氟化铵工序主要设备，包括料浆制备槽、氨解槽、板框过滤机、精密过滤机等，其设备材质为钢衬 PFA（可溶性聚四氟乙烯）或 PTFE（聚四氟乙烯）等。

（2）氟化铵热解制氟化氢铵工序主要设备，包括料浆储备槽、过滤机、热解炉等，其设备材质为钢衬PFA或PTFE或TFM（高性能改性聚四氟乙烯）等。

（3）四氟硼酸锂制备工序主要设备，主要包括合成槽、浓缩反应釜、冷却结晶槽、过滤机以及干燥机，其设备除浓缩反应釜为内衬石墨外，其余设备为钢衬PFA或PTFE。

（4）四氟硼酸锂提纯工序主要设备，包括溶解槽、浓缩反应釜、冷却结晶槽、过滤机以及干燥机，其设备除浓缩反应釜为内衬石墨外，其余设备为钢衬PFA或PTFE。

2.6　产品分析

2.6.1　粒度检测

对上述工艺所得的四氟硼酸锂产品进行粒度检测分析，产品粒度分布如图2所示。

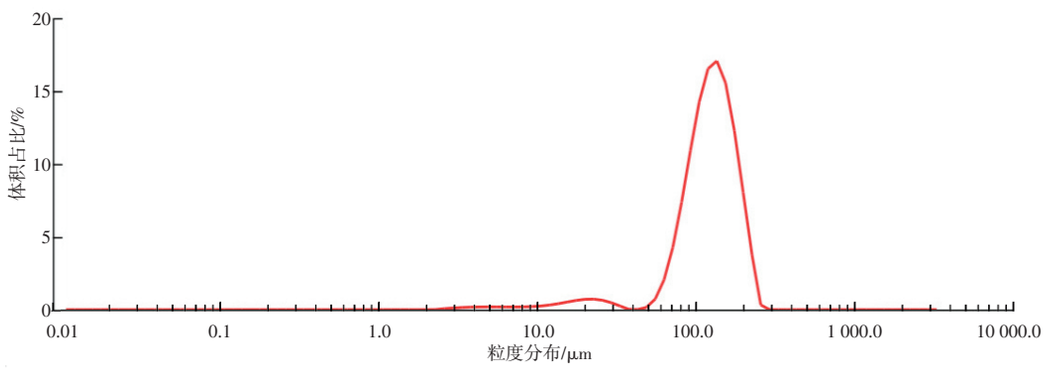


图2　四氟硼酸锂粒径分布

Fig. 2　Particle size distribution of lithium tetrafluoroborate

四氟硼酸锂产品粒度分布较好，d_{50}为123 μm，证明结晶工艺中釜温、浓度、搅拌转速、加料速率和停留时间均控制较好，从而可以得到目标粒度分布的晶体。

2.6.2　化学指标检测

对上述工艺所得的四氟硼酸锂产品进行检测分析，结果见表1。

从表1可以看出，本工艺方法将磷肥副产的氟硅酸转化成了产品附加值更高的四氟硼酸锂盐，所得四氟硼酸锂的主含量指标优于团标要求，而各项杂质含量均低于团标的要求，产品指标良好，且通过图2可以确认该方法得到的四氟硼酸锂粒径在100 μm左右，分散均匀，长期存放不易结块，性能优良，可满足锂离子电池制备要求。

表1　四氟硼酸锂的团体标准指标及本产品的检测指标对比

Table 1　Conformity assessment of lithium tetrafluoroborate product test results against group standard indicators

mg/kg

项目	纯度①	w(DMC不溶物)②	w(水)	w(游离酸)（以HF计）	w(氯化物)（以Cl^-计）	w(硫酸盐)（以SO_4^{2-}计）	w(K)	w(Na)
T/CIEP-0032—2023指标	≥99.8	≤1 000	≤200	≤200	≤5	≤10	≤5.0	≤5.0
本产品指标	99.9	800	80	20	3	6	≤1.0	3
项目	w(Ca)	w(Al)	w(Cu)	w(Fe)	w(Cr)	w(Zn)	w(Pb)	w(Ni)	w(Mn)
T/CIEP-0032—2023指标	≤5.0	≤5.0	≤5.0	≤5.0	≤5.0	≤5.0	≤5.0	≤5.0	≤5.0
本产品指标	≤1.0	≤1.0	≤1.0	≤1.0	≤1.0	≤1.0	≤1.0	≤1.0	≤1.0

注：①单位为%；②单位为g/kg。

2.7　经济性对比

不考虑动力成本，从原料成本进行分析，传统四氟硼酸锂制备多采用的原料为三氟化硼、氟化锂以及无水氟化氢，制备1 t四氟硼酸锂所需的原料成本计算为：消耗氟化氢0.45 t，单价8 773.08元/t（不含税价，下同），金额3 948元；消耗氟化锂0.43 t，单价99 940元/t，金额42 974元；消耗三氟化硼1.4 t，单价100 000元/t，金额140 000元；合计成本为186 922元。

以氟硅酸、氨水、硼酸、氢氧化锂为原料制备1 t四氟硼酸锂所需的原料成本计算为：消耗氟硅酸2.05 t，单价2 513元/t，金额5 152元；消耗氨水2.98 t，单价2 031元/t，金额6 052元；消耗硼酸0.66 t，单价7 308元/t，金额4 823元；消耗氢氧化

锂2.24 t，单价67 700元/t，金额151 648元；同时产出白炭黑0.85 t，单价1 674元/t，金额1 423元；产出氟化锂1.1 t，单价99 940元/t，金额109 934元；合计成本为56 318元。

经对比可以看出：两种工艺原料成本相差130 604元/t。

3 结论

目前，关于四氟硼酸锂盐的制备工艺开发、研究与实践均已取得比较明确的进展，新工艺的开发主要围绕提升生产效率与产能、提高产品质量和纯度、提升工艺安全性与经济性，同时要满足行业标准要求，尤其是探索新的氟源、硼源，替代氟化氢、三氟化硼等危险化学品的使用，从而大幅度降低安全风险。同时，新工艺的技术突破呈现连续化、安全化、高纯化的综合发展趋势，共同推动锂盐的产业化升级和应用可靠性提升，为满足未来高性能锂电池，尤其是高安全性和宽温域应用场景的需求，提供坚实的材料基础。多氟多新材料股份有限公司以磷肥副产氟硅酸、氨水、硼酸、氢氧化锂为原料，产物为气、液、固三相，容易分离；制得高价值四氟硼酸锂产品的同时副产高价值氟化锂，整体经济效益较好。在不考虑动力成本情况下，较采用三氟化硼、氟化锂以及无水氟化氢为原料的传统四氟硼酸锂制备工艺，成本降低130 604元/t。

[参考文献]

[1] 湖州昆仑动力电池材料有限公司.一种四氟硼酸锂的制备方法:CN201910709348.0[P].2019-09-24.

[2] 中国海洋石油总公司,中海油天津化工研究设计院,中海油能源发展股份有限公司.一种四氟硼酸锂的制备方法:CN201410495862.6[P].2015-11-25.

[3] 西北核技术研究所.一种含氟锂盐的气流式反应合成法:CN1049407C[P].2000-02-16.

[4] 中国海洋石油总公司,中海油天津化工研究设计院,中海油能源发展股份有限公司.一种四氟硼酸锂的制备方法:CN104030310B[P].2015-11-25.

[5] 洛阳和梦科技有限公司.四氟硼酸锂的催化合成方法:CN106335907A[P].2017-01-18.

[6] 湖北百杰瑞新材料股份有限公司.一种低水分四氟硼酸锂的制备方法:CN104528752A[P].2017-03-08.

[7] 多氟多新材料股份有限公司.一种高纯四氟硼酸锂的制备方法:CN114702040A[P].2023-06-27.

[8] 九江天赐高新材料有限公司.一种基于流变相反应联产四氟硼酸锂和双氟草酸硼酸锂的方法和锂盐:CN116041377A[P].2023-10-20.

[9] 江苏长园华盛新能源材料有限公司.双草酸硼酸锂和四氟硼酸锂的制备方法:CN109796482A[P].2019-05-24.

[10] 上海康鹏科技有限公司,浙江华晶氟化学科技有限公司.一种二氟磷酸锂盐和四氟硼酸锂盐的联合制备方法:CN107226463B[P].2019-09-03.

[11] 多氟多化工股份有限公司.一种四氟硼酸锂的制备方法:CN103236562A[P].2015-03-25.

[12] 江西赣锋锂业集团股份有限公司.一种四氟硼酸锂的制备方法:CN119591118A[P].2025-03-11.

[13] 湖北省宏源药业科技股份有限公司.一种四氟硼酸锂的制备方法:CN119503823A[P].2025-02-25.

(上接第50页)

QI Y C, JIANG H Y, ZHANG H, et al. Research progress on comprehensive utilization of collophanite with potassium [J]. Materials Research and Application, 2020,14(2):159-163.

[15] 吕莉,唐盛伟,罗洪波,等.磷钾伴生矿酸解提取磷钾的过程研究[J].矿产综合利用,2018(1):66-69,54.
LV L,TANG S W,LUO H B,et al. Extraction of Phosphorus and Potassium by acid from a complex Phosphoric Mineral[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources,2018(1):66-69,54.

[16] 中华人民共和国工业和信息化部.电池用磷酸二氢铵:HG/T 5742—2020[S].北京:化学工业出版社,2021.

[17] 罗西佳,肖仁贵,曹建新,等.介质对磷酸铁结晶影响研究[J].贵州大学学报(自然科学版),2011,28(6):48-51.
LUO X J,XIAO R G,CAO J X,et al. Study of Iron(Ⅲ) Phosphate Obtained from Different Media[J]. Journal of Guizhou University (Natural Sciences), 2011,28(6):48-51.

[18] 张斌,宋海燕,徐海波,单氟磷酸钠制备新工艺研究[J].无机盐工业,2005,37(10):42-43.
ZHANG B, SONG H Y, XU H B, et al. Study on New Technology of Preparation Sodium Monofluorophosphate[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2005,37(10):42-43.

[19] 刘蕾蕾,夏海建,冯魏良,等.氟硅酸钾在稀硫酸溶液中溶解度的测定与关联[J].无机盐工业,2019,51(8):17-19.
LIU L L, XIA H J, FENG W L, et al. Determination and Correlation of Solubility of Potassium Fluorosilicate in Dilute Sulfuric Acid Solution[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2019, 51(8):17-19.

[20] 王永宏.陈化澄清分离法对湿法磷酸含固量的控制[J].磷肥与复肥,2007,22(1):26-30.
WANG Y H. Taking control of the solid-containing content in WPA by separation of ageing and settling [J]. Phosphate & Compound Fertilizer,2007,22(1):26-30.

[21] 张欣瑞,王盈来.利用ICP-OES法测定磷酸铁锂中复杂金属杂质的方法实践[J].电池工业,2024,28(1):20-24.
ZHANG X R, WANG Y L. Practical Method for the Determination of Complex Metal Impurities in Lithium Iron Phosphate using ICP-OES Spectrometry [J]. Battery Industry, 2024,28(1):20-24.

[22] 王煦,钟本和,张允湘,等.湿法磷酸中的杂质对氨化料浆流变性的影响[J].四川大学学报(工程科学版),2000(1):100-102,106.
WANG X, ZHONG B H, ZHANG Y X, et al. The Effect of Impurities in the Phosphoric Acid on the Rheologyical Behavior of the Ammoniated Slurry [J]. Journal of Sichuan University (Engineering Science Edition),2000(1):100-102,106.