

# 赛孚瑞卡氏试剂在锂电行业中应用

---

赛孚瑞科技

2019年01月10日

## 目录

---

1

卡尔费休分析法原理

2

锂离子电池和电解液

3

卡尔费休试剂与样品测试的副反应

4

库仑法卡尔费休试剂在锂电行业的应用

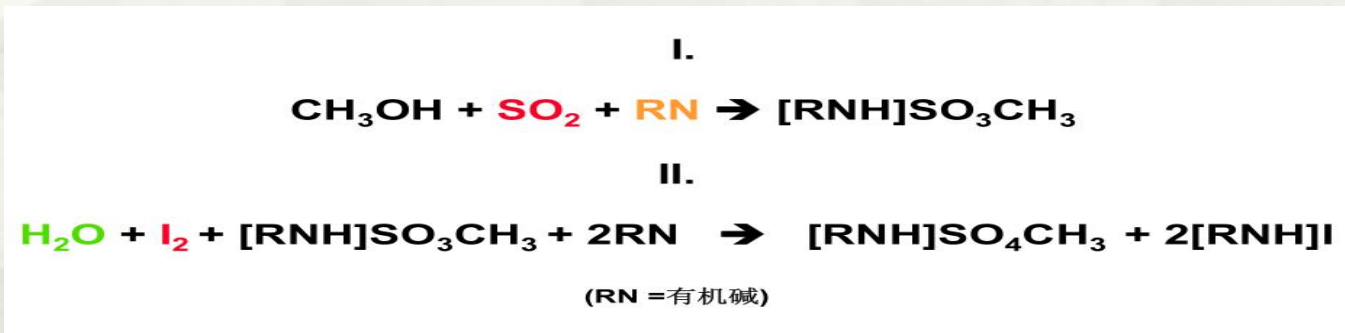
---

1

## 卡尔费休分析法原理

## 1.1 原理

费休法属碘量法，其基本原理是利用碘氧化二氧化硫时，需要一定量的水参加反应：

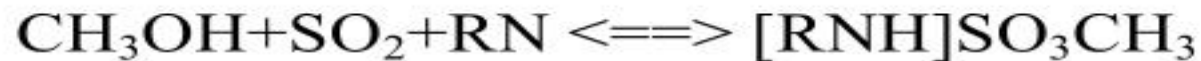


上述反应是可逆的。为了使反应向正方向移动并定量进行，须加入碱性物质。实验证明，吡啶是最适宜的试剂，同时吡啶还具有可与碘和二氧化硫结合以降低二者蒸气压的作用。因此，试剂必须加进甲醇或另一种含活泼OH基的溶剂，使硫酸酐吡啶转变成稳定的甲基硫酸氢吡啶。试剂的理论摩尔比为碘：二氧化硫：吡啶，甲醇=1：1：3：1。

# 卡尔费休法

## 卡尔费休滴定的先决条件

基于**Karl Fischer**的发现，在**1979**年，**Eugen Scholz**博士的领导下，他的小组发现了用以替代吡啶的更好的碱，并研究出了**KF**反应的两步反应机理。从此，我们确定了卡尔费休试剂中必要的化学成分及其作用，从而为今后的卡尔费休滴定在不同领域中的应用建立了试剂化学配方应该遵循的原则。



第一步反应中的[反应机理](#)

第二步反应中的[反应机理](#)



# 卡尔费休法

## 卡尔费休试剂的成分

卡尔费休试剂中的化学成分

醇    二氧化硫    碘    碱

醇在反应中是一个具有亲核攻击能力基团的物质。

最合适的醇就是甲醇，因为其反应活性最强，并能提供一个良好的质子活性体系。

碱在滴定过程中所起到的作用是中和反应中产生的酸性物质，保证体系在合适的pH范围中进行，它还要易与碘，二氧化硫结合。以降低二者蒸气压的作用。**Dr.Eugen Scholz**通过研究发现，吡啶并不是最合适的碱性物质。因为吡啶的碱性弱，因此在反应中不能把产生的酸性物质完全中和，这就造成了卡尔费休反应速率的缓慢。太强的碱性物质又会使体系的pH太高，产生副反应。

早期的卡尔费休试剂：甲醇，二氧化硫，碘，吡啶。

但随着发展，针对不同的应用，醇的种类也有所增加。而吡啶也被更好的碱性物质所取代。

# 卡尔费休法

- \* 样品溶解对得到整个水分含量非常的重要

- 水分的类型

- 附着水（表面）—附着在物体表面的水分，如：煤中的水分

- 截留水（内部）—内部的水分，如：粮食的内部水分

- 结晶水（化学键结合）—结合在化合物中的水分子，如：

- $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

- \* 测试截留水和结晶水，样品必须完全溶解，卡氏炉只能测试到附着水。

---

2

## 锂离子电池和电解液





# 锂离子电池的构成

- \* 正极：充电时释放锂离子，氧化性提高。
- \* 负极：充电时存储锂离子，还原性提高。
- \* 隔膜：让正极与负极隔开，不要造成短路。
- \* 电解液：锂离子从正极跑到负极，相当于游泳池的水，人体的血液。

# 锂离子电池组成及水分检测方案

材料	分类	物质形态	水分要求	检测方法与仪器
正极	有磷酸铁锂、锰酸锂、钴酸锂、镍钴锰三元等	固体	< 200ppm	卡氏炉+库仑法水分仪
负极	有天然石墨、人造石墨、Si/C 掺杂、钛酸锂	固体	< 200ppm	卡氏炉+库仑法水分仪
隔膜	高分子薄膜，一般是用PE(聚乙烯),PP(聚丙烯)来制备，分为单层PE、PP膜，3层PP、PE膜，	固体	< 200ppm	卡氏炉+库仑法水分仪
电解液	一般配合正负极材料开发不同的配方。由锂盐、碳酸酯溶剂、添加剂组成。	液体	< 20ppm	库仑法水分仪
N-甲基吡咯烷酮	N-甲基吡咯烷酮NMP用来溶解正极粘结剂PVDF	液体	< 200ppm	库仑法水分仪

# 电解液的构成

- \* 锂盐：六氟磷酸锂（LiPF<sub>6</sub>）、四氟硼酸锂LiBF<sub>4</sub>、双草酸硼酸锂LiBOB、二氟草酸硼酸锂 LiODFB、双（三氟甲基磺酰）亚胺锂LiTFSi、双氟磺酰亚胺锂LiFSi 等
- \* 溶剂：分为碳酸酯类和羧酸酯；碳酸二甲酯DMC、碳酸甲乙酯EMC、碳酸二乙酯DEC、碳酸乙烯酯EC、碳酸丙烯酯PC、乙酸乙酯EA等
- \* 添加剂：碳酸亚乙烯酯VC、氟代碳酸乙烯酯FEC、三（三甲基硅基硼酸锂TMSB、腈类、含S类、酸酐类）



3

### 卡尔费休试剂与样品测试的副反应

# 醛和酮

## 3.1 醛和酮

- \* 醛是在其羰基碳原子上结合着两个氢原子或一个氢原子和一个烃基的化合物，通式为 $RCHO$ 。 比如：甲醛
- \* 酮是在其羰基碳原子上结合着两个烃基的化合物。通式为 $RCOR$ 。R可以是各种饱和的或不饱和的，脂肪族的、脂环的、芳香族的或杂环的各种基团。比如：丙酮

# 醛和酮

- \* 这两类化合物会和KF试剂中的甲醇形成缩醛和缩酮，并产生水。
- \* **醛**:  $\text{RHC=O} + 2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{Acetal}; \text{RHC}(\text{OCH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$
- \* **酮**:  $\text{R}_2\text{C=O} + 2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{Ketal}; \text{R}_2\text{C}(\text{OCH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$
- \* 醛酮的碳链越长反应活性越低，乙醛和丙酮的反应最快，但甲醛和三氯乙醛是个例外，可以直接测定。
- \* 电解液中常用的碳酸亚乙烯酯（VC）和氟代碳酸乙烯酯（FEC）、N-甲基吡咯烷酮（NMP）都存在类似问题。
- \* **解决办法**:
  - 一是用C16可以检测纯的FEC和NMP；也可以测含6%VC的电解液（一般电解液中添加VC的含量极少超过4%）。
  - 二是用C10可以检测纯的VC、FEC和NMP。（代替霍尼韦尔34820 醛酮试剂）



# 醛和酮

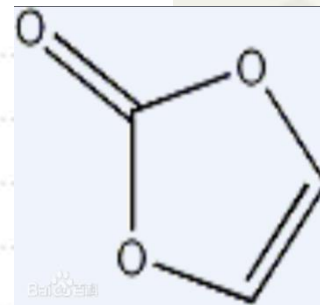
## VC

### 碳酸亚乙烯酯

 编辑

碳酸亚乙烯酯（Vinylene Carbonate），又称1,3-二氧杂环戊烯-2-酮，乙烯碳酸酯。无色透明液体。用作一种锂离子电池新型有机成膜添加剂与过充电保护添加剂，还可作为制备聚碳酸亚乙烯酯的单体。 [1]

中文名	碳酸亚乙烯酯 [1]	CAS登录号	872-36-6 [1]
英文名	Vinylene Carbonate [1]	EINECS登录号	212-825-5 [1]
别称	1,3-二氧杂环戊烯-2-酮，乙烯碳酸酯 [1]	熔点	22 °C [1]
化学式	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [1]	沸点	162 °C（常压） [1]
分子量	86.05 [1]	外观	无色透明液体 [1]



解决办法：纯的VC可以用赛孚瑞C10检测。  
添加了VC的电解液可以用C16检测。

# 醛和酮

## FEC

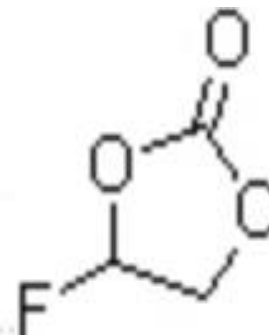
氟代碳酸乙烯酯是一种化学物质，主要的锂离子电池电解液添加剂，形成SEI膜的性能更好，形成紧密结构层但又不增加阻抗，能阻止电解液进一步分解，提高电解液的低温性能。

中文名

氟代碳酸乙烯酯

中文别名

4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮



解决办法：纯的FEC或添加了FEC的电解液都可以用赛孚瑞C16解决

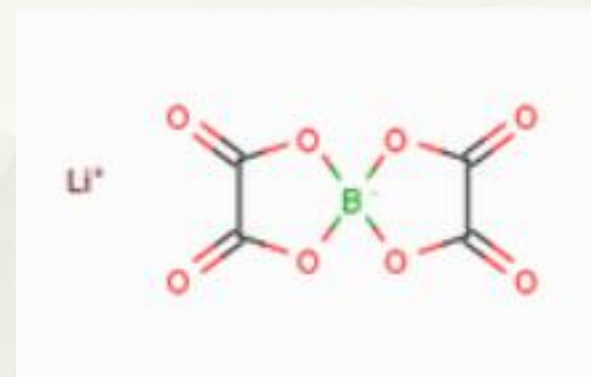
# 含硼化合物

## 3.2 含硼化合物

- \* 硼是周期表第三主族唯一的非金属元素，B原子的价电子结构是 $2s^2 2p^1$ ，它能提供成键的电子是 $2s^2 2p$ ，还有一个空轨道。B原子具有缺电子性。
- \* 硼酸和甲醇发生酯化反应产生水和硼酸三甲酯。随着醇的碳链加长，酯化反应速率降低。
- \* 
$$\text{H}_3\text{BO}_3 + 3 \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{B}(\text{OCH}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$$
- \* 双草酸硼酸锂（LIBOB）、三（三甲硅基）硅基硼酸酯（TMSB）、二氟草酸硼酸锂（LIODFB）、四氟硼酸锂（LiBF<sub>4</sub>）都会发生类似反应。
- \* 含LIBOB和TMSB的电解液必需用C10检测。含LIODFB、LiBF<sub>4</sub>的电解液可以用C16检测。

# 含硼化合物

- \* 中文名称：[双草酸硼酸锂\(LiBOB\)](#)
- \* CAS号：244761-29-3
- \* 分子式： $C_4BLiO_8$
- \* 分子量：193.79

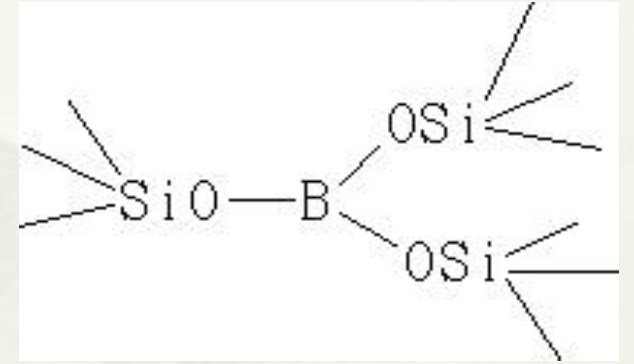


LiBOB无毒，热稳定性好，极易吸水。LiBOB暴露在潮湿的空气中，会快速吸水并形成不溶的单水化合物，继续吸湿的话会产生进一步缓慢分解成草酸氢锂和草酸硼酸酯）。

由于LiBOB中易形成单水化合物，所以LiBOB的水分用卡氏炉检测，只能检测到表面水，

# 含硼化合物

- \* 中文名称：三(三甲基硅烷)硼酸酯 TMSB
- \* 英文名称：Tris(trimethylsilyl) borate
- \* CAS号：4325-85-3
- \* 分子式： $C_9H_{27}B_3O_3Si_3$





4

## 库仑法卡尔费休试剂在锂电行业的应用



# 卡尔费休试剂替代方案

序号	类型	试剂型号	主要成分	主要应用	有副反应的样品
1	常规 有无隔膜通用	赛孚瑞C02、C08	甲醇、三氯甲烷	有机溶剂---碳酸酯、羟酸酯、烷烃等常规样品	所有醛酮和含硼化合物,如:VC\FEC\BOB\NMP\TMSB
2	常规 隔膜专用	赛孚瑞C16	甲醇、胍盐	有机溶剂、添加剂、电解液(含LIBOB和TMSB除外)、FEC、NMP	纯的VC;含LIBOB和TMSB的电解液。
3	醛酮	348**	乙二醇甲醚、三氯甲烷	有机溶剂、添加剂、电解液、VC、NMP、FEC	含LIBOB和TMSB的电解液。
4	醛酮及含硼化合物	赛孚瑞C10	有机胺	有机溶剂、添加剂、电解液VC、NMP、含LIBOB和TMSB的电解液	暂未发现

# 试剂特点

## \* C02和C08

优点：有无隔膜可通用、价格便宜、稳定快。

缺点：相对C16，检测含VC、FEC、LIODFB、LIBF4的电解液时存在副反应。

## \* C16

优点：有隔膜电极专用、不含三氯甲烷等易制毒品、应用范围宽、测电解液不易浑浊。

缺点：无隔膜电极不可用。

## \* C10

优点：有无隔膜通用，试剂不含羟基，可以检测与甲醇起副反应的样品，如醛酮、含硼化合物。

缺点：粘度较大，搅拌要开大；稳定时间较常规试剂长。测电解液多了易浑浊。



**THANKS!**

---

2019.1