

ICS 31.030

CCS L90

# 团体标准

T/CI 291-2024

## 含温敏性特殊添加剂的六氟磷酸 锂电解液

Lithium hexafluorophosphate electrolyte containing temperature-sensitive special additives

2024-01-29 发布

2024-01-29 实施

中国国际科技促进会 发布

## 目 次

前 言 .....	II
含温敏性特殊添加剂的六氟磷酸锂电解液 .....	1
1 范围 .....	1
2 规范性引用文件 .....	1
3 术语和定义 .....	2
4 要求 .....	2
5 试验方法 .....	2
6 检验规则 .....	8
7 标志、标签 .....	9
8 包装、运输和贮存 .....	9

## 前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国国际科技促进会标准化工作委员会提出。

本文件由中国国际科技促进会归口。

本文件起草单位：湖南法恩莱特新能源科技有限公司、香河昆仑新能源材料股份有限公司、深圳新宙邦科技股份有限公司、胜华新能源科技（东营）有限公司、新乡华锐锂电新能源股份有限公司、西安工业大学、河北圣泰材料股份有限公司、新亚杉杉新材料科技（衢州）有限公司、贵州航盛锂电能科技有限公司、国科联盟（北京）国际信息科学研究院。

本文件主要起草人：邵俊华、张利娟、李新丽、钱韞娴、郭建军、吕红昌、潘洪革、田丽霞、朱学全、宋飞、王亚洲、施艳霞、司雅楠、孙春胜、刘中波、王凤竹、程树国、彭鹏鹏、汪海滨、侯建波、贾海琴、傅朝书。

# 含温敏性特殊添加剂的六氟磷酸锂电解液

警告：本试验方法中试样和使用的部分试剂具有毒性或腐蚀性，应在通风橱中小心谨慎操作！如溅到眼睛或皮肤上应立即用水冲洗15min以上，并立即治疗。使用易燃品时，严禁使用明火加热。

## 1 范围

本文件规定了含温敏性特殊添加剂的六氟磷酸锂电解液的要求、试验方法、检验规则、标志、标签、包装、运输和贮存。

本文件适用于含温敏性特殊添加剂的六氟磷酸锂电解液。

## 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件的必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 150.1 压力容器：第1部分：通用要求

GB/T 150.2 压力容器：第2部分：材料

GB/T 150.3 压力容器：第3部分：设计

GH/T 150.4 压力容器：第4部分：制造、检验和验收

GB 190 危险货物包装标志

GB/T 191 包装储运图示标志

GB/T 605 化学试剂 色度测定通用方法

GB/T 6678 化工产品采样总则

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 19282 六氟磷酸锂产品分析方法

HG/T 3696.1 无机化工产品化学分析用标准溶液、制剂及制品的制备第1部分：标准滴定溶液的制备

HG/T 3696.2 无机化工产品化学分析用标准溶液、制剂及制品的制备第2部分：杂质标准溶液的制备

HG/T 3696.3 无机化工产品化学分析用标准溶液、制剂及制品的制备第3部分：制剂及制品的制备

HG/T 4067 六氟磷酸锂电解液

SJ/T 11723 锂离子电池用电解液

### 3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

### 4 要求

4.1 外观：透明液体。

4.2 含温敏性特殊添加剂的六氟磷酸锂电解液按标准规定的试验方法检测，应符合表 1 的技术要求。

表 1 含温敏性特殊添加剂的六氟磷酸锂电解液技术要求

项目	单位	标准
禁用物质	/	符合 RoHS2.0
水分	ppm	≤20
游离酸 (HF)	ppm	≤200
密度	g/cm <sup>3</sup> (25℃)	a±0.01
电导率	mS/cm (25℃)	b±0.5
色度	Hazen	c
硫酸盐 (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	ppm	≤5
氯离子 (Cl <sup>-</sup> )	ppm	≤1
铝 (Al)	ppm	≤1
铁 (Fe)	ppm	≤1
钾 (K)	ppm	≤1
钠 (Na)	ppm	≤2
钙 (Ca)	ppm	≤1
镉 (Cd)	ppm	≤1
铬 (Cr)	ppm	≤1
铜 (Cu)	ppm	≤1
汞 (Hg)	ppm	≤1
镁 (Mg)	ppm	≤1
镍 (Ni)	ppm	≤1
铅 (Pb)	ppm	≤1
砷 (As)	ppm	≤1

a、b、c 可由供需双方协商决定。

注：部分参数引用行标 HG/T4067 六氟磷酸锂电解液编制。

### 5 试验方法

#### 5.1 一般规定

本文件所用试剂和水，在没有注明其他要求时，均指分析纯试剂和 GB/T 6682 规定的三级水。试验中所需标准滴定溶液、杂质标准溶液、制剂及制品，在没有注明其他要求时，均按 HGI/T 3696.1、HG/T 3696.2、HG/T 3696.3 的规定制备。

## 5.2 外观检验

在通风橱内，用目视法判定外观。取 30 mL 样品装入 50 mL 比色管中，在日光或日光灯照射下目测，观察样品有无沉淀、悬浮物或分层。

## 5.3 硫酸盐含量的测定

### 5.3.1 方法提要

在盐酸介质中，钡离子与硫酸根离子生成难溶的硫酸钡，采取目视法判定试样溶液与标准比对溶液的浊度获得测定结果。

### 5.3.2 试剂和仪器

5.3.2.1 硫酸根离子标准溶液：0.01mg/mL。

5.3.2.2 盐酸溶液：4mol/L。

5.3.2.3 氯化钡溶液：25%（质量百分比）。

5.3.2.4 无水乙醇。

5.3.2.5 50 mL 比色管、分析天平。

### 5.3.3 分析步骤

5.3.3.1 标准管：移取2mL硫酸根离子标准溶液于比色管，加20 mL乙醇，10 mL水，5mL盐酸，0.5mL氯化钡，用乙醇定容至50 mL，摇匀静置20min后为标准管。

5.3.3.2 样品管：称取5g(±0.01g)电解液样品于比色管，加20 mL乙醇，10 mL水，5mL盐酸，0.5mL氯化钡，用乙醇定容至50 mL，摇匀静置20min后，与同时制备的标准比对溶液进行目视比浊。

5.3.3.3 判定：试样溶液所呈浊度不应大于硫酸盐标准溶液的标准比对溶液，平行测试两次。

## 5.4 氯化物含量的测定

### 5.4.1 方法提要

试样溶解后，在硝酸介质中加入硝酸银，与氯离子生成白色的氯化银悬浊液，与标准液进行比浊。

### 5.4.2 试剂和仪器

5.4.2.1 氯离子标准溶液：0.001mg/L。

5.4.2.2 硝酸：4mol/L。

5.4.2.3 硝酸银：2%(质量百分比)。

5.4.2.4 乙醇：98%(质量百分比)。

5.4.2.5 比色管：50 mL，分析天平。

### 5.4.3 分析步骤

5.4.3.1 标准管：移取 0.1mL 的氯离子标准溶液于比色管，加 20 mL 乙醇，10 mL 水，5mL 硝酸，1m 硝酸银，用乙醇定容至 50 mL，摇匀，放置 10min 后为标准管。

5.4.3.2 样品管的制备：移取 1g(±0.01g)电解液样品于比色管，加 20 mL 乙醇，10 mL 水，5mL 硝酸，1m 硝酸银，用乙醇定容至 50 mL，摇匀，放置 10min 后。用目视比浊法测定，所呈浊度与标准比浊溶

液进行比较。

5.4.3.3 判定：试样溶液所呈浊度不应大于氯化物标准溶液的标准比浊溶液，平行测试两次。

## 5.5 氯化物含量的测定二（仲裁法）

### 5.5.1 仪器设备

5.5.1.1 所需仪器设备如下：

- a) 电位滴定仪，灵敏度为 0.1mV；
- b) 银离子选择性电极；
- c) 电子天平：最小分度值为 1mg。

### 5.5.1.2 试剂

- a) 硝酸银标准滴定溶液（浓度为 0.005mol/L）；
- b) 异丙醇（色谱纯）；
- c) 硝酸（1：3/硝酸：水的体积比）。

### 5.5.2 测试步骤

5.5.2.1 电位滴定仪进行自动校正。

5.5.2.2 称取  $60\text{g}\pm 0.5\text{g}$  样品（准确读数至 0.001g），样品装入烧杯中并依次加入 20 mL 异丙醇、2mL 稀硝酸。

5.5.2.3 将电极浸没在待测溶液中，充分搅拌待测溶液。

5.5.2.4 将硝酸银标准滴定溶液的浓度值输入电位滴定仪后开始滴定，到达滴定终点，记录消耗的硝酸银标准滴定溶液的体积。

5.5.2.5 每次检测做两个平行试验，平行试验测定值的绝对差值应 $\leq 0.5\text{mg/kg}$ 。

### 5.5.3 结果处理

氯离子（Cl<sup>-</sup>）的含量按照公式（1）进行计算：

$$C_{\text{Cl}^-} = [(C \times V \times M_{\text{Cl}^-}) / m] \times 1000 \quad (1)$$

式中：C<sub>Cl<sup>-</sup></sub>——氯离子（Cl<sup>-</sup>）的含量，mg/kg；

C——硝酸银标准滴定溶液的浓度，mol/L；

V——滴定消耗的硝酸银标准滴定溶液的体积，mL；

m——样品质量，g；

M<sub>Cl<sup>-</sup></sub>——氯离子（Cl<sup>-</sup>）的摩尔质量，35.5g/mol。

取两个平行试验测定值的算术平均值作为检测结果。

## 5.6 阳离子含量的测定

### 5.6.1 方法提要

在具有耐氟化物腐蚀进样系统的电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)上采用工作曲线法测定试样中的各阳离子含量。

## 5.6.2 试剂

5.6.2.1 一级去离子水，分析纯硝酸。

5.6.2.2 混合标准溶液：1mL 溶液含阳离子 Al、As、Cd、Cr、Cu、Hg、K、Mg、Ni、Pb、Zn 各 0.01mg，含阳离子 Ca、Fe、Na 各 0.10mg。

移取按 HG/T3696.2 配制的阳离子 Al、As、Cd、Cr、Cu、Hg、K、Mg、Ni、Pb、Zn 标准储备溶液 1mL，阳离子 Ca、Fe、Na 标准储备溶液各 10 mL，置于同一 100 mL 容量瓶中，用超纯水稀释至刻度，摇匀。或用符合国家标准试样的标准储备溶液（1000ug/mL）准确稀释。此溶液现用现配。

## 5.6.3 仪器、设备

5.6.3.1 电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-OES）：配有耐氟化物腐蚀的进样系统。

5.6.3.2 容量瓶：聚乙烯或其他耐腐材质，容积为 100 mL。每次使用前用硝酸溶液（10%）浸泡并洗净。

5.6.3.3 移液枪及枪头：100uL-1000uL。

5.6.3.4 电子天平：精确至 0.002g。

5.6.3.4 加热板：可加热至 175℃。

5.6.3.5 聚四氟乙烯烧杯：100 mL。

## 5.6.4 分析步骤

### 5.6.4.1 试样溶液的制备

在手套箱中称取 1g 试样，精确至 0.002g。从手套箱中取出，置于 100 mL 聚四氟乙烯烧杯中，加入硝酸 1mL，加热至 175℃将样品烘至 1mL 左右，分三次均匀加入 1mL 硝酸，烘至 1mL 左右，取下，冷却至室温。将溶液移至 100 mL 塑料容量瓶中，用去离子水冲洗聚四氟乙烯烧杯 3 次以上，洗液并入容量瓶，并定容。

### 5.6.4.2 工作曲线溶液的制备

准确移取 0.00 mL、0.10 mL、0.30 mL、0.60 mL、1.00 mL 混合标准溶液，分别置于 100 mL（V）容量瓶中，用超纯水稀释至刻度，摇匀。

按电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)操作规程打开仪器，待仪器处于稳定状态后，以超纯水为空白对工作曲线溶液进行测定，以被测各阳离子的质量浓度为横坐标、对应的响应值为纵坐标绘制工作曲线。

### 5.6.4.3 测定

在仪器软件中输入样品量与超纯水稀释后总量。利用检测设备的工作站软件进行自动取值计算结果，平行测试两次。

## 5.7 色度

### 5.7.1 比色仪法（仲裁法）

#### 5.7.1.1 设备

自动比色仪：测定波长范围 420nm-720nm，步进 10nm。

#### 5.7.1.2 分析步骤

将样品导入光程为 50mm 的比色皿中，倒入体积为比色皿容积的约 2/3 处，用镜头纸将比色皿外擦净，将比色皿放入比色仪中，盖上机盖后进行测定，读取测定出的铂-钴数据。

#### 5.7.2 铂-钴标准溶液比色法

##### 5.7.2.1 方法提要

按一定的比例将氯铂酸钾、氯化钴和盐酸配成水溶液（铂-钴标准溶液），所得溶液的色调与待测样品的色调在多数情况下是相近的。用目视法比较样品与铂-钴标准溶液，可得出样品的色度。

##### 5.7.2.2 试剂和溶液

铂-钴标准溶液：50 黑曾。

移取 10 mL 按照 GB/T605 配制的 500 黑曾单位铂-钴标准溶液，置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。该溶液现用现配。

##### 5.7.2.3 仪器、设备

比色管：50 mL。

所选用的比色管玻璃颜色及刻线高度基本相同。

##### 5.7.2.4 分析步骤

将试样注入比色管中，在标准光源箱中沿比色管轴线方向用目测法与 50 黑曾的铂-钴标准溶液比较。试样颜色不应深于铂-钴标准溶液，平行测试两次。

#### 5.8 密度的测定

##### 5.8.1 附温比重瓶（仲裁法）

###### 5.8.1.1 方法提要

采用附温比重瓶，在 25℃ 测定电解液的密度。

###### 5.8.1.2 仪器

附温比重瓶（25℃）。

###### 5.8.1.3 分析步骤

设定仪器测定温度为 25℃，将试样注入仪器的测定池，进行测定并读取数据。

##### 5.8.2 密度计法

###### 5.8.2.1 方法提要

采用密度计，在 25℃ 测定电解液的密度。

###### 5.8.2.2 仪器

###### 5.8.2.2.1 密度计

###### 5.8.2.2.2 恒温水浴：能控制温度为 25℃±0.5℃。

###### 5.8.2.2.3 分析步骤

将约 100 mL 试样放入干燥、洁净的具塞量筒中，密闭，置于 25℃±0.5℃ 的恒温水浴中，恒温 30min

后，打开量筒塞，缓缓插入清洁、干燥的密度计，使其自然下沉，不能与筒壁或筒底接触，保持密度计悬浮状态并且静止、无气泡冒出时，读取密度计与弯液面相切处的刻度，即为被测试样的 25℃ 密度 ( $\rho$ )，每次检测做两个平行试验。

## 5.9 电导率的测定

### 5.9.1 方法提要

含温敏性特殊添加剂的六氟磷酸锂电解液具有一定的导电性，其电导与溶剂、溶质配比有关，在恒温条件下用电导仪测定电解液的电导率。

### 5.9.2 设备

5.9.2.1 电导率仪。

5.9.2.2 恒温水浴：能控制温度为  $25^{\circ}\text{C}\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 。

### 5.9.3 分析步骤

用干燥、洁净的耐腐蚀样品瓶取约 100 mL 试样，密闭置于  $25^{\circ}\text{C}\pm 0.5^{\circ}\text{C}$  的恒温水浴中，不时摇动，待试样温度恒定时，用插有电极的胶塞代替样品瓶瓶盖，待温度在  $25^{\circ}\text{C}\pm 0.5^{\circ}\text{C}$  范围内时，读取数据，即为被测试样的电导率，平行测试两次。

按照行标 SJ11723 锂离子电池用电解液所述方法对电导率仪进行标定。

## 5.10 水分的测定

### 5.10.1 方法原理

按 GB/T19282 中 3.7.1 的规定。

### 5.10.2 仪器

按 GB/T19282 中 3.7.2 的规定。

### 5.10.3 分析步骤

在手套箱（要求露点  $\leq -40^{\circ}\text{C}$ ）中进行，称取 1g 试样，然后按 GB/T19282 中 3.7.3 的进行测定。

### 5.10.4 结果计算

按 GB/T19282 中 3.5.5 的规定。

## 5.11 游离酸含量的测定

### 5.11.1 方法提要

使用滴定管，以中性红-亚甲基蓝为指示剂，用三乙胺的 EMC 溶液滴定试样中的游离酸。

用天平称取约 10g（精确至 0.001g）样品至洁净干燥的锥形瓶中，加入 2~3 滴中性红-亚甲基蓝指示剂，用 0.01mol/L 的三乙胺的 EMC 溶液（EMC 水分含量  $< 10\text{ppm}$ ）滴定至样品颜色由紫红色变为黄绿色，通过消耗的三乙胺溶液体积按下式换算 HF 的含量，滴定过程在露点  $< -40^{\circ}\text{C}$  环境中进行，平行测试两次，计算公式（2）：

$$HF_{(ppm)} = V \times C_{(三乙胺)} \times 20010 / m \quad (2)$$

C——三乙胺标准滴定溶液浓度的准确数值，单位为（mol/L）；

$m$ ——样品的质量的数值，单位为（g）；

$V$ ——滴定样品时消耗的二乙胺/EMC溶液体积，单位为（mL）。

#### 5.11.2 试剂及仪器、设备

中性红-亚甲基兰指示剂。

二乙胺的EMC溶液：0.01mol/L。

天平、滴定管。

#### 5.11.3 分析步骤

用天平称取约10g（精确至0.001g）样品至洁净干燥的锥形瓶中，加入2~3滴中性红-亚甲基兰指示剂，用0.01mol/L的二乙胺的EMC溶液（EMC水分含量<10ppm）滴定至样品颜色由紫红色变为黄绿色，通过消耗的二乙胺溶液体积，按下式换算HF的含量，滴定过程在露点<-40℃环境中进行，平行测试两次。

#### 5.11.4 结果计算

$$\text{计算公式： } HF_{(ppm)} = V \times C_{(\text{二乙胺})} \times 20010 / m \quad (2)$$

$C$ ——二乙胺标准滴定溶液浓度的准确数值，单位为（mol/L）；

$m$ ——样品的质量的数值，单位为（g）；

$V$ ——滴定样品时消耗的二乙胺/EMC溶液体积，单位为（mL）。

## 6 检验规则

### 6.1 检验规定

本产品采用型式检验和出厂检验。型式检验和出厂检验应符合下列规定：

a 要求中规定的所有指标项目为型式检验项目，正常情况下每个月至少进行一次型式检验。

有下列情况之一时，必须进行型式检验：

- 1) 更新关键设备和生产工艺；
- 2) 主要原料有变化；
- 3) 停产又恢复生产；
- 4) 与上次型式检验有较大的差异；
- 5) 合同规定。

b 要求中规定的色度、密度、电导率、水分和游离酸为出厂检验项目，应逐批检验。

### 6.2 检验方案与依据

生产企业用相同材料、基本相同的生产条件连续生产的含温敏性特殊添加剂的六氟磷酸锂电解液为一批。每批产品不超过 50t。

采样单元数按照 GB/T6678 的规定确定。采用清洁、干燥的耐腐瓶密闭取样，每批产品取样量不少于 200g。取样后立即密封，瓶上注明产品名称、批号、采样日期和采样者姓名。一瓶供检验用；另一

瓶用铝塑瓶密封包装，放在阴凉、干燥处，存储温度 $\leq 10^{\circ}\text{C}$ ，湿度 $\leq 90\%\text{RH}$ ，保存时间由生产企业根据试剂需要确定。

### 6.3 判定规则

检验结果如果有一项不符合本标准要求，应重新自两倍量的产品中取样进行复检，复检结果即使只有一项指标不符合本标准要求时，则整批产品不合格。采用 GB/T8170 规定的修约值比较法判断检验结果是否符合本文件。

## 7 标志、标签

### 7.1 标志

含温敏性特殊添加剂的六氟磷酸锂电解液产品外包装上应有牢固清晰的标志，内容包括：生产厂名、厂址、产品名称、类别、净含量、批号或生产日期、保质期、本文件编号、GB190 规定的“毒性物质”标志以及 GB/T191 规定的“怕雨”和“怕晒”标志。

### 7.2 标签

每批出厂的含温敏性特殊添加剂的六氟磷酸锂电解液产品都应附有牢固清晰的标志，内容包括：生产厂名、厂址、产品名称、类别、净含量、批号或生产日期、保质期、本标准编号。

## 8 包装、运输和贮存

### 8.1 包装

含温敏性特殊添加剂的六氟磷酸锂电解液应在密闭、干燥条件下进行包装。产品采用符合 GB150.1-150.4 要求的 304 不锈钢桶包装，不锈钢桶应耐压能力大于  $0.6\text{MPa}$ 。不锈钢桶内充氮气或氩气， $25^{\circ}\text{C}$  下气压 $\geq 20\text{kPa}$  且 $\leq 80\text{kPa}$ 。不锈钢桶的快接头应无腐蚀痕迹，并加盖防护盖。每桶净重为  $20\text{kg}$  或  $200\text{kg}$ ，或根据用户要求的重量进行包装。

### 8.2 运输

在运输过程中应采用专用车辆运输，避免日晒，运输仓内，温度 $\leq 10^{\circ}\text{C}$ ，湿度 $\leq 90\%\text{RH}$ ，严禁雨淋，防止包装破损。特殊产品根据产品附带说明选择适合的运输条件。

### 8.3 保存

保持原包装桶完好和密闭性，置于阴凉、干燥、通风良好的仓库内，禁止日光直接照射，分类整齐码放，防止机械损伤、化学或受热等污染以及导致产品性能下降的损害；存储温度 $\leq 10^{\circ}\text{C}$ ，湿度 $\leq 90\%\text{RH}$ 。

### 8.4 保质期

含温敏性特殊添加剂的六氟磷酸锂电解液在符合本标准规定的包装、运输和贮存条件下，自生产之日起，未开封条件下保质期大于 2 个月，(存储温度 $\leq 10^{\circ}\text{C}$ ，湿度 $\leq 90\%\text{RH}$ 。)