

ICS 71.060.99

CCS G 17

CIESC

中国化工学会团体标准

T/CIESC 0041—2022

工业用二氟磷酸锂

Lithium difluorophosphate for industrial use

2022-09-21 发布

2022-10-21 实施

中国化工学会 发布

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。

本文件由中国化工学会提出并归口。

本文件起草单位：江苏国泰超威新材料有限公司、胜华新材料集团股份有限公司、江苏华盛锂电材料股份有限公司、湖北省宏源药业科技股份有限公司、珠海市赛纬电子材料股份有限公司、河南省法恩莱特新能源科技有限公司、深圳新宙邦科技股份有限公司、天祝宏氟锂业科技发展有限公司、湖州昆仑亿恩科电池材料有限公司、杉杉新材料（衢州）有限公司、广州天赐高新材料股份有限公司、江苏泰际材料科技有限公司、福建邵武创鑫新材料有限公司、山东永浩新材料科技有限公司、山东亘元生物科技有限公司、衢州北斗星化学新材料有限公司、苏州华一新能源科技股份有限公司、江苏大信环境科技有限公司、江苏隆昌化工有限公司、南通汇顺化工有限公司、中国化工情报信息协会、中质标研（北京）标准化服务中心。

本文件主要起草人：郭军、徐晓强、曹敏香、郭建军、吕蕾、谢永杰、张丽亚、曹娜、尹国平、金桥、戴晓兵、毛冲、肖五三、邵俊华、孔东波、陶惠平、林木崇、刘瑞星、郭营军、吕亮、朱学全、潘立宁、范超君、曹哥尽、叶志松、吴茂祥、曹斌、蔡元礼、吕福祿、牛超、王莉、云光、程洪波、王学真、王小龙、管晓东、董小平、张剑宇、张旭钊、郭君华、刘宇、付登、张长安、张劲松、姚建国、蒋春怡、姚立学、胡海燕。

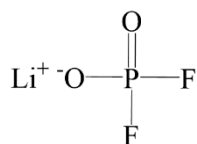
工业用二氟磷酸锂

警示——本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件规定了工业用二氟磷酸锂的技术要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输和储存。本文件适用于锂离子电池电解液用的二氟磷酸锂产品。

结构式：



分子式：LiPO₂F₂

相对分子质量：107.91(按 2018 年国际相对原子质量)

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 150.1 压力容器 第1部分：通用要求
- GB 150.2 压力容器 第2部分：材料
- GB 150.3 压力容器 第3部分：设计
- GB 150.4 压力容器 第4部分：制造、检验和验收
- GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备
- GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备
- GB/T 6283 化工产品中水分含量的测定 卡尔·费休法（通用方法）
- 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 15258 化学品安全标签编写规定
- GB/T 19282-2014 六氟磷酸锂产品分析方法

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 技术要求

工业用二氟磷酸锂的技术要求见表 1。

表 1 工业用二氟磷酸锂的技术要求

项 目		指 标	
外观		白色粉末状晶体	
纯度, w/%	≥	99.5	
水分/(mg/kg)	≤	100	
金属杂质	铁 (Fe) / (mg/kg)	≤	5.0
	钾 (K) / (mg/kg)	≤	5.0
	钠 (Na) / (mg/kg)	≤	5.0
	钙 (Ca) / (mg/kg)	≤	5.0
	镉 (Cd) / (mg/kg)	≤	5.0
	铬 (Cr) / (mg/kg)	≤	5.0
	铜 (Cu) / (mg/kg)	≤	5.0
	镁 (Mg) / (mg/kg)	≤	5.0
	镍 (Ni) / (mg/kg)	≤	5.0
	铅 (Pb) / (mg/kg)	≤	5.0
	锌 (Zn) / (mg/kg)	≤	5.0
砷 (As) / (mg/kg)	≤	5.0	
氯化物 (以 Cl ⁻ 计) / (mg/kg)	≤	10	
游离酸 (以 HF 计) / (mg/kg)	≤	150	
乙二醇二甲醚不溶物 / (mg/kg)	≤	2000	

5 试验方法

警示——试验方法规定的一些过程可能导致危险情况。操作者应采取适当的安全和防护措施。

5.1 一般规定

本文件除另有规定,所有试剂的纯度应为分析纯,试验中所用标准滴定溶液、制剂及制品,在没有注明其他要求时,均按 GB/T 601、GB/T 603 之规定制备。

5.2 外观的测定

取适量样品放置于手套箱内,用目视法测定。

5.3 纯度的测定

5.3.1 方法提要

采用离子色谱法,将二氟磷酸锂配制成稀水溶液,取样进行离子色谱分析,二氟磷酸根离子和其他阴离子杂质通过色谱柱分离,用电导检测器进行检测,用面积归一化法计算二氟磷酸锂的纯度。

5.3.2 试剂

5.3.2.1 水：符合 GB/T 6682 中一级水的规定。

5.3.2.2 无水碳酸钠（基准试剂）。

5.3.3 仪器和设备

5.3.3.1 离子色谱仪。

5.3.3.2 容量瓶：2000 mL。

5.3.3.3 容量瓶：1000 mL。

5.3.3.4 膜式过滤装置：2000 mL，与过滤膜配套。

5.3.3.5 过滤膜：材质为醋酸纤维素滤膜，孔径为 0.10 μm，直径为 50 mm。

5.3.3.6 真空泵与过滤设备。

5.3.3.7 分析天平：感量为 0.001 g。

5.3.4 试验条件

推荐的色谱柱和典型操作条件见表 2。典型色谱图及各组分保留时间参见附录 A。其他能达到同等分离效果的色谱柱和色谱条件均可使用。

表 2 色谱柱及典型操作条件

项 目	参 数
色谱柱	大容量阴离子色谱柱，如 SH-AC-4 型，或性能相当的离子色谱柱
抑制器	连续自动电解再生膜阴离子抑制器或等效抑制装置
检测器	电导检测器，检测池温度为 35 °C
淋洗液流速/ (mL/min)	1.5
柱温/°C	30
进样量/μ L	10
淋洗液(碳酸钠水溶液)/(mmol/L)	16
注：以上试验条件采用等度淋洗。	

5.3.4 分析步骤

5.3.4.1 配制 16 mmol/L 的碳酸钠水溶液：精确称量 (3.392±0.001) g 无水碳酸钠，用水定容于 2 L 的容量瓶中，混匀，抽滤，备用。

5.3.4.2 打开离子色谱仪，设定柱流速 1.5 mL/min，抑制器电流 120 mA，进入抑制器的水流速 1.0 mL/min，至基线平稳。

5.3.4.3 用天平称取 0.1 g 二氟磷酸锂样品（准确至 0.001 g）于 100 mL 烧杯中，加适量水溶解，再用水定容于 1000 mL 容量瓶中，混匀，进样分析，用面积归一化法定量。

5.3.5 结果计算

二氟磷酸锂的纯度 w_1 ，以%（质量分数）表示，按式（1）计算

$$w_1 = \frac{A_1}{A_2} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

A_1 ——二氟磷酸根的峰面积;

A_2 ——样品中各组分峰面积之和。

取两次平行试验测定值的算术平均值为分析结果, 两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.05%。

5.4 水分含量的测定

按GB/T 6283的规定进行测定。

5.5 金属杂质含量的测定

按GB/T 19282-2014中3.3.2的规定进行测定。

5.6 氯化物(以 Cl^- 计)含量的测定

5.6.1 试剂

5.6.1.1 硝酸银。

5.6.1.2 乙醇: 无水乙醇重蒸。

5.6.1.3 氯化钠: 基准试剂。

5.6.1.4 硝酸银标准滴定溶液 [$c(\text{AgNO}_3)=0.001 \text{ mol/L}$]。

警示——配制过程用到浓硝酸和乙醇, 可能导致危险情况, 操作时应注意采取适当的防护措施。

称量0.17 g硝酸银(精确至0.001 g), 用少量水使其溶解, 再加1 mL浓硝酸, 最后溶于1000 mL乙醇中, 摇匀, 储存于棕色瓶中。称取0.050 g于(500~600) °C的马弗炉中灼烧至恒重的基准试剂氯化钠溶于2000 mL水中, 摇匀。量取50 mL上述氯化钠溶液, 在电位滴定仪上用硝酸银标准滴定溶液进行滴定, 标定出硝酸银标准滴定溶液的浓度。

5.6.1.5 浓硝酸。

5.6.1.6 指示剂: 0.1%的溴酚蓝乙醇溶液。

5.6.1.7 水: 符合GB/T 6682中一级水的规格。

5.6.1.8 5.0 mol/L硝酸水溶液: 量取320 mL浓硝酸用水稀释至1 L。

5.6.2 仪器和设备

5.6.2.1 电位滴定仪: 灵敏度为0.1 mV。

5.6.2.2 分析天平: 感量为0.001 g。

5.6.2.3 银离子选择性电极。

5.6.2.4 马弗炉。

5.6.3 分析步骤

称取10 g样品(准确至0.001 g), 加入80 mL乙醇, 搅拌至完全溶解, 加入5滴0.1%的溴酚蓝乙醇溶液, 并用5.0 mol/L硝酸水溶液调节至指示剂显黄色, 将电极浸没在待测溶液中, 输入样品质量后, 在电位滴定仪上用硝酸银标准滴定溶液开始滴定, 达到滴定终点, 记录样品中的氯离子含量。

5.6.4 结果处理

取平行测定结果的算术平均值为分析结果, 两次平行测定结果的绝对差值与算术平均值之比不大于

20%。

5.7 游离酸（以HF计）含量的测定

按GB/T 19282-2014中3.9的规定进行测定。

5.8 乙二醇二甲醚不溶物含量的测定

5.8.1 方法提要

以乙二醇二甲醚溶解试样，使用膜式过滤装置过滤，于105℃±2℃干燥至质量恒定。

5.8.2 试剂

乙二醇二甲醚：水分<0.03%。

5.8.3 仪器和设备

5.8.3.1 膜式过滤装置：1000 mL，与直径为50 mm过滤膜配套。

5.8.3.2 过滤膜：材质为聚四氟乙烯或其他耐氢氟酸的过滤膜，孔径为0.45 μm，直径为50 mm。

5.8.3.3 真空泵与过滤设备。

5.8.3.4 磁力搅拌器。

5.8.3.5 烧杯：具盖，聚乙烯或者其他耐腐材质。

5.8.3.6 电热恒温干燥箱：温度能控制在105℃±2℃的防爆型恒温箱。

5.8.3.7 分析天平：感量为0.0001 g。

5.8.4 分析步骤

称取已于105℃±2℃下干燥至质量恒定的称量瓶和过滤膜，精确至0.0001 g。用减量法称取10 g试样，精确至0.01 g，置于已盛有125 mL乙二醇二甲醚的烧杯中，置于磁力搅拌器上搅拌至完全溶解，用膜式过滤装置抽滤，再用乙二醇二甲醚洗涤烧杯3次，洗涤过滤装置5次。将过滤膜小心取下放入称量瓶中，置于105℃±2℃下干燥120 min，取出后置于干燥器中冷却至室温，称取称量瓶、过滤膜和乙二醇二甲醚不溶物的质量，减去试验前称量瓶和过滤膜质量得到不溶物质量，计为 m_2 。

同时进行空白试验。空白试验除不加试样外，其他加入试剂的种类和量与对试样的操作相同。称取操作后称量瓶和过滤膜的质量，减去空白试验前称量瓶和过滤膜的质量，得到空白试验不溶物质量，计为 m_1 。

5.8.5 结果计算

乙二醇二甲醚不溶物含量以质量分数 w_2 计，数值以mg/kg表示，按（2）计算：

$$w_2 = \frac{(m_2 - m_1) \times 10^6}{m} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

m_1 ——空白试验得到的不溶物质量，单位为克（g）；

m_2 ——试样试验得到的不溶物质量，单位为克（g）；

m ——试样的质量，单位为克（g）。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定结果的绝对差值与算术平均值之比不大于20%。

6 检验规则

6.1 出厂检验

本文件第4章的全部项目均为出厂检验项目，由生产厂的质量检验部门进行检验。

6.2 检验批

以一个成品釜一次产出的产品为一批。

6.3 采样

将清洗烘干的氟化瓶放入手套箱中，置换手套箱气氛水含量在30 mg/kg以下后打开，按检测项目的要求正式取样，以一批为一个抽样单元，当包装数量少于3桶时，全部抽取；当包装数量大于3桶时，则抽取3桶，取每批包装的第一桶、最后一桶、中间一桶（奇数桶 $n+1/2$ 、偶数桶 $n/2$ ）。当取样桶数为3桶，每桶取样量50 g~100 g；当取样桶数为2桶，每桶取样量100 g~150 g；当取样桶数为1桶，每桶取样量150 g~200 g。取样结束后，将所取的样品等量混合即为批样品150 g~200 g。将所采的样品摇匀后，分装于两个清洁、干燥的细口瓶中，贴上标签，注明生产厂名称、产品名称、批号及采样日期。一瓶供分析检验用，另一瓶保存备查。

6.4 判定

检验结果的判定按 GB/T 8170 修约值比较法进行。检验结果全部符合本文件的技术要求时，则判定该批产品合格。检验结果如有任何一项指标不符合本文件的要求，则应重新采双倍量的样品进行检验。重新检验结果仍不符合本文件规定的，则整批产品应为不合格。

7 标志、包装、运输和贮存

7.1 标志

工业用二氟磷酸锂产品包装上应有牢固清晰的标志¹⁾，内容包括：生产企业名称、地址、产品名称、净重、批号、注意事项等内容，符合 GB 15258 的规定。产品都应附有质量证明书，内容包括：生产厂名、产品名称、净重、批号、生产日期、保质日期等。

7.2 包装

工业用二氟磷酸锂应在密闭、干燥条件下进行包装。净含量不小于 10 kg 的产品采用符合 GB 150.1~150.4 要求的不锈钢桶包装，不锈钢桶耐压能力应大于 0.6 MPa，内充惰性气体（气压应不低于 30 kPa），快接头处应无腐蚀痕迹，并加盖防护盖。净含量不大于 10 kg 的产品应采用 HDPE 桶包装，外用铝塑膜袋包装。也可以根据用户要求进行包装。

7.3 运输

工业用二氟磷酸锂在运输过程中严禁倒置，应有遮盖物，避免日晒，严禁雨淋，防止包装破损。

7.4 贮存

1) 本产品安全信息的提示参见附录 B。

7.4.1 工业用二氟磷酸锂存放于阴凉、通风、干燥的仓库；远离火源、热源。

7.4.2 打开后未使用完的产品，需重新包装并用高纯氮气保护封存。未开启包装产品的保质期自生产之日起为9个月。



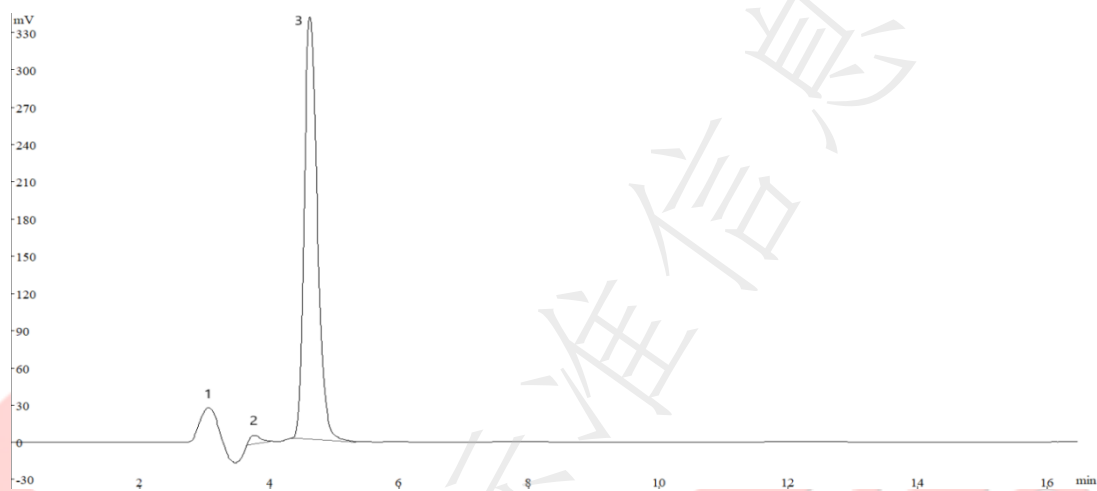
附录 A

(资料性)

二氟磷酸根典型色谱图及各组分保留时间

A.1 二氟磷酸根典型色谱图

二氟磷酸根典型色谱图见图 A.1。



标引序号说明：

1——系统峰（不计入面积归一计算范畴）；

2——F⁻；

3——二氟磷酸根。

图 A.1 二氟磷酸锂典型色谱图

A.2 各组分保留时间

各组分保留时间见表 A.1。

表 A.1 各组分保留时间

序号	组分名称	保留时间/min
1	系统峰	-
2	F ⁻	3.837
3	二氟磷酸根	4.112

附录 B
(资料性)
安全信息

B.1 安全警告

工业用二氟磷酸锂对眼、粘膜和上呼吸道、皮肤有刺激性，接触会造成严重的皮肤灼伤和眼损伤，吞咽会中毒，长期或反复接触会对（骨骼、牙齿）器官造成损伤。

B.2 安全措施

B.2.1 操作接触时应戴防护手套、穿防护服、戴护目镜、戴面罩，避免吸入粉尘、烟、气体、气雾、蒸气、喷雾。使用本产品时不要进食、饮水或吸烟，作业后彻底清洗皮肤。

B.2.2 如果皮肤（或头发）接触应立即除去、脱掉所有沾污的衣物，用水清洗皮肤、淋浴。

B.2.3 如与眼睛接触，用水缓慢温和地冲洗几分钟。如戴隐形眼镜并可方便地取出，取出隐形眼镜，然后继续冲洗。

B.2.4 如果吸入：将受害人移至空气新鲜处并保持呼吸舒适的姿势休息。

B.2.5 如果吞咽：漱口，不要催吐并立即就医。

中国化工学会

IEESC

本标准版权归中国化工学会所有。除了用于国家法律或事先得到中国化工学会文字上的许可外，不许以任何形式复制该标准。

中国化工学会地址：北京市朝阳区安定路 33 号化信大厦 B 座 7 层

邮政编码：100029 电话：010-64455951 传真：010-64411194

网址：www.ciesc.cn