

《动力电池电解质双氟磺酰亚胺锂盐》
行业标准

编制说明

（送审稿）

上海康鹏科技有限公司

二〇一八年五月

一、工作简况

1 任务来源

根据工业和信息化部《关于印发 2017 年第二批行业标准制修订计划的通知》（工信厅科[2017]70 号文件精神，《动力电池电解质双氟磺酰亚胺锂盐》被列入 2017 年有色金属行业标准制定计划项目，项目计划编号为：2017-0454T-YS，本标准制定由上海康鹏科技有限公司负责起草，项目计划完成时间为 2018 年。

2 起草单位简况

上海康鹏科技有限公司成立于 1996 年 11 月，位于上海市普陀区，公司主要从事高技术、高附加值含氟有机化学品的研发、生产与销售，公司产品在品质、纯度、可靠度与技术含量方面表现卓越，并获得了良好的声誉。

公司面向国际高端市场，在上海总部有研发中心，在上海化工区、江苏、浙江建成 6 个生产基地。产品主要销往国外，被世界各地的用户应用于电子材料、创新型生物医药、新能源及其它高性能材料领域，同时为全球高级电子化学品、新药公司提供专业化、快速的产品研发、中试生产到商业化生产的一站式服务。

上海康鹏已有 20 余年经营历史，在企业发展和成长过程中始终保持以自主创新为支撑、以技术领先为目标，先后被认定为上海市高新技术企业、上海市科技小巨人企业、上海市级企业技术中心及上海市外商投资企业内部研发中心，目前总资产超过 10 亿人民币。

3 产品的概况

3.1 产品的性质、用途

本产品为白色固体，中文名称为双氟磺酰亚胺锂盐，简称 LiFSI。熔点 124~128℃，易溶于水，在乙醇、乙腈、乙酸乙酯等极性溶剂中有较好的溶解性。LiFSI 阴阳离子之间具有较低的结合能，有利于 Li^+ 的解离，从而提高电解液的电导率。LiFSI 物理性质稳定，分解温度大于 200℃，热稳定性较六氟磷酸锂 (LiPF_6) 更强，对电池正极铝基体的腐蚀性小，在低于 -20℃ 环境下也能正常工作，还具有抑制胀气，安全性能高，减缓电池衰减，增加电池循环充放电次数等特点。

双氟磺酰亚胺锂盐 (LiFSI) 主要用于动力锂电池电解液，传统的锂电池电解液添加有 12-15% 的 LiPF_6 ，难以满足电动车续航里程及电池能量密度的要求，而 LiFSI 恰好能迎合这个发展趋势，具有更好的稳定性，更优的高、低温性能以及更高的电导率，在新型的动力电池配方中，LiFSI 取代了部分的 LiPF_6 ，可提

高离子导电率及电池充放电特性。

这些优越性使得双氟磺酰亚胺锂盐（LiFSI）成为高密度电池电解液的优良添加剂，市场前景十分广阔。

3.2 生产工艺

双氟磺酰亚胺锂盐的工业生产方法主要分为三步。第一步以氯磺酸和氯磺酰异氰酸酯，或者氯磺酸、氨基磺酸和氯化亚砷反应得到双氯磺酰亚胺；第二步双氯磺酰亚胺经氟代得到双氟磺酰亚胺；第三步双氟磺酰亚胺与金属锂或碱性锂化合物反应，经后处理精制而成。

4 主要工作过程

本标准的编制经过了以下几个阶段：

1) 2016年8月接到标准制（修）任务后，成立了《动力电池电解质双氟磺酰亚胺锂盐》编制委员会，委员会制定了方案，明确了各部门的工作职能和任务。

2) 2016年9月-2017年6月，查阅相关标准，对运行的企业标准进行了各方面的试验和验证，对生产企业和客户进行调研。

3) 2017年7月-2017年10月根据收集到的用户质量要求，结合企业标准，形成《动力电池电解质双氟磺酰亚胺锂盐》行业标准讨论稿。

4) 2017年11月，以电子文本和信函形式发给国内相关单位征求意见，对讨论稿修改。

5) 2017年12月8日，由全国有色金属标准化技术委员会组织，在上海召开了本标准的讨论会。大会邀请了有关专家和相关单位的技术人员，大家对本标准的讨论稿进行了认真细致的研究，提出了修改意见。经会议组讨论，认为对该产品的检测，用ICP比用原子吸收更方便、更适用。上海康鹏科技有限公司据此进行修改，形成预审稿。

6) 2018年3月14日，由全国有色金属标准化技术委员会组织，在昆明对《动力电池电解质双氟磺酰亚胺锂盐》进行预审，来自系统各行业代表参加了会议，会后根据专家和代表的意见进行了相关验证，并对应预审稿做了相关修改，形成送审稿。

二、 标准编制原则和标准主要内容的确定依据

1 本标准的编制原则

本标准按照 GB/T1.1-2009《标准化工作导则 第一部分：标准的结构和编写》的要求编写，不仅符合国家标准编写模板的要求。

在标准编制过程中，参考了国内外主要电解液客户的要求、以及同类型的电解质添加剂六氟磷酸锂的国标要求，同时充分考虑相关企业面的意见和建议。遵循满足市场需求，技术内容合理，检测方法可行的原则，具有可操作性。

2 主要技术内容说明

2.1 化学成分

表 1

项目	指标 (%)
F ₂ LiNO ₄ S ₂ 含量	≥99.9
水分	≤0.005
氟化物 (以 F ⁻ 计)	≤0.01
氯化物 (以 Cl ⁻ 计)	≤0.001
硫酸盐 (以 SO ₄ ²⁻ 计)	≤0.005
碳酸二甲酯 (DMC) 不溶物	≤0.05
游离酸 (以 HF 计)	≤0.01
钠	≤0.001
钾	≤0.0005
铁	≤0.0005
钙	≤0.0005
铜	≤0.0005
镁	≤0.0005
镍	≤0.0005
铬	≤0.0002
锌	≤0.0002
砷	≤0.0002
镉	≤0.0002
铅	≤0.0002
注：双氟磺酰亚胺锂盐含量为 100%减去表中所列杂质实测值总和的余量	

2.2 外观质量

产品为白色粉末，无目视可见的夹杂物。

3 化学成分的确 定依据

通过文献检索，国内没有动力电池电解质双氟磺酰亚胺锂盐的行业标准，在本标准的制定过程中，主要参考了国内、外客户的要求和行业内其他生产厂家的生产实际情况，也兼顾了下游产品电解液指标的要求。

氟化物、氯化物、硫酸盐、有机酸会腐蚀电极，水分会导致电解液的分解，金属和不溶物是杂质，会影响电池的充放电性能，这几项指标在传统电解液里也有要求，所以要严格控制。

国内、外客户的要求详见表 2

表 2

项目	本标准指标 (%)	国外客户指标 (%)	国内客户指标 (%)	标准水平对比
F ₂ LiNO ₄ S ₂ 含量	≥99.9	≥99.9	≥99.6	与国外客户相当，高于国内客户
水分	≤0.005	≤0.01	≤0.01	高于国内、外客户
氟化物（以 F 计）	≤0.01	≤0.01	≤0.01	与国内、外客户相当
氯化物（以 Cl ⁻ 计）	≤0.001	≤0.001	≤0.002	与国外客户相当，高于国内客户
硫酸盐（以 SO ₄ ²⁻ 计）	≤0.005	≤0.005	≤0.005	与国内、外客户相当
碳酸二甲酯（DMC）不溶物	≤0.05	≤0.05	≤0.08	与国外客户相当，高于国内客户
游离酸（以 HF 计）	≤0.01	≤0.01	≤0.01	与国内、外客户相当
钠	≤0.001	≤0.002	≤0.001	与国外客户相当，高于国内客户
钾	≤0.0005	≤0.0005	≤0.0005	与国内、外客户相当
铁	≤0.0005	≤0.0005	≤0.0005	与国内、外客户相当
钙	≤0.0005	≤0.0005	≤0.0005	与国内、外客户相当
铜	≤0.0005	≤0.0005	≤0.0005	与国内、外客户相当

我们制定的指标，项目多于国内、外客户，水平高于或相当于国内、外客户。

能够满足客户的要求，这也是我们确定化学成分最主要的依据

三、 试验方法的确定与验证

1 外观的测定

本产品容易吸潮，可在手套箱里用目视法测定。

2 水分的测定

本产品对水分要求为≤0.01%，在容量法和库伦法的选择上，库伦法更适合

微量水份的测试，所以选用库伦法。

3 氟化物测定的方法验证

氟离子电极对氟离子有良好的选择性，用氟电极法测试氟离子含量，便捷而且数据稳定。氟离子选择电极的使用 PH 范围为 5~7，加入总离子强度调节液可以控制离子强度。

3.1 线性试验

分别移取 0.25mL、1.00mL、5.00mL、10.00mL、15.00mL 的 0.1mg/mL 氟化钠标准溶液于一组 50mL 的容量瓶中，用水稀释至刻度。将上述标准溶液转移至 100mL 的聚乙烯杯中，各加入 5mL 的 TISAB 溶液，搅拌均匀。将两只电极插入溶液中，由低到高进行测试，结果如表 3。以氟离子浓度的对数为横坐标，以电压值 MV 为纵坐标绘制标准曲线，如图 1。

表 3

浓度 c (ug/mL)	lgc	MV
0.5	-0.301	107.05
2	0.301	71
5	1.699	-12.6
10	2	-30.5
20	2.301	-48.8

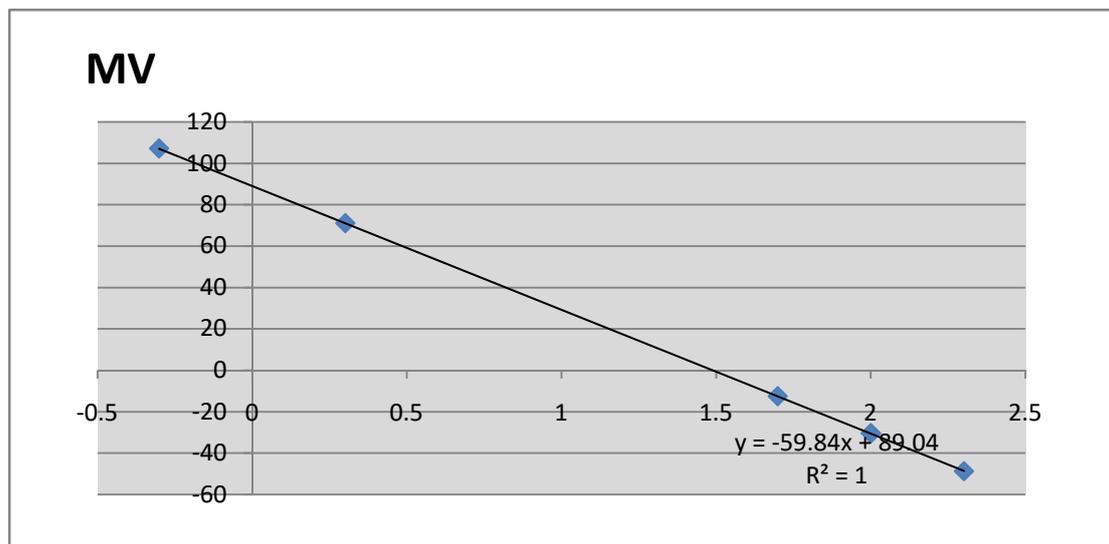


图 1

$R^2 = 1$ ，本方法能够满足分析要求。

3.2 精密度试验

选取三个样品测试氟离子的含量，每个样品分别测定 10 个数据，计算相对

标准偏差，结果如表 4

表 4 精密度试验结果

	1#	2#	3#
1	25.2	13.2	5.9
2	24.8	12.8	5.7
3	25.2	13.5	5.5
4	26.0	14.3	5.7
5	23.5	15.2	5.9
6	22.4	13.2	5.8
7	25.3	15.2	5.4
8	24.2	15.4	6.2
9	25.2	15.8	6.0
10	26.3	14.2	5.6
平均值	24.8	14.2	5.8
标准偏差	1.17	1.07	0.24
相对标准偏差 (RSD %)	4.70%	7.57%	4.17%

RSD < 10%，用本方法测试氟离子能满足分析要求。

4 氯化物测定方法的研究和方法验证

在目前的文献、标准中，氯离子含量的测定方法大都采用硝酸银比浊法。试样中的氯离子与硝酸银生成氯化银，与标准比浊液进行比浊，用肉眼观测比较，这种方法误差较大，特别是氯离子含量在靠近指标边缘时，对于结果的判定，人为的倾向更大。我们通过多次试验，采用分光光度计测定试样浊度，测定结果更精确。本方法基于试样溶液中的氯离子与加入的硝酸银离子生成 AgCl，在乳化剂 OP 存在下，AgCl 悬浊液在 60min 内非常稳定并且在室温下可以测定它的吸光度，氯离子含量在 0.2ug/mL~3ug/mL 范围内与吸光度成良好的线性关系。通过测吸

光度进而检测出产品中氯离子的含量。

4.1 波长的选择

取氯标准溶液(0.1mg/mL)1mL于50mL的容量瓶,分别依次加入5mL0.3mol/L硝酸溶液、1mL 5%的乳化剂 OP、2mL 0.5%硝酸银溶液,用水稀释至刻度,在380nm-450nm范围内进行扫描,如图2,氯化银悬浊液在400nm吸光度比较稳定,线性好,所以选择400nm作为测定波长。

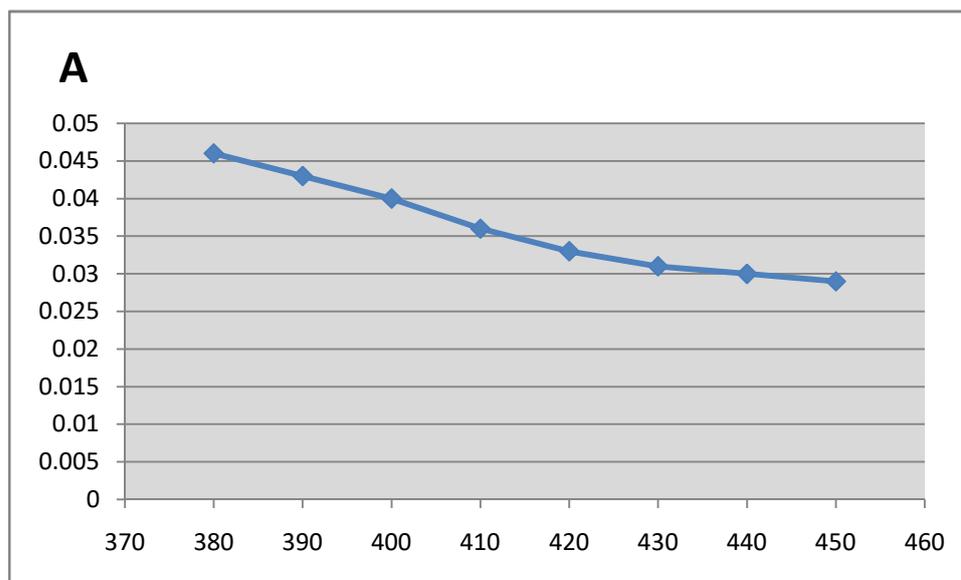


图 2

4.2 表面活性剂种类的选择

不同的乳化剂(乙二醇、油酸、乳化剂 OP)对悬浊液稳定性的影响见表 5、表 6、表 7

表 5 氯化银悬浊液加乙二醇吸光度随时间的变化

时间 (min)	0	10	20	30	40	50	60
吸光度(A)	0.905	0.837	0.787	0.736	0.709	0.685	0.655

表 6 氯化银悬浊液加油酸吸光度随时间的变化

时间 (min)	0	10	20	30	40	50	60
吸光度(A)	0.895	0.853	0.821	0.805	0.794	0.785	0.771

表 7 氯化银悬浊液加乳化剂 OP 吸光度随时间的变化

时间 (min)	0	10	20	30	40	50	60
吸光度(A)	0.892	0.853	0.821	0.805	0.794	0.785	0.782

从以上数据可以看出,加入乳化剂 OP 的溶液在 60min 内吸光度值改变最小,加入乳化剂 OP 溶液稳定性比较好。

4.3 线性试验

分别移取0.20mL、0.40mL、0.60mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL的0.1mg/mL氯化物标准溶液于一组100mL容量瓶中,分别依次加入5mL硝酸溶液、1mL乳化剂OP、2mL硝酸银溶液,用水稀释至刻度,混匀。分别移取溶液于1cm比色皿中,于波长400nm处测定吸光度。以氯离子浓度为横坐标,对应的吸光度为纵坐标,绘制标准曲线。

表 8 线性试验结果

C (mg/mL)	A
0.000199	0.012
0.000398	0.019
0.000597	0.028
0.000999	0.041
0.00199	0.077
0.002985	0.113

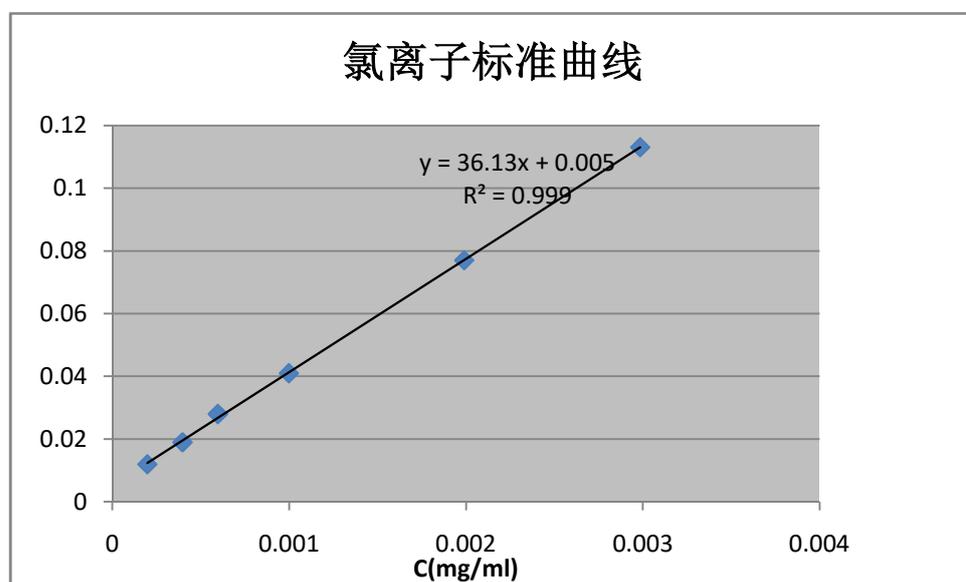


图 3

$R^2=0.999$, 能够满足分析要求。

4.4 精密度试验

选取 3 个样品测试氯离子含量,每个样品配制成 10 份,计算相对标准偏差,结果如表 9。

表 9 精密度试验结果

	1#	2#	3#
1	6.8	3.4	1.3
2	6.1	3.6	1.5
3	6.5	3.4	1.4
4	6.7	3.6	1.5
5	6.3	3.2	1.5
6	6.2	3.4	1.5
7	6.5	3.6	1.6
8	6.5	3.4	1.6
9	7.1	3.5	1.5
10	6.3	3.7	1.4
平均值	6.5	3.48	1.48
标准偏差	0.30	0.15	0.09
相对标准偏差 (RSD %)	4.64%	4.24%	6.21%

RSD<10%，能够满足分析要求。

4.5 准确度试验

向3个已知Cl⁻含量的样品中，加入一定量的Cl⁻标准溶液，按试验方法测定其浊度，计算相应回收率，结果见表10。

表 10 准确度试验结果

样品	原测定值 (ug)	加标后测定值 (ug)	加标量 (ug)	回收率%	平均	RSD%
1	87.05	207.36	114.25	105.30%	104.24%	5.34%
2	84.12	208.89	114.25	109.21%		
3	85.05	197.27	114.25	98.22%		

5 硫酸根离子测定方法的研究和方法验证

由于双氟磺酰亚胺锂盐成品中硫酸根含量极少，测定其含量不能用普通的重量法和滴定法，而传统的目视比浊法不能得到精确连续的数据，且带有个人主观性。本方法基于在酸性介质中，试样溶液中的硫酸盐与加入的钡离子形成细微的硫酸钡结晶，在一定时间内硫酸钡呈悬浮体，使溶液混浊。采用聚乙烯醇作稳定剂，在460nm测溶液的吸光度。硫酸根的含量在2ug/mL~12ug/mL与吸光度成良好的线性关系。

5.1 比色皿的选择

比色皿的种类很多，有1cm、2cm、3cm、5cm、10cm等，根据朗伯-比尔定律： $A=Kbc$ ，同样的样品溶液，用5cm的比色皿吸光度会比1cm的大，我们的试验结果也证实了这一点。我们用1cm和5cm的比色皿，对线性和回收率做了对比。

5.1.1 线性试验

分别吸取 0.00mL, 1.00mL, 2.00mL, 3.00mL, 4.00mL, 5.00mL, 6.00mL 的 0.1mg/mL硫酸盐标准溶液于50mL容量瓶中，依次加入10mL聚乙烯醇溶液，1mL盐酸溶液，然后缓慢滴加3mL氯化钡溶液，边滴加边振摇，用水稀释至刻度。振摇1min，静置10min，移取溶液分别于1cm和5cm的比色皿中，以试剂空白为参比，于波长 460nm处测定吸光度。

以硫酸根离子含量为横坐标，对应的吸光度为纵坐标，绘制标准曲线。

表 11 线性试验结果

C (mg/mL)	A (1cm 比色皿)	A(5cm 比色皿)
0	0	0
0.002	0.026	0.170
0.004	0.048	0.260
0.006	0.073	0.362
0.008	0.098	0.520
0.01	0.125	0.624
0.012	0.142	0.680

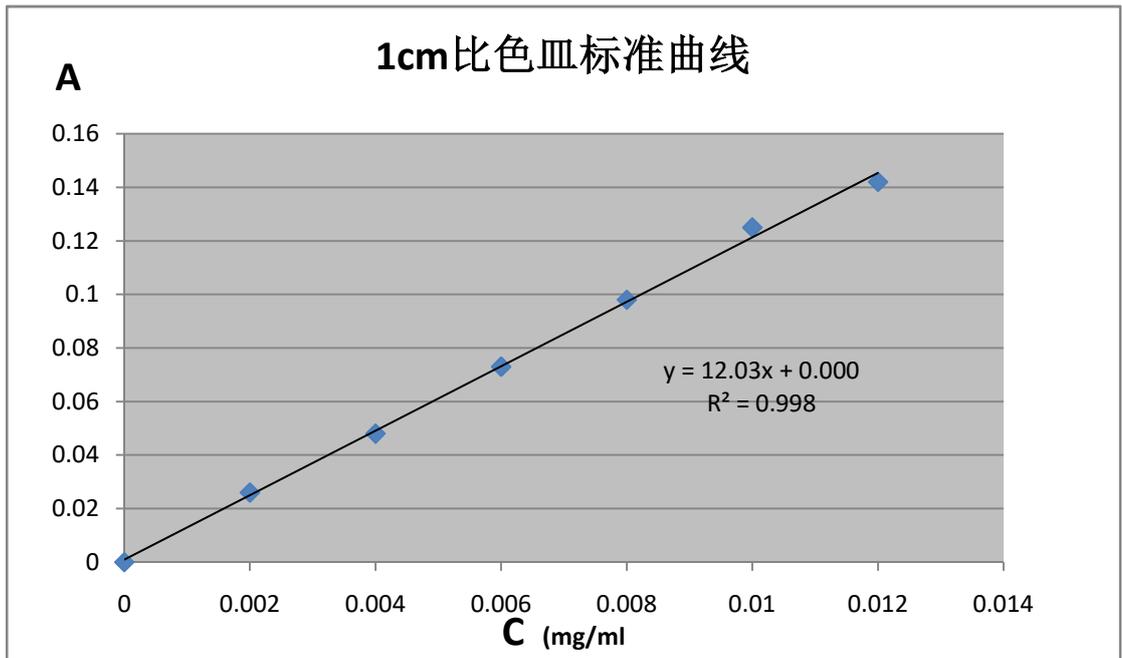


图 4

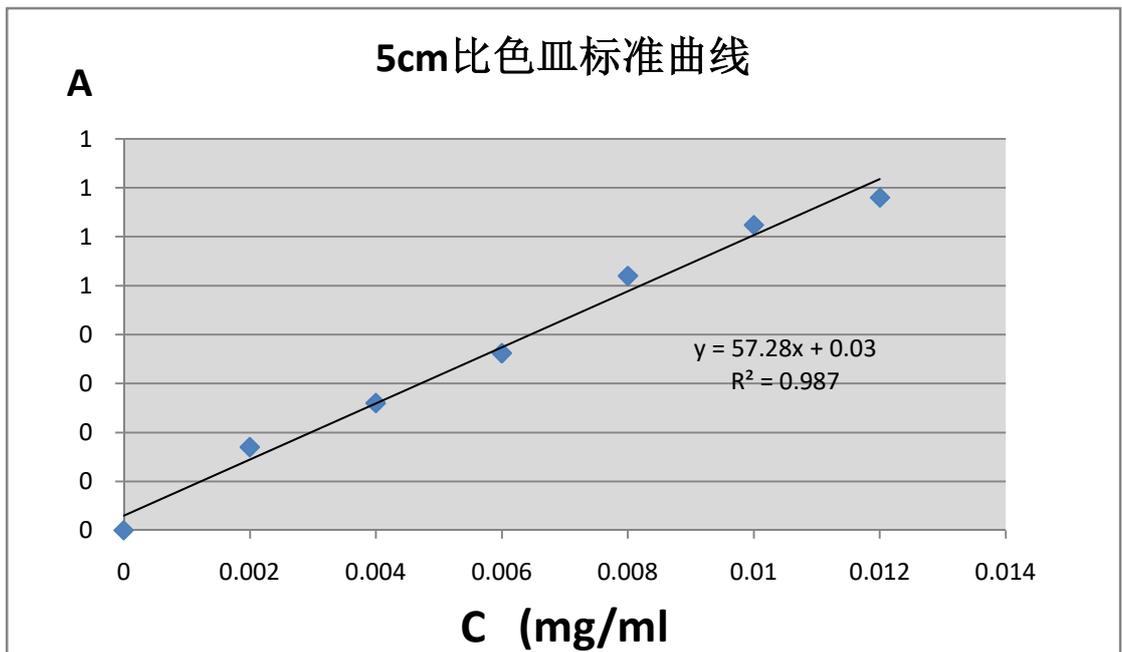


图 5

以上数据看出，用 1cm 的比色皿， $R^2=0.998$ ；用 5cm 的比色皿， $R^2=0.988$ 。用 1cm 的比色皿比用 5cm 的比色皿线性好。

5.1.2 精密度试验

选取 3 个样品，分别用 1cm 的比色皿和 5cm 的比色皿测试硫酸根离子含量

每个样品配制成 10 份，计算相对标准偏差，
结果如表 12、表 13

表12 1cm比色皿精密度试验结果

	1#	2#	3#
1	26.4	20.2	9.6
2	27.6	19.8	8.8
3	25.9	20.4	9.4
4	30.2	19.6	8.6
5	26.9	18.8	9.2
6	27.6	19.6	9.1
7	24.6	20.3	8.7
8	28.4	21.5	8.7
9	26.8	21.3	9.6
10	29.1	23.1	9.5
平均值	27.35	20.46	8.8
标准偏差	1.62	1.23	0.40
相对标准偏差 (RSD %)	5.91%	5.99%	4.51%
平均 RSD%	5.47%		

表13 5cm比色皿精密度试验结果

	1#	2#	3#
1	26.6	20.5	10.3
2	25.4	19.9	8.8
3	30.3	20.3	9.4

4	26.8	18.7	8.4
5	27.2	19.3	9.2
6	29.8	20.6	9.1
7	25.5	21.3	11.3
8	23.1	18.1	8.7
9	25.4	23.5	9.8
10	23.2	23.5	9.8
平均值	26.33	20.57	9.48
标准偏差	2.39	1.81	0.86
相对标准偏差 (RSD %)	9.09%	8.79%	9.07%
平均 RSD%	8.98%		

以上数据看出，用 1cm 的比色皿，平均 RSD=5.47%；用 5cm 的比色皿，平均 RSD=9.06%。用 1cm 的比色皿比用 5cm 的比色皿精密度好。

在这么多规格的比色皿中，一般用的比较多的是 1cm 的比色皿。而且在购置紫外分光光度计时，1cm 的比色皿也是标配。从形状和体积考虑，1cm 的比色皿是正方形，体积小；5cm 的是长方形，体积比较大，1cm 的比色皿清洗和使用比较方便，引入的误差也相应会小。综合线性和准确度的试验结果，本标准推荐使用 1cm 的比色皿。

5.2 盐酸加入量的影响

5.2.1 吸光度试验

盐酸的作用，一是给硫酸钡沉淀的形成提供酸性介质，二是消除体系中存在的碳酸根等干扰离子。在样品溶液中分别加入盐酸（1+3）溶液 0.50、1.00、1.50、2.00、2.50、3.00ml，按试验方法测定其吸光度，结果见表 15。随着酸度的增加，体系吸光度下降，当 PH 在 1 左右时体系的吸光度相对稳定。

表 14 盐酸加入量对吸光度的影响

盐酸加入量/ml	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50	3.00
吸光度	0.072	0.070	0.069	0.065	0.058	0.053

5.2.2 准确度试验

向3个已知 SO_4^{2-} 含量的样品中,加入一定量的 SO_4^{2-} 标准溶液,分别加入0.5ml和1.0ml的盐酸溶液,按试验方法测定其浊度,计算相应回收率,结果见表15和表16

表15 加1ml 盐酸的回收率试验结果

样品	原测定值 (ug)	加标后测定值 (ug)	加标量 (ug)	回收率%	平均	RSD%
1	110.69	329.23	219.78	99.44%	101.08%	2.30%
2	110.03	338.03	219.78	103.74%		
3	117.72	337.61	219.78	100.05%		

表16 加0.5ml 盐酸的回收率试验结果

样品	原测定值 (ug)	加标后测定值 (ug)	加标量 (ug)	回收率%	平均	RSD%
1	109.82	361.47	219.78	114.10%	107.45%	7.26%
2	110.25	350.67	219.78	109.39%		
3	112.72	329.99	219.78	98.86%		

以上数据看出,加1ml的盐酸比加0.5ml的盐酸回收率好,通过查阅大量文献资料,在硫酸根的浊度法测试中,加入1ml盐酸,吸光度值相对稳定。所以本方法选择盐酸(1+3)溶液1.00ml。

6 碳酸二甲酯不溶物的测定

按GB/T 19282-2014中3.8的规定进行。

7 游离酸含量的测定

按GB/T 19282-2014中3.9 的规定进行。

8 各金属含量的测定

按GB/T 19282-2014中3.3的规定进行。金属的测试方法,常用的有原子吸收(AAS)或电感耦合等离子体发射光谱法(ICP),对于多种金属的测试,ICP比原子吸收更快捷更方便。而且大多数用户购置了ICP,所以最终选择ICP为仲裁方法。

四、 标准水平分析

通过文献检索、网上查询,国内没有关于双氟磺酰亚胺锂盐(LiFSI)的相关国家、行业标准。按本标准生产的双氟磺酰亚胺锂盐,经用户单位检验和使用,品质优良,能够满足用户的要求。并经生产单位实践验证,本标准的各项技术指标合理,并具有一定的先进性。

五、 与现行法律，法规和强制的国家标准及相关标准协调配套情况。

本标准与现行法律，法规和强制的国家标准没有冲突。

五、 标准作为强制性或推荐性标准的建议

建议本标准应作为推荐性行业标准发布实施。

六、 贯彻标准的要求和措施建议

本标准反映了动力电池电解质用双氟磺酰亚胺锂盐（LiFSI）用户的需求，可积极向生产厂家及国内外用户推荐采用本标准。供需双方也可以在本标准基础上，对特殊要求可在订货合同中进行详细的约定或起草专项技术协议。

七、 重大分歧意见的处理经过和依据

无重大分歧意见

八、 废止现行有关标准的建议

无

九、 扩大应用的预期效果

双氟磺酰亚胺锂盐运用于动力电池，可提高电池的导电能力、充放电能力，可提高安全性，有利于推动新能源汽车的发展。近年来，世界上很多国家，尤其是美国、欧盟等一些发达国家实施了新能源汽车的鼓励措施，我国也出台了相应的补贴政策，促进了新能源车的销量增长和产业发展。新能源车具有非常好的节能减排效果。据专家对新能源车节能减排潜力分析，预计到 2020 年，推广的新能源车将节能 15 万千瓦时，减排二氧化碳约 39.4 万吨。

本标准的发布和实施，将会引导和规范动力电池电解质用双氟磺酰亚胺锂盐的质量控制，为生产、使用、贸易三方提供最基本的技术依据。依据本标准，要求生产方正确采用原材料，合理调整生产工艺，完善检测手段，为用户生产出更加满意的产品，同时也让使用方合理、高效、低耗地使用本产品，促进本行业的有序竞争和良性发展，更好地推动新能源的利用，也体现了与国际先进水平接轨。这对于积极响应低碳发展战略具有显著的经济价值和社会效应。

上海康鹏科技有限公司标准编制组

2018 年 5 月