

YS

中华人民共和国有色金属行业标准

YS/T XXXXX—202X

四氟硼酸锂

Lithium tetrafluoroborate

(工作组讨论稿)

202X - XX - XX 发布

2022 - XX - XX 实施

中华人民共和国工业和信息化部 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。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）提出并归口。

本文件起草单位：多氟多新材料股份有限公司。

本文件主要起草人：、、、。

四氟硼酸锂

1 范围

本文件规定了四氟硼酸锂的要求、检验方法、检验规则、标志、包装、运输、贮存以及订货单或合同内容。

本文件适用于由氟化氢与三氟化硼、氟化锂等作用制得的四氟硼酸锂。该产品用于锂离子电池电解液、锂离子超级电容器电解液的导电剂。

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使用于本文件；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 190-2009 危险货物包装标志
- GB/T 191-2008 包装储运图示标识
- GB/T 6678 化工产品采样总则
- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB/T 19282-2014 六氟磷酸锂产品分析方法

3 分子式和相对分子质量

分子式： LiBF_4

相对分子质量：93.7（按2018年国际相对原子质量）

4 要求

4.1 外观质量

产品为白色粉末，无目视可见的夹杂物。

4.2 化学成分

产品的化学成分应符合表1的规定，需方有特殊要求时，可由供需双方商定。

表 1

项目		指标	
		优等品	一等品
水分/（mg/kg）	≤	100	500
游离酸（以 HF 计）/（mg/kg）	≤	10	20

表 1 (续)

项目	指标	
	优等品	一等品
碳酸二甲酯(DMC)不溶物/(mg/kg) ≤	300	500
硫酸盐(以 SO ₄ ²⁻ 计)/(mg/kg) ≤	5	10
钠(Na)/(mg/kg) ≤	2	10
钙(Ca)/(mg/kg) ≤	2	10
镁(Mg)/(mg/kg) ≤	2	5
铁(Fe)/(mg/kg) ≤	10	20
镍(Ni)/(mg/kg) ≤	2	5
铬(Cr)/(mg/kg) ≤	2	5
铜(Cu)/(mg/kg) ≤	2	5
铅(Pb)/(mg/kg) ≤	2	5

5 试验方法

5.1 外观检验

在手套箱或干燥房内,用目视法判定外观。

5.2 化学成分

- 5.2.1 产品中水分的测定按附录 A 的规定进行。
 5.2.2 游离酸含量的测定按附录 B 的规定进行。
 5.2.3 碳酸二甲酯(DMC)不溶物含量的测定按附录 C 的规定进行。
 5.2.4 硫酸盐(以 SO₄²⁻计)含量的测定按附录 D 的规定进行。
 5.2.5 产品中阳离子含量的测定按附录 E 的规定进行。

6 检验规则

6.1 检查和验收

- 6.1.1 产品应由供方进行检验,保证产品质量符合本文件及订货单(或合同)的规定,并填写质量证明书。
 6.1.2 需方应对收到的产品按本文件的规定进行检验,如检验结果与本文件及订货单(或合同)的规定不符时,应在收到产品之日起三个月内向供方提供,由供需双方协商解决。如需仲裁,仲裁取样在需方进行。

6.2 组批

产品应成批提交验收,每批产品的净重由供需双方协商确定。

6.3 检验项目及取样

产品的检验项目和取样规定见表2。

表 2

检验项目	取样规定	要求的章条号	试验方法的章条号
外观质量	采样单元数按照GB/T 6678的规定确定，生产厂可从生产线上密闭取样，每批产品取样量不少于200g。对包装后成品采样时，采用清洁、干燥的氟化瓶取样，操作需在相对湿度小于0.001%的手套箱中进行。	4.1	5.2
化学成分		4.2	5.3

6.4 检验结果的判定

6.4.1 检验结果的数值修约和判定按 GB/T 8170 的规定进行。

6.4.2 外观质量不合格时，判该批产品不合格。

6.4.3 化学成分有一项不合格时，应从该批产品中加倍取样，对不合格项目进行重复试验。重复试验结果全部合格，则判定该批产品合格。若重复试验结果仍有不合格时，则判该批产品为不合格。

7 标志、包装、运输、贮存、质量证书

7.1 标志

产品的外包装上应该注明：

- a) 产品名称；
- b) 批号；
- c) 净重；
- d) 本标准编号；
- e) GB 190-2009 中规定的“毒性物质”标志以及 GB 191-2008 中规定的“怕雨”和“怕晒”标志。

7.2 包装

7.2.1 四氟硼酸锂应在密闭、干燥的条件下进行包装或使用在线自动包装装置。采用耐腐瓶包装，外用铝塑膜袋抽真空包装。

7.2.2 每瓶净含量 2.5kg、5kg、10kg、25kg。用户对包装有特殊要求时，可供需协商。

7.3 运输

产品在运输过程中应有遮盖物，避免日晒，严禁雨淋，防止包装破损。

7.4 贮存

7.4.1 四氟硼酸锂应贮存在干燥库房中，防止雨淋、受潮、日晒。

7.4.2 四氟硼酸锂在符合本标准规定的包装、运输、贮存条件下，自生产之日起保质期不少于 6 个月。

7.5 质量证明书

每批产品应附有质量证明书，其上注明：

- a) 供方名称、地址、电话、传真；
- b) 产品名称；
- c) 本标准编号；
- d) 批号；

- e) 出厂日期;
- f) 净重;
- g) 各项分析检验结果和技术监督部门印记。

7.6 订货单（或合同）内容

订购本文件所列产品的订货单（或合同）应包括下列内容：

- a) 产品名称;
- b) 净重;
- c) 包装方式;
- d) 本文件编号;
- e) 其他。

附录 A
(规范性附录)
水分的测定

A.1 范围

本方法适用于四氟硼酸锂（用于锂电池电解质的添加剂）中水分的测定。

A.2 方法一：带卡氏炉水分测试仪法

A.2.1 方法提要

使用卡氏炉，将双草酸硼酸锂加热至一定温度，以干燥空气为载气将蒸发的水蒸气引入反应杯与卡尔费休试剂反应，用库伦法测定水分含量。

A.2.2 试剂及设备

A.2.2.1 带卡氏炉的微量水分仪。

A.2.2.2 千分之一电子天平。

A.2.2.3 Fluka 卡尔费休试剂。

A.2.3 分析步骤

A.2.3.1 取样

在手套箱中称取约 0.5 g 试样，精确至 0.002 g，置于样品瓶中，以橡胶套封闭瓶口。同时做空白试验。

A.2.3.2 测定

检查卡氏试剂液位，加至 150 mL~200 mL 左右。将空白样品瓶及测试样品瓶放于进样架。开机，建立分析方法，设测试温度为 150 °C，漂移测定时间为 10 min，测定时间为 10 min，在计算方程中删除漂移值，计算单位为 ppm。输入空白、试样位置及所称样品质量。气泵启动后调整气体流速为 60 mL/min 左右。点击确定，先开始检测空白，再测试样品，所得测试结果即为试样水分结果（仪器已自动扣除空白值）。

A.2.4 分析结果的表述

仪器读数即为样品中水分的含量，仪器上显示的单位为 ppm，即为 mg/kg。

A.3 方法二：卡尔费休水分测试仪法

A.3.1 方法提要

使用特殊的卡尔费休试剂用电位法测定样品水分含量。

A.3.2 试剂及设备

A.3.2.1 微量水分测定仪。

A.3.2.2 千分之一电子天平。

A.3.2.3 无吡啶无醇型卡尔费休试剂：天津赛孚瑞（KFR-C10）。

A.3.3 分析步骤

在手套箱或干燥房中称取约 0.1 g~0.2 g 试样，精确至 0.002 g，置于微量水分测定仪中，输入样品质量，等待滴定完成后，仪器显示样品水分含量。

A.3.4 分析结果

仪器读数即为样品中水分的含量，仪器上显示的单位为 ppm，即为 mg/kg。

附录 B
(规范性附录)
游离酸的测定

B.1 范围

以溴百里香酚蓝为指示剂，用氢氧化钠标准溶液滴定试样中的游离酸。

B.2 试剂及设备

B.2.1 氢氧化钠标准溶液：0.01 mol/L。

B.2.2 冰水：在水中加适量冰块，待水温 $<4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时使用。

B.2.3 溴百里香酚蓝：1 g/L。

B.2.4 聚乙烯烧杯：250 mL。

B.3 分析步骤

减量法称取试样约 5 g~6 g (精确至 0.002 g)，将试样倒入已盛有 100 mL 冰水的聚乙烯烧杯中，迅速摇动烧杯使试样完全溶解，加入 10 滴溴百里香酚蓝指示液，用氢氧化钠标准滴定溶液快速滴定至浅蓝色 (10 s 不褪色)，即为终点。终点时溶液温度应仍保持 $\leq 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，同时进行空白试验。

B.4 分析结果的表述

以游离酸 (HF) 的质量分数 w_1 计，数值以 (mg/kg) 表示为：

$$w_1 = \frac{(V - V_0) \times C \times M \times 10^3}{m}$$

式中：

V ——滴定试验溶液所消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积，mL；

V_0 ——滴定空白试验溶液所消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积，mL；

c ——氢氧化钠标准滴定溶液浓度，mol/L；

m ——试料的质量，g；

M ——氢氟酸的摩尔质量，g/mol。(M=20.01)

B.5 允许差

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

附录 C
(规范性附录)

碳酸二甲酯 (DMC) 不溶物含量的测定

C.1 方法提要

以碳酸二甲酯溶解试样, 使用膜过滤装置过滤, 于 $105\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥至质量恒定。

C.2 试剂及设备

C.2.1 碳酸二甲酯: 水分 $< 0.0010\%$ 。

C.2.2 真空泵与过滤设备。

C.2.3 磁力搅拌器。

C.2.4 电热恒温干燥箱: 温度能控制在 $105\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

C.2.5 膜式过滤装置: 1000 mL, 与直径为 50 mm 过滤膜配套。

C.2.6 过滤膜: 材质为聚四氟乙烯, 孔径为 $0.45\text{ }\mu\text{m}$, 直径为 50 mm。

C.2.7 聚乙烯烧杯: 250 mL。

C.3 操作步骤

称取已于 $105\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥质量恒定的称量瓶和过滤膜质量, 精确到 0.0002 g 。用减量法称取 $5\text{ g}\pm 1\text{ g}$ 试样, 置于已干燥并盛有 125 mL 碳酸二甲酯的 250 mL 聚乙烯塑料烧杯中, 置于磁力搅拌器上搅拌至完全溶解, 用膜过滤装置抽滤, 再用碳酸二甲酯洗涤烧杯 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 $105\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥 120 min, 取出后于干燥器中冷却至室温, 称取称量瓶和过滤膜质量。同时进行空白试验。

C.4 分析结果的表述

以碳酸二甲酯 (DMC) 不溶物的质量分数 w_2 计, 数值以 (mg/kg) 表示为:

$$w_2 = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 10^6$$

式中:

m_2 ——空白过滤烘干后膜+称量瓶质量和过滤前的差值, g;

m_1 ——试样过滤烘干后膜+称量瓶质量和过滤前的差值, g;

m ——试料的质量, 单位为, g。

C.5 允许差

取平行测定结果的算数平均值为测定结果, 两次平行测定结果的绝对差值与算数平均值之比不大于 30%。

附录 D
(规范性附录)
硫酸盐含量的测定

D.1 范围

本方法适用于四氟硼酸锂（用于锂电池电解质的添加剂）中硫酸盐含量的测定。

D.2 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，当硫酸根离子含量较低时，在一定时间内硫酸钡呈悬浮体，使溶液浑浊，可于420nm波长下比浊。

D.3 试剂

D.3.1 氯化钡溶液：100g/L，现配现用。

D.3.2 硫酸盐标准溶液：1mL溶液含硫酸盐（SO₄）10μg。用移液管移取1mL按HG/T 3696.2配制的硫酸盐标准溶液，置于100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

D.3.3 仪器、设备

D.3.3.1 分光光度计：配备5cm的石英比色皿。

D.3.3.2 烧杯：聚四氟乙烯材质。

D.4 分析步骤

D.4.1 标准曲线的绘制

准确移取1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL硫酸盐标准溶液，分别置于50mL容量瓶中，加入约30mL水和3mL氯化钡溶液。用水稀释至刻度，摇匀，室温下静置20min。在420nm波长下，用5cm比色皿，以水调零，测量其吸光度。

D.4.2 测定

称量约3~4g试样，精确至0.0002g。将试样倒入已盛有20mL水的烧杯中，迅速摇动烧杯使试样完全溶解之后，将试样溶液过滤至50mL容量瓶中，用少量水冲洗玻璃漏斗3~4次，加入3mL氯化钡溶液。用水稀释至刻度，摇匀，室温下静置20min。在420nm波长下，用5cm比色皿，以水调零，测量其吸光度。根据与试样溶液吸光值相近的硫酸盐标准溶液中硫酸盐的质量计算四氟硼酸锂中硫酸盐的含量。

D.5 结果计算

硫酸根含量的质量分数 w_6 计，数值以mg/kg表示，按式（4）计算：

$$w_6 = \frac{m_1}{m_2} \times 10^{-6} \dots\dots\dots (4)$$

式中：

m_1 ——与试样溶液吸光值相近的硫酸盐标准溶液的硫酸盐的质量，单位为克（g）；

m_2 ——试样质量，单位为克（g）。

附录 E
(规范性附录)
阳离子含量的测定

E.1 方法提要

在具有耐氢氟酸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。

E.2 试剂及设备

E.2.1 混合标准溶液: 10 $\mu\text{g/mL}$ (Ca、Cr、Cu、Fe、Mg、Na、Ni、Pb)。

E.2.2 硝酸冲洗溶液: 5% (优级纯)。

E.2.3 水: 一级水。

E.2.4 电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES)

E.2.5 溶样瓶: 容积为 100 mL, 材质为四氟乙烯-全氟烷氧基乙烯基醚共聚物 (PFA)。

E.3 分析步骤

E.3.1 试验溶液的制备

称取约 1.0 g~2.0 g 试样 (精确至 0.0002 g), 置于 100 mL 洗净烘干的 PFA 中, 用水稀释至 50 g~100 g (50~100 倍), 摇匀。

E.3.2 曲线标准溶液的配制

在一个洗净并烘干的 PFA 瓶中称取 4 g~5 g 标准溶液, 用水稀释至 80 g~100 g 并摇匀, 配成 0.5 $\mu\text{g/mL}$ 的曲线标准溶液, 再分别称取 40 g、8 g、4 g、0 g 曲线标准溶液 (0.5 $\mu\text{g/mL}$) 在 4 个 PFA 瓶中, 都稀释至 80 g, 摇匀, 配制成 0.25 $\mu\text{g/mL}$ 、0.05 $\mu\text{g/mL}$ 、0.025 $\mu\text{g/mL}$ 、0 $\mu\text{g/mL}$ 的曲线标准溶液。

E.3.3 测定

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并冲洗干净以后, 以水为空白, 对工作曲线标准溶液进行测定, 以被测阳离子浓度为横坐标, 各阳离子对于的响应值为纵坐标绘制工作曲线。

同样仪器条件下, 待仪器冲洗干净, 测定样品空白和试验溶液中各阳离子的响应值, 在标准曲线中查出试样溶液中被测阳离子的质量浓度 (mg/kg)。

E.4 分析结果的表述

测样前, 输入稀释前后质量, 测试结束后, 从仪器上可直接读出单位为 mg/kg 的分析结果。

E.5 允许差

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 30%。