

制定化工行业标准电池用磷酸二氢钠编制说明

（征求意见稿）

一、任务来源

根据工业和信息化部办公厅关于《印发 2023 年第三批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》工信厅科函〔2023〕291 号的要求，全国化学标准化技术委员会无机化工分技术委员会于 2024 年完成《电池用磷酸二氢钠》化工行业标准的制定工作。计划编号：2023-1074T-HG。该化工行业标准由共同起草，由全国化学标准化技术委员会无机化工分技术委员会负责技术归口。

二、制定标准的意义

近年来，发展具有可靠和高效储能系统的可充电电池（二次电池）是一大趋势。现如今大多数运用于市场的电池是以锂元素作为原材料。然而，锂资源十分稀缺（仅占地壳的 0.0065%）且分布不均，导致相应的正极材料原料短缺且价格昂贵，难以满足未来市场的发展要求。

钠与锂同族，两者具有相似的化学性质，与锂资源相比，钠的储量更丰富、成本更低。钠（Na）被认为是在二次电池中取代锂（Li）的最有前途的候选者。钠离子电池的电化学性能在很大程度上取决于正极和负极材料固有的化学性质，其中正极材料在实现优异的 Na 存储方面起着重要作用，正极材料决定了钠离子电池的安全性、价格、能量密度和功率密度。

电池用磷酸二氢钠为制备层状过渡金属氧化物和聚阴离子型化合物两类钠离子电池正极材料（如焦磷酸磷酸铁钠、磷酸钒钠、锰酸钠等）的主要钠源。其对化学成分、磁性物质含量、磁性金属颗粒数等技术指标的要求管控严格，其质量是影响钠离子电池正极材料应用性能的重要因素。钠离子电池已从实验室走向商业化应用阶段，2023 年将开启规模化应用，市场占有率将持续提升，预计 2024 年其钠电池正极材料的需求量将达到 70 万吨/年。目前产品主要生产企业有湖北万润、武汉联德等。

电池级材料对化学成分含量、磁性物质含量、磁性金属颗粒数等技术指标的要求与普通试剂级或工业级不同，尤其是对磁性物质含量、磁性金属颗粒数管控严格。

磷酸二氢钠作为钠离子电池正极材料的原料，缺乏电池用产品的标准。当前钠离子电池产业化需求迫切、进展迅速，钠离子电池正极材料企业及磷酸二氢钠生产企业均需要《电池用磷酸二氢钠》标准来促进行业发展。制定《电池用磷酸二氢钠》产品标准，有利于钠离子电池用磷酸二氢钠的规范生产、质量统一、广泛应用，进而推进我国新能源产业的更快发展。

三、产品概况

3.1 产品性质

产品名称：磷酸二氢钠[7558—80—7] monosodium phosphate; sodium dihydrogen orthophosphate

分子式： $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

相对分子量： 156.01

无色斜方晶系结晶。相对密度 1.91。熔点 60℃，25℃水中溶解度 850g/l。易溶于水，其水溶液呈酸性；不溶于醇。在湿空气中易结块。加热至 95℃时脱水成无水物，在 190~204℃时转化成酸式焦磷酸钠，在（204~244）℃是形成偏磷酸钠。

3.2 产品用途

电池用磷酸二氢钠在制备钠离子电池正极材料时提供磷酸根。近年来随着对储能材料开发的快速发展，钠电池的需求量每年以数倍量的进度迅猛发展。

3.3 生产方法

电池用磷酸二氢钠生产方法主要有中和法。将一定浓度的磷酸加入反应器中，在搅拌下与高纯碳酸钠或氢氧化钠中和反应，经冷却、结晶、离心分离、干燥即得成品。

四、国内生产情况

国内生产电池用磷酸二氢钠的企业有：武汉联德化学品有限公司等。

五、制标原则

- 1 本着积极采用国际标准和国外先进标准的原则；
- 2 有利于促进技术进步，提高产品质量的原则；
- 3 有利于合理利用资源，提高经济效益的原则；
- 4 符合用户要求，保护消费者利益，促进对外贸易的原则；
- 5 遵循科学性、先进性、统一性的原则。

六、制标依据

- 1 国内厂家生产质量月报及客户要求；
- 2 生产厂家的累积数据；
- 3 编制过程中的验证数据。

七、国内外标准对比

到目前为止，查阅到的国内外标准有：GB 1886.336—2021 食品安全国家标准 食品添加剂 磷酸二氢钠、HG/T 2767—2010 工业磷酸二氢钠。没有查阅到用于电池用磷酸二氢钠的标准。本标准的制定根据国内电池用磷酸二氢钠生产企业的实际生产情况以及用户的需求设置相关的指标要求和试验方法。

八、简要编制过程

1 前期调查和准备工作

全国化学标准化技术委员会无机化工分会接到制定《电池用磷酸二氢钠》化工行业标准的任务后，首先查阅了国内外标准及有关技术资料，并向生产、使用单位发函，进行调查并征求制定标准的意见，通过调查函向生产企业和用户了解该产品生产情况、目前标准的执行情况及对新标准的建议。

2 召开工作方案会

对收集到的国内外标准及制标的意见建议进行汇总、分析，在此基础上提出了文献小结。2024年3月在成都市召开了制定标准工作方案会，会上各企业和归口单位的代表对国内外标准情况、指标和试验方法进行了认真地分析和讨论，初步确定了电池用磷酸二氢钠化工行业标准需要制定的内容，提出了工作方案，安排了试验工作和进度。会后各有关单位根据工作方案的安排进行了试验验证工作。

8.3 提出征求意见稿

2024年6月提出了该标准草案征求意见稿、编制说明。向无机分会委员和国内生产厂征求意见，同时在网上公开征求意见。

九、标准内容说明

1 范围

本文件适用于电池用磷酸二氢钠。本产品主要用于制造钠离子电池正极材料。

2 指标项目设立

本次标准的制定共设定主含量（以 NaH_2PO_4 计）、干燥减量、水不溶物、pH (10g / L 溶液)、砷、锰、铁、铝、镍、铬、铜、锌、镉、钴、钙、镁、钾、氟化物、硫化物、氯化物和共 21 项指标项目。

3 指标参数的确定

本次制定标准，指标参数的设置主要从用户要求出发、考虑原料质量水平、生产工艺几个方面考虑。其中，除了原料可能移入的杂质外，还包括了影响钠电池质量的离子含量，如：硫酸盐的含量高会降低磷酸铁锂的电化学性能。作为原料的磷酸二氢钠应严格控制硫酸盐含量。作为制备锂离子电池正极材料原料的磷酸二氢钠应严格控制金属杂质含量。杂质元素含量是磷酸铁锂电极材料的重要指标。杂质含量过高会

影响电极材料的纯度，有些金属元素杂质还会对电化学性能产生有害影响，在实际生产中磷酸铁锂材料需要控制的杂质元素主要包括锰、铁、铝、镍、铬、铜、锌、镉、钴、钙、镁、钾。

具体指标设置如下表。

项目	指标
主含量（以 NaH_2PO_4 计）（以干基计） w/%	98~103
干燥减量 w/%	20.0~25.0
水不溶物 w/%	≤ 0.1
pH(10g / L 溶液)	4.1~4.7
砷 (As) / (mg/kg)	≤ 3
锰 (Mn) / (mg/kg)	≤ 5
铁 (Fe) / (mg/kg)	≤ 10
铝 (Al) / (mg/kg)	≤ 10
镍 (Ni) / (mg/kg)	≤ 5
铬 (Cr) / (mg/kg)	≤ 5
铜 (Cu) / (mg/kg)	≤ 2
锌 (Zn) / (mg/kg)	≤ 2
镉 (Cd) / (mg/kg)	≤ 2
钴 (Co) / (mg/kg)	≤ 5
钙 (Ca) / (mg/kg)	≤ 20
镁 (Mg) / (mg/kg)	≤ 10
钾 (K) / (mg/kg)	≤ 100
氟化物（以 F 计） / (mg/kg)	≤ 15
硫化物（以 SO_4 计） / (mg/kg)	≤ 50
氯化物（以 Cl 计） / (mg/kg)	≤ 30
磁性物质 / (mg/kg)	≤ 0.25

4 试验方法的确定

（1）主含量（以 NaH_2PO_4 计）含量的测定

测定磷酸盐含量的重量法，即在酸性介质中以喹钼柠酮沉淀剂将试验溶液中的磷酸根全部形成磷钼酸喹啉沉淀，沉淀经过滤、烘干、称量后计算主含量。此方法广泛用于我国磷酸盐行业中磷酸盐主含量的测定，此方法经生产单位长期使用测定结果准确、稳定、可靠。此外，磷酸一氢盐二氢盐采用酸碱滴定可以达到快速、准确的测定。

本标准的制定磷酸二氢钠主含量的测定采用重量法和酸碱滴定法并列，重量法为仲裁法。

（2）干燥减量的测定

目前工业品标准和食品添加剂标准中的干燥减量采用 105℃干燥 4 小时后进行测定。因此我国标准的干燥减量的测定采用 105℃干燥 4 小时，干燥后的试样可以用于主含量的测定。

（3）水不溶物的测定

采用重量法，即试样溶于水后，经过滤、洗涤、干燥后称量。此方法经厂家长期采用，其测定结果稳定、准确、可靠，

（4）pH 的测定

pH 的测定采用 pH 计法。本标准的制定 pH 的测定采用 pH 计法，配制成 10g/L 的水溶液。

（5）砷含量

砷含量测定方法应生产单位的要求引用了 GB/T 23947.1~3 无机化工产品中砷测定的通用方法，列出了三个方法：二乙基二硫代氨基甲酸银光度法、砷斑法、原子荧光光谱法，并且列入电感耦合等离子体发射光谱法。二乙基二硫代氨基甲酸银光度法列为仲裁法。

（6）杂质金属离子的测定

对产品中金属杂质的检测采用电感耦合等离子体发射光谱法。生产单位日常检验对产品中金属杂质的检测采用电感耦合等离子体发射光谱法，试样经酸溶解后由载气带入雾化系统进行雾化后，以气溶胶形式进入等离子体，在高温和惰性气体中被充分蒸发、原子化、电离和激发，发射出所含元素的特征谱线，根据元素浓度与元素特征谱线的强度的关系，对相应元素进行定量分析。电感耦合等离子体发射光谱法是测定微量元素的常用方法，具有检出限低、多元素同时测定、测定结果准确的优点。本标准的制定，锰、铁、铝、镍、铬、铜、锌、镉、钴、钙、镁、钾金属杂质的测定采用电感耦合等离子体发射光谱法。

(7) 氟化物的测定

氟化物的测定采用氟离子选择电极法，即在 pH 5.5~6.0 的酸性介质中，以饱和甘汞电极为参比电极，氟离子选择电极的氟化镧单晶膜对氟离子产生选择性的对数响应，氟电极和饱和甘汞电极在被测试液中，电位差可随溶液中氟离子活度的变化而改变。此方法经生产厂家长期使用测定结果准确、稳定、可靠。本标准的制定氟化物的测定采用氟离子选择电极法。同时并列了离子色谱法为法。

(8) 硫化物

硫酸盐含量的测定有采用电感耦合等离子体发射光谱法。电感耦合等离子体发射光谱法的原理是：试样溶解后，用电感耦合等离子体发射光谱仪进行测定，以硫酸根含量和特征谱线强度绘制工作曲线，测定硫酸根含量。同时并列了离子色谱法为法。

(9) 氯化物

产品中氯化物的检测采用目视比浊法。即在酸性介质中，氯化物与硝酸银形成氯化银白色胶状沉淀，当氯离子含量低时形成混浊液，与标准比浊溶液以目视比浊法测定。此方法为无机化工产品中测定氯化物的经典方法，测定结果准确、稳定、可靠。本标准的制定氯化物的测定采用目视比浊法。同时并列了离子色谱法为法。

(10) 磁性物质

磁性物质主要涉及铁、锌、镍、铬。经对搜集到的方法资料对比，基本都是采用磁棒吸附，然后用王水溶解，采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定磁性物质元素（铁、锌、镍、铬）特征谱线的强度，以工作曲线法定量。

十、标准属性

本标准推荐为推荐性标准。

十一、水平分析

本标准根据我国电池用磷酸二氢钠的实际生产情况和用户的需要进行制定，分析方法完善，适于生产企业日常检验快速准确的需要，分析方法均采用经典的方法，数据准确、可靠。本标准达到国内先进水平。

电池用磷酸二氢钠连续批次质量数据（江苏科伦多）

项目	指标	批次							
		23020101	23020501	23020801	23020901	23030501	23040401	23040901	23042701
主含量%	98~103	98.89	99.02	99.15	99.21	98.97	99.02	99.27	99.34
水不溶物%	≤0.1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
pH	4.1~4.7	4.30	4.32	4.29	4.31	4.41	4.25	4.30	4.34
砷（As）mg/kg	≤ 3	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
锰（Mn）mg/kg	≤ 5	ND	ND	ND	0.30	0.25	0.53	0.49	0.12
铁（Fe）mg/kg	≤ 10	5.27	6.28	5.54	4.35	6.28	6.38	6.51	5.64
铝（Al）mg/kg	≤ 10	0.65	ND	0.10	ND	0.51	1.30	0.62	0.41
镍（Ni）mg/kg	≤5	0.32	ND	ND	0.30	0.30	0.10	0.17	0.28
铬（Cr）mg/kg	≤5	9.4	8.63	9.51	10.70	7.78	9.6	8.42	5.51
铜（Cu）mg/kg	≤2	0.20	ND	ND	0.40	0.37	0.15	0.16	0.22
锌（Zn）mg/kg	≤2	ND	1.57	0.80	ND	0.12	ND	ND	0.12
镉（Cd）/（mg/kg）	≤2	0.36	ND	ND	0.40	0.26	0.30	0.08	0.35
钴（Co）/（mg/kg）	≤5	0.21	0.27	0.20	0.54	0.51	0.24	0.51	0.36
钙（Ca）mg/kg	≤20	6.77	8.63	6.12	11.95	7.84	3.9	10.28	8.51
镁（Mg）mg/kg	≤10	ND	1.70	0.33	0.90	ND	ND	2.49	0.42
钾（K）mg/kg	≤100	83.5	10.2	21.7	14.6	30.32	49.7	51.1	51.1
氟化物（以 F 计）mg/kg	≤15	3.5	2.8	3.8	3.9	4.2	3.5	4.1	4.0
硫化合物（以 SO ₄ 计）mg/kg	≤50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
氯化物（以 Cl 计）mg/kg	≤ 30	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
磁性物质 mg/kg	≤ 0.25	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03

电池用磷酸二氢钠连续批次质量数据（武汉联德）

项目	指标	批次							
		1	2	3					
主含量%	98~103	99.1	99.3	99.1					
水不溶物%	≤0.1	0.01	0.01	0.02					
pH	4.1~4.7	4.5	4.4	4.5					
砷（As）mg/kg	≤ 3	≤ 3	≤ 3	≤ 3					
锰（Mn）mg/kg	≤ 5	1	1	1					
铁（Fe）mg/kg	≤ 10	2	5	6					
铝（Al）mg/kg	≤ 10	1	1	1					
镍（Ni）mg/kg	≤5	1	1	1					
铬（Cr）mg/kg	≤5	1.4	1.5	1.4					
铜（Cu）mg/kg	≤2	≤ 1	≤ 1	≤ 1					
锌（Zn）mg/kg	≤2	≤ 1	1	≤ 1					
镉（Cd）/（mg/kg）	≤2	≤ 1	≤ 1	≤ 1					
钴（Co）/（mg/kg）	≤5	≤ 1	≤ 1	≤ 1					
钙（Ca）mg/kg	≤20	10	15	16					
镁（Mg）mg/kg	≤10	4	6	5					
钾（K）mg/kg	≤100	60	80	68					
氟化物（以 F 计）mg/kg	≤15	3	3	3					
硫化合物（以 SO ₄ 计）mg/kg	≤50	≤50	≤50	≤50					
氯化物（以 Cl 计）mg/kg	≤ 30	≤ 30	≤ 30	≤ 30					
磁性物质 mg/kg	≤ 0.25	——							