

修订《六氟磷酸锂》化工行业标准编制说明

(征求意见稿)

一、工作简况

(一) 任务来源

1、基本信息

根据“工业和信息化部办公厅工信厅科函〔2025〕528号文《关于印发2025年第五批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》”的要求，2026年12月完成《六氟磷酸锂》化工行业标准的修订工作，计划编号为：2025-1237T-HG。本标准由多河南省氟基新材料科技有限公司、江苏九九久科技有限公司、广州天赐高新材料股份有限公司、浙江中欣氟材股份有限公司、莹科新材料股份有限公司、浙江省化工研究院有限公司、瑞士万通中国有限公司、多氟多新材料股份有限公司、四川中蓝新能源材料有限公司、多氟多海纳新材料有限责任公司、中海油天津化工研究设计院有限公司等共同起草。本标准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。

2、简要情况

1) 产品概况

产品名称：六氟磷酸锂

分子式： LiPF_6

相对分子质量：151.90（按2022年国际相对原子质量）

产品性质：六氟磷酸锂（ LiPF_6 ）白色颗粒状或粉末状固体，形貌不同，流动性和溶解性不同。熔点 $200\text{ }^\circ\text{C}$ （分解温度），白色颗粒状的相对密度1.50，粉末状的密度会小一些；易潮解，与空气中的微量水分发生反应生成氢氟酸（HF）等；受热易分解，在干燥氮气中 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 开始分解，在空气中 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 开始分解，应在低温下储存；在电解液中的比固体的六氟磷酸锂热分解温度要高。六氟磷酸锂易溶于水、还溶于低浓度甲醇、乙醇、丙酮、碳酸酯类等有机溶剂。六氟磷酸锂对皮肤的腐蚀性强，操作时需佩戴耐酸碱手套，如皮肤上不慎沾染，需要马上用流水清洗，而后用5%的葡萄糖酸钙溶液浸泡0.5h以上，严重者需马上送医院治疗。

产品用途：用于锂离子电池。

2) 生产方法

六氟磷酸锂的合成方法主要有气固反应法、氟化氢溶剂法、有机溶剂法和离子交换法，其中氟化氢溶剂法是目前国内应用最为广泛的六氟磷酸锂制备方法。氟化氢溶剂法是将氟化锂溶解在无水氟化氢中形成 $\text{LiF}\cdot\text{HF}$ 溶液，再通入高纯 PF_5 气体进行反应，从而得到六氟磷酸锂晶体，再经过分离、干燥得到六氟磷酸锂产品。

3、目的意义

六氟磷酸锂（Lithium Hexafluorophosphate）是一种重要的无机化工产品，是锂离子电池电解质的一种。主要用于生产含锂的高性能电池，保证电池在充放电过程中有充足的锂离子实现充放电循环。由于其溶解度、电化学稳定性、电导率、高低温性能、循环寿命等各项性能制标都比较均衡，因而得到了广泛的应用。近几年，随着电动汽车和储能市场的快速发展，LiPF₆ 的市场需求逐年增长。

LiPF₆主要用于电解液，LiPF₆生产的电解液主要用于新能源汽车动力电池领域、3C 电子的消费电池领域和储能电池领域等。由于要制造成性能各异的离子电池，所以添加量也会有所不同。目前，我国是全球最大的 LiPF₆生产大国，2021 年中国 LiPF₆产量为 5.2 万吨，占据全球产量近 80%。受下游新能源汽车、储能锂电池市场的推动，LiPF₆ 项目不断建成投产，产能持续释放，2022 年中国 LiPF₆ 产量达 10.14 万吨，较 2021 年增加了 4.94 万吨，同比增长 95%。2023 年全球六氟产能约 32.5 万吨，全年出货量约 14.98 万吨（其中，国内出货量约为 14.13 万吨，国出货量约为 0.85 万吨）。在进出口方面，中国六氟磷酸锂市场呈现出一定的波动性。近年来，随着国内市场的不断扩大和产能的提升，中国六氟磷酸锂的进口量逐渐减少，而出口量则有所增加。这反映出中国在全球六氟磷酸锂市场中的地位逐渐提升，同时也意味着中国企业在国际市场上的竞争力不断增强。主要生产厂有多氟多、天赐、新宙邦、永太科技、九九久等。

（二）主要工作过程

1、起草阶段（2025.4~2025.6）

1) 起草工作组

由河南省氟基新材料科技有限公司、江苏九九久科技有限公司、广州天赐高新材料股份有限公司、浙江省化工研究院有限公司、万华化学集团股份有限公司、瑞士万通中国有限公司、中海油天津化工研究设计院有限公司等单位组成起草标准工作组。

2) 分工情况

天津院主要负责资料收集、编写文献小结、召开标准工作方案会、数据统计、编写标准各阶段草案、编制说明及相关附件等工作。其他单位主要负责试验方法验证及数据累积工作。

3) 调查研究过程

天津院接到上级部门下达的制定标准计划后进行了调研及资料准备工作。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，广泛征求对标准修订工作的意见，在此基础上提出了文献小结。2026 年 4 月 8 日在天津市召开了标准工作方案会，参加会议的单位就各自的产能、生产工艺、产品质量和用户使用情况进行了介绍。与会代表就此标准的指标项目和指标参数、分析方法及检验规则、包装、贮存、运输等内容进行了深入、细致的讨论，提出了工作方案，并对各项工作任务及工作进度做了详细的安排。

4) 验证过程

起草工作组成员针对天津院提出的试验验证方案，进行了试验验证。

对比验证数据分析及验证评价（或结论）。

2、标准征求意见阶段（2026.6~2026.7）

1) 广泛征求意见

在起草阶段工作基础上，由负责起草单位对工作组讨论稿进行了进一步的讨论和修改，其后提出标准草案征求意见稿及编制说明。于 2026 年 6 月开始向无机化工分技术委员会的委员、生产、使用及检验机构等单位发送了电子文件征求意见稿及编制说明，并在天津院官网上(www.trici.com.cn)公开征求意见。

二、修订标准的原则和依据

1 修标原则

- 1) 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。

2 修标依据

- 1) 相关国行标、企业标准；
- 2) 用户要求；
- 3) 生产厂家质量月报；
- 4) 生产厂家试验验证数据。

三、国内外标准概况

目前未收集到六氟磷酸锂相关的国外标准，国内标准收集到国内生产企业的企业标准。收集到的各标准对比如附表1，指标设置分别有主含量、碳酸二甲酯（DMC）不溶物、水分、游离酸、硫酸根、氯、氟以及杂质金属阳离子。指标设置基本参考了HG/T 4066—2015《六氟磷酸锂》，分析方法采用了GB/T 19282—2014《六氟磷酸锂产品分析方法》。

四、标准主要内容及确定依据

1 警告

根据 GB 12268—2025 第 6 章的规定，本品属第 8 类腐蚀性物质，本次制定在标准正文之前增加警示语：按 GB 12268—2025 第 6 章的规定，本产品属第 8 类腐蚀性物质，操作时应小心谨慎。使用本文件的人员应有正规实验室的实践经验。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。

2 范围

本标准范围确定为：

本文件规定了六氟磷酸锂的要求、试验方法、检验规则、标志、标签、包装、运输和贮存。

本文件适用于六氟磷酸锂。产品的应用范围以条文的注给出：该产品主要用作锂离子电池电解液的电解质。

3 产品指标要求的确定

3.1 外观

根据产品形状，本标准产品外观确定为：白色粉末。

3.2 指标项目的修订

在指标项目设置时主要考虑了原料带入杂质、生产过程中引入的杂质，并且对电池行业产生不利影响的杂质。

3.2.1 删除砷含量指标

此次修订标准计划项目立项阶段，生产厂提出删除砷（As）含量的指标项目，理由如下：砷为非金属，在六氟磷酸锂中少量的砷是以六氟砷酸锂的形式存在。六氟砷酸锂是一种性能优良的电解质。在许多溶剂中不但稳定，而且溶解度大，导电性非常好。低温性能也良好，在零下 40℃时也能正常工作。通过对多种锂盐调研中发现，锂电池用电解质盐各有优势。根据电化学稳定性、导电率、耐氧化性分析，得到以下结果：

电化学稳定性： $\text{LiClO}_4 > \text{LiAsF}_6 > \text{LiPF}_6 > \text{LiBF}_4 > \text{LiCF}_3\text{SO}_3 > \text{LiAlCl}_4$ 。

导电率： $\text{LiAsF}_6 > \text{LiPF}_6 > \text{LiClO}_4 > \text{LiBF}_4$

耐氧化性： $\text{LiAsF}_6 > \text{LiPF}_6 > \text{LiBF}_4 > \text{LiClO}_4$

综上所述，六氟砷酸锂电化学稳定性、导电性、耐氧化性方面都比六氟磷酸锂有优势，所以痕量的砷不仅不会对电池性能造成伤害，还能提高电池性能。目前调研六氟磷酸锂产品中随着生产工艺的不断升级，产品的砷含量已都在 1 ppm 以下，含量为超痕量，完全不会对环境造成影响。建议修订过程中删去砷含量指标。

未列入铝、汞等指标，是考虑上述元素对电池性能影响微弱，无需特别监控。在电池的构成中，极片本身就采用铝作为关键材料，这表明铝在电池体系中是常见且被广泛接受的元素。从电池的工作原理和性能表现来看，铝在六氟磷酸锂中的微量存在，并不会对电池的电化学性能、充放电效率、循环寿命等核心指标产生显著影响。进一步的研究和实际测试数据也证实，铝在六氟磷酸锂中的含量变化对电池整体性能的影响处于可忽略的范围。因此，综合考虑检测成本和实际效果，认为无需对六氟磷酸锂中的铝进行特别监控。汞在原料无引入来源，长期监控无意义。从原料供应链角度深入分析，在生产体系以及可追溯的原料渠道中，均未发现汞的引入途径。经过对原料采购、运输、储存等全流程的详细排查，结合长期的质量监控数据，确认不存在汞污染的风险。基于此，若仍设置汞的控制指标，不仅会增加不必要的检测成本和工作量，还可能因过度检测而分散对关键质量指标的关注。因此，从科学合理和资源有效利用的角度出发，取消六氟磷酸锂中汞的控制要求。对于砷元素，我们通过建立严格的原料追溯体系和供应商管理机制，对砷的来源进行了全面且有效的监控。从原料采购源头开始，对每一批次原料进行砷含量检测，并建立详细的数据库。经过长期的数据积累和分析，发现所有原料中的砷含量均处于极低水平，远低于可能对电池性能产生负面影响的阈值。此外，适量的砷在电解液中实际上对电池稳定性具有一定的促进作用。相关研究表明，在合理的浓度范围内，砷可以参与电池内部的电化学反应，优化电极表面的界面性质，提高电池的充放

电稳定性和循环寿命。

3.2.2 钙含量

根据六氟磷酸锂多年的产品质量，此次将钙含量由 2 mg/kg 降至 1 mg/kg。

3.2.3 其他

氯化物、硫酸盐会影响电极寿命，金属杂质和不溶物会影响电池的充放电性能，这些指标项目在已有的电池原料中也是要求的重点项目，因此其他项目维持原标准设置。

综合分析，修订后本标准确定的指标项目为主含量、碳酸二甲酯（DMC）不溶物、水分、游离酸、硫酸根、氯离子、铁、钾、钠、钙、镉、铬、铜、镁、镍、铅和锌共 17 项指标。

修订前后各项指标要求设置见下表 1。

表 1 本次修订标准确定各项指标要求

项目		指标	
		修订后 HG/T 4066	HG/T 4066—2015
六氟磷酸锂 w/%	≥	99.95	99.95
碳酸二甲酯（DMC）不溶物/ w/%	≤	0.0200	0.0200
水分/ w/%	≤	0.0020	0.0020
游离酸（以 HF 计）/ w/%	≤	0.0090	0.0090
硫酸盐（以 SO ₄ 计）/（mg/kg）	≤	5	5
氯化物（以 Cl 计）/（mg/kg）	≤	2	2
铁（Fe）/（mg/kg）	≤	2	2
钾（K）/（mg/kg）	≤	1	1
钠（Na）/（mg/kg）	≤	2	2
钙（Ca）/（mg/kg）	≤	1	2
镉（Cd）/（mg/kg）	≤	1	1
铬（Cr）/（mg/kg）	≤	1	1
铜（Cu）/（mg/kg）	≤	1	1
镁（Mg）/（mg/kg）	≤	1	1
镍（Ni）/（mg/kg）	≤	1	1
铅（Pb）/（mg/kg）	≤	1	1
锌（Zn）/（mg/kg）	≤	1	1
砷（As）/（mg/kg）	≤	1	—

4 试验方法的确定

本次修订标准各项目确定的试验方法仍引用 GB/T 19282—2014《六氟磷酸锂产品分析方法》。在修订本标准过程中，同时讨论了 GB/T 19282 中方法的修订，待确定基本方法后即刻上报国标计划。

4.1 主含量测定

主含量的确定采用差减法，就是用 100%减去所有杂质，确定六氟磷酸锂的含量。

4.2 碳酸二甲酯（DMC）不溶物的测定

此次修订标准仍是采用 GB/T 19282 中规定过滤膜装置进行抽滤。

4.3 水分的测定

同类产品标准中水分的测定方法大多采用 GB/T 19282—2014，此次修订后仍采用该方法：卡尔费休水分测定仪（库伦电量法）对水分进行快速测定。

4.4 游离酸的测定

通过控制测定溶液的温度，使得试样在测定过程中降低分解速度，通过快速酸碱滴定测定溶液中的游离酸。此次制定本标准仍引用 GB/T 19282—2014。

4.5 硫酸根和氯离子的测定

硫酸根和氯离子直接引用了 GB/T 19282—2014 中试验方法，采用的目视比浊法。但考虑到确定主含量差减法需要确定杂质离子的相对准确含量，预审会确定除引用了 GB/T 19282—2014 离子色谱法测定硫酸根和氯离子

4.6 铁等11项金属杂质含量的测定

修订后仍引用了 GB/T 19282—2014：电感耦合等离子体原子发射光谱法。该方法（ICP）已广泛用于电池（锂电、钠电）材料中金属离子含量的测定。

5 检验规则

本标准采用型式检验和出厂检验，六氟磷酸锂、碳酸二甲酯（DMC）不溶物、水分、游离酸、钙、铁、钾和钠含量为出厂检验项目

每批产品不超过 5 t。

6 标志、标签及随行文件

根据产品性质，包装上应标识 GB 190 中规定的“腐蚀性物质”标签。根据 GB/T 191—2025 中要求，应有“避免日晒”和“避免雨淋”标志。

7 包装、运输、贮存

根据六氟磷酸锂的特殊化学性质，产品应在密闭、干燥条件进行包装。净含量不小于 25 kg 的产品采用符合 GB 150.1~150.4—2011 要求的不锈钢桶包装，不锈钢桶应耐压能力大于 0.08 MPa ~ 0.1 MPa，内充惰性气体（气压不小于 30 kPa，上限 80 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 的产品采用耐腐瓶包装，外用铝塑膜袋抽真空包装。也可根据用户要求进行包装。

附件：连续批次六氟磷酸锂质量数据表（产线D），5月份连续10批次

批次	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
六氟磷酸锂 w/%	99.98	99.98	99.98	99.98	99.97	99.98	99.98	99.98	99.98	99.98
碳酸二甲酯（DMC）不溶物 （mg/kg）	137	155	164	167	187	176	173	143	169	155
水分 w/%	0.00077	0.0010	0.00085	0.00067	0.00067	0.0013	0.0014	0.00057	0.00084	0.00071
游离酸（以 HF 计） w/%	0.0073	0.0070	0.0072	0.0070	0.0065	0.0076	0.0064	0.0061	0.0082	0.0080
硫酸盐（以 SO ₄ 计） /（mg/kg）	1.16	3.96	1.31	2.22	1.34	1.41	2.73	1.81	3.50	1.05
氯化物（以 Cl 计） /（mg/kg）	1.34	0.71	0.79	1.37	0.84	0.84	0.89	1.26	0.85	0.78
钠（Na） /（mg/kg）	1.45	1.15	1.18	1.25	1.24	1.29	1.26	1.55	1.74	1.53
钾（K） /（mg/kg）	<0.3	0.74	0.52	<0.3	0.57	<0.3	0.89	<0.3	0.43	<0.3
钙（Ca） /（mg/kg）	0.84	0.20	0.39	0.77	0.19	0.14	0.29	0.17	0.34	0.44
镁（Mg） /（mg/kg）	0.75	0.32	0.67	0.42	0.81	0.28	0.42	<0.1	<0.1	0.36
铁（Fe） /（mg/kg）	1.57	0.81	1.72	0.59	0.98	1.50	0.76	0.77	0.91	1.54
锌（Zn） /（mg/kg）	0.71	0.55	<0.1	0.37	0.43	0.65	0.66	<0.1	0.71	0.57
镍（Ni） /（mg/kg）	0.11	0.31	0.74	0.60	0.44	0.40	0.72	<0.1	0.21	0.32
铬（Cr） /（mg/kg）	0.19	0.40	0.21	0.17	0.51	0.15	0.18	0.14	0.78	0.17
镉（Cd） /（mg/kg）	0.48	0.33	0.71	<0.1	0.17	0.33	<0.1	0.54	0.12	0.69
铜（Cu） /（mg/kg）	<0.1	0.42	0.55	0.73	0.62	0.37	<0.1	0.15	0.21	0.57
铅（Pb） /（mg/kg）	<0.5	0.83	0.71	<0.5	0.57	0.64	<0.5	0.79	<0.5	0.80

连续批次六氟磷酸锂质量数据表（产线G），5月份连续10批次

批次	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
六氟磷酸锂 w/%	99.98	99.98	99.98	99.98	99.97	99.97	99.98	99.98	99.98	99.98
碳酸二甲酯（DMC）不溶物 （mg/kg）	154	184	168	172	184	196	191	184	166	137
水分 w/%	0.00081	0.0014	0.00095	0.00056	0.0015	0.0015	0.00085	0.0012	0.0014	0.00072
游离酸（以 HF 计） w/%	0.0081	0.0071	0.0066	0.0072	0.0070	0.0076	0.0066	0.0074	0.0075	0.0070
硫酸盐（以 SO ₄ 计） /（mg/kg）	2.99	3.25	1.39	2.66	2.48	2.33	3.41	3.54	2.63	2.94
氯化物（以 Cl 计） /（mg/kg）	0.90	1.17	0.90	0.83	1.33	0.92	0.99	1.42	0.95	1.29
钠（Na） /（mg/kg）	1.34	1.10	1.18	1.25	1.21	1.26	1.35	1.50	1.80	1.52
钾（K） /（mg/kg）	0.42	<0.3	0.44	0.67	<0.3	0.55	<0.3	0.83	<0.3	0.42
钙（Ca） /（mg/kg）	0.53	0.54	0.29	0.45	0.64	0.66	0.48	0.35	0.46	0.37
镁（Mg） /（mg/kg）	0.66	0.17	0.40	<0.1	0.22	0.38	<0.1	0.45	0.63	0.74
铁（Fe） /（mg/kg）	1.47	0.92	0.84	1.00	0.72	0.76	1.24	0.47	0.65	0.59
锌（Zn） /（mg/kg）	0.45	0.71	<0.1	0.39	<0.1	0.22	0.67	<0.1	0.52	0.12
镍（Ni） /（mg/kg）	0.27	0.42	0.52	0.11	0.61	0.11	<0.1	<0.1	0.32	<0.1
铬（Cr） /（mg/kg）	0.17	0.31	0.33	0.19	0.49	0.17	0.54	0.17	0.70	0.12
镉（Cd） /（mg/kg）	0.33	0.21	<0.1	0.17	<0.1	0.54	<0.1	0.75	0.11	0.18
铜（Cu） /（mg/kg）	0.42	0.22	<0.1	0.34	<0.1	0.51	0.63	<0.1	0.72	<0.1
铅（Pb） /（mg/kg）	<0.5	0.75	0.61	0.80	<0.5	0.57	<0.5	0.69	<0.5	0.73