



中华人民共和国国家标准

GB/T 33822—2017

纳米磷酸铁锂

Nano lithium iron phosphate

2017-05-31 发布

2017-12-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

目 次

前言	I
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 技术要求	2
5 检测方法	4
6 检验规则	6
7 包装、标志、运输、贮存	8
8 订货单内容	8
附录 A (规范性附录) 纳米磷酸铁锂化学分析方法:铁含量的测定——电位滴定法	9
附录 B (规范性附录) 纳米磷酸铁锂化学分析方法:磷含量的测定——喹钼柠酮重量法	11
附录 C (规范性附录) 纳米磷酸铁锂化学分析方法:锂、镍、铜、锌、锰、铬、镁、钙、钠、钾含量的测定——电感耦合等离子体发射光谱法	13
附录 D (规范性附录) 体积电阻率	15
附录 E (规范性附录) pH 值	16
附录 F (规范性附录) 金属离子溶出率	17
附录 G (规范性附录) 纳米磷酸铁锂模拟电池测试	19

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国科学院提出。

本标准由全国纳米技术标准化技术委员会纳米材料分技术委员会(SAC/TC 279/SC 1)归口。

本标准起草单位:深圳市德方纳米科技股份有限公司、合肥国轩高科动力能源有限公司、河南科隆新能源股份有限公司、冶金工业信息标准研究院、佛山市德方纳米科技有限公司。

本标准主要起草人:孔令涌、徐小明、程迪、戴石锋、尚伟丽、谢爱亮、李晓俊、徐云军。

纳米磷酸铁锂

1 范围

本标准规定了纳米磷酸铁锂的术语和定义、技术要求、检测方法、检验规则、标志、包装、运输、贮存和订货单内容。

本标准适用于锂离子电池正极材料纳米磷酸铁锂的质量检验和产品验收。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是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 223.69 钢铁及合金 碳含量的测定 管式炉内燃烧后气体容量法

GB/T 1479.1 金属粉末 松装密度的测定 第1部分:漏斗法

GB/T 5162 金属粉末 振实密度的测定

GB/T 5314 粉末冶金用粉末 取样方法

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 6388 运输包装收发货标志

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 18287 移动电话用锂离子蓄电池及蓄电池组总规范

GB/T 19077 粒度分布 激光衍射法

GB/T 19587 气体吸附 BET 法测定固态物质比表面积

GB/T 33828 纳米磷酸铁锂中三价铁含量的测定方法

JCPDS¹⁾ (40-1499) 磷酸铁锂 X 射线粉末衍射标准图谱

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

松装密度 **apparent density**

粉末在规定条件下自由充满标准容器后所测得的堆积密度,即粉末松散填装时单位体积的质量。

3.2

振实密度 **tap density**

在规定条件下容器中的粉未经振实后所测得的单位容积的质量。

3.3

比表面积 **specific surface**

单位质量或体积粉末的表面积。

1) Joint Committee on Powder Diffraction Standards(粉末衍射标准联合委员会)。

3.4

体积电阻率 volume resistivity

表示物质电阻特性的物理量。

3.5

pH 值 pH value

表示水溶液中酸碱性的特性。

3.6

比容量 specific capacity

单位质量的活性物质在规定条件下充电或者放电的电化学容量。

3.7

库仑效率 coulombic efficiency

活性物质在规定条件下首次放电容量与充电容量的百分比率。

3.8

倍率性能 rate performance

活性物质在规定条件下充电,以不同电流放电的性能。

3.9

循环性能 cycle performance

活性物质在规定条件下充放电循环 100 次后,放电容量与初次放电容量的百分比率。

3.10

高温放电性能 high-temperature discharge performance

活性物质在 $55\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下,按规定进行存储后的放电性能。

3.11

高温循环性能 high-temperature cycle performance

活性物质在 $55\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下,按规定进行循环放电的性能。

3.12

低温放电性能 low-temperature discharge performance

活性物质在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下,按规定进行存储后的放电性能。

4 技术要求

4.1 外观

产品外观一般为灰黑色粉末,颜色均一,无结块。

4.2 化学成分

4.2.1 产品的化学成分应符合表 1 的规定。

表 1 纳米磷酸铁锂化学成分

化学成分		含量/%
主含量	Fe	34.0 ± 2.0
	P	19.5 ± 1.5
	Li	4.3 ± 0.3

表 1 (续)

化学成分	含量/%
杂质含量 ^a	≤0.2
C	≤5.0
水分	≤0.1
^a 因需要掺杂的元素如 Mg、Mn 等不能视为杂质。	

4.2.2 磁性物质和三价铁含量应由供方提供数值。

4.2.3 由于生产工艺的多样性,产品中可能含有 Cu、Mn 等元素,其中限用物质要符合相关法律法规的要求,掺杂元素含量应由供需双方协商确定。

4.3 物理性能

4.3.1 电镜平均粒径

供方应提供产品的电镜平均粒径分布图并附带电镜图,电镜平均粒径应小于 100 nm。

4.3.2 二次团聚颗粒粒度分布

供方应提供产品二次团聚颗粒粒径分布图,其中 D_{\max} 应小于 40 μm 。

4.3.3 晶体结构

产品晶体结构应为橄榄石型结构,空间群为 $Pnma$ 。XRD 谱图典型特征应符合 JCPDS(40-1499)。

4.3.4 松装密度

产品的松装密度应不小于 0.2 g/cm^3 。

4.3.5 振实密度

产品的振实密度应不小于 0.5 g/cm^3 。

4.3.6 比表面积

产品的比表面积应不大于 30 m^2/g 。

4.3.7 体积电阻率

产品的体积电阻率应不大于 40 $\Omega \cdot \text{cm}$ 。

4.4 pH 值

产品的 pH 值应在 7.0~11.0 范围内。

4.5 金属离子溶出率

产品按 5.5 的规定测得的金属离子溶出率应不大于 50 mg/kg 。

4.6 模拟电池电化学性能

4.6.1 首次放电比容量

产品按 5.6.1 的规定,模拟电池 0.1 C 首次放电比容量应不小于 160 mAh/g 。

4.6.2 库仑效率

产品按 5.6.2 的规定,模拟电池 0.1 C 库仑效率应不小于 94%。

4.6.3 倍率性能

产品按 5.6.3 的规定,模拟电池 1 C 放电比容量应不低于 0.1 C 放电比容量的 90%。

4.6.4 循环性能

产品按 5.6.4 的规定,模拟电池充放电循环 100 次,第 100 次的放电比容量应不低于首次放电比容量的 95%。

4.6.5 高温放电性能

产品在 $55\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下,模拟电池按 5.6.5 的规定搁置 2 h 后,进行 0.2 C 放电,放电比容量应不低于 $23\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下首次放电比容量的 100%。

4.6.6 高温循环性能

产品在 $55\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下,模拟电池按 5.6.6 的规定,以 0.2 C 进行充放电循环 100 次,第 100 次的放电比容量应不低于 $55\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下首次循环放电比容量的 95%。

4.6.7 低温放电性能

产品在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下,模拟电池按 5.6.7 的规定搁置 4 h 后,进行 0.2 C 放电,放电比容量应不低于 $23\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下首次放电比容量的 80%。

5 检测方法

5.1 外观

产品外观用目视法检查。

5.2 化学成分

5.2.1 铁含量的测定按照附录 A 的规定进行。

5.2.2 三价铁含量的测定按照国家标准 GB/T 33828 的规定进行。

5.2.3 磷含量的测定按照附录 B 的规定进行。

5.2.4 锂含量的测定按照附录 C 的规定进行。

5.2.5 杂质含量的测定按照附录 C 的规定进行。

5.2.6 碳含量的测定按照 GB/T 223.69 的规定进行。

5.2.7 水分的测定按照 GB/T 6283 的规定进行。

5.3 物理性能

5.3.1 电镜平均粒径

取纳米磷酸铁锂试样,以水和乙醇的混合液体(1+1)作溶剂,经超声波振荡仪分散后,取 1 滴~2 滴滴于制样薄膜上,置于电子显微镜的样品台上,在约 1 万~10 万放大倍数下,选择颗粒明显、均匀和集中的区域,用照相机摄下电子显微镜图。在照片上用纳米标尺测量不少于 100 个颗粒中每个颗粒的

长径和短径,取算术平均值,可用计算机软件进行统计处理。

平均粒径 D 按式(1)计算:

$$D = \frac{\sum_n (d_l + d_s)}{2n} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

d_l ——颗粒的长径,单位为纳米(nm);

d_s ——颗粒的短径,单位为纳米(nm);

n ——量取颗粒的个数。

5.3.2 二次团聚颗粒粒度分布

产品二次团聚颗粒粒度分布的测定按照 GB/T 19077 的规定进行。

5.3.3 晶体结构

产品的晶体结构用 X 射线粉末衍射仪检测。

5.3.4 松装密度

产品松装密度的测定按照 GB/T 1479.1 的规定进行。

5.3.5 振实密度

产品振实密度的测定按照 GB/T 5162 的规定进行。

5.3.6 比表面积

产品比表面积的测定按照 GB/T 19587 的规定进行。

5.3.7 体积电阻率

产品体积电阻率的测定按照附录 D 的规定进行。

5.4 pH 值

产品 pH 值的测定按照附录 E 的规定进行。

5.5 金属离子溶出率

产品的金属离子溶出率按照附录 F 的规定进行。

5.6 模拟电池电化学性能

5.6.1 首次放电比容量

产品首次放电比容量的测定按照附录 G 中 G.5.1 的规定进行。

5.6.2 库仑效率

产品库仑效率的测定按照 G.5.2 的规定进行。

5.6.3 倍率性能

产品倍率性能的测定按照 G.5.3 的规定进行。

5.6.4 循环性能

产品循环性能的测定按照 G.5.4 的规定进行。

5.6.5 高温放电性能

产品高温放电性能的测定按照 G.5.5 的规定进行。

5.6.6 高温循环性能

产品高温循环性能的测定按照 G.5.6 的规定进行。

5.6.7 低温放电性能

产品低温放电性能的测定按照 G.5.7 的规定进行。

6 检验规则

6.1 检查和验收

6.1.1 产品应由供方质量监督部门进行检验,保证产品质量符合本标准或订货合同的规定,并填写质量证明书。

6.1.2 需方可按照本标准的规定对所收到的产品进行验收,验收应在货到之日算起的 1 个月内进行。如有异议时,应以备用样重新检验,如仍有争议由第三方检测机构仲裁。

6.2 组批

产品应成批提交验收,每批重量不超过 5 t。

6.3 检验项目

6.3.1 检验分类

本标准规定的产品检验分为:

- a) 逐批检验;
- b) 周期检验。

6.3.2 逐批检验

每批产品进行逐批检验。

6.3.3 周期检验

周期检验在正常生产情况下,每半年进行 1 次。当原材料或生产工艺发生重大变化时或长期停产后恢复生产时应进行周期检验。

6.3.4 逐批检验和周期检验的项目及取样数量

逐批检验和周期检验的项目及取样数量见表 2。

表 2 逐批检验和周期检验的项目及数量

检验项目	取样数量	要求的章条号	试验方法章条号	检验类别
外观	逐包	4.1	5.1	逐批检验
化学成分	每批 1 份	4.2	5.2	逐批检验
二次团聚颗粒粒度分布	每批 5 份	4.3.2	5.3.2	逐批检验
松装密度	每批 3 份	4.3.4	5.3.4	逐批检验
振实密度	每批 3 份	4.3.5	5.3.5	逐批检验
比表面积	每批 3 份	4.3.6	5.3.6	逐批检验
体积电阻率	每批 3 份	4.3.7	5.3.7	逐批检验
pH 值	每批 3 份	4.4	5.4	逐批检验
金属离子溶出率	每批 3 份	4.5	5.5	逐批检验
首次放电比容量	每批 3 份	4.6.1	5.6.1	逐批检验
库仑效率	每批 3 份	4.6.2	5.6.2	逐批检验
电镜平均粒径	每批 5 份	4.3.1	5.3.1	周期检验
晶体结构	每批 3 份	4.3.3	5.3.3	周期检验
倍率性能	每批 3 份	4.6.3	5.6.3	周期检验
循环性能	每批 3 份	4.6.4	5.6.4	周期检验
高温放电性能	每批 3 份	4.6.5	5.6.5	周期检验
高温循环性能	每批 3 份	4.6.6	5.6.6	周期检验
低温放电性能	每批 3 份	4.6.7	5.6.7	周期检验

6.4 取样方法

产品的取样方法按 GB/T 5314 的规定进行。

6.5 检验结果判定

6.5.1 产品的外观检验不合格时,判定该批产品不合格。

6.5.2 产品的化学成分、电镜平均粒径、二次团聚颗粒粒度分布 D_{\max} 、晶体结构、松装密度、振实密度、比表面积、体积电阻率、pH 值和金属离子溶出率的检验中有一项不合格,判定该批产品不合格。

6.5.3 模拟电池首次放电比容量、库仑效率、循环性能、倍率性能、高温放电性能、高温循环性能和低温放电性能的检验,按附录 G 规定的方法制成 6 支模拟电池,取 3 支进行电池试验,另外 3 支备用。如果有 1 支性能达到本标准要求,判定该批产品合格;如果没有一支达到本标准要求,用备份的 3 支电池重新进行试验,如果同样没有 1 支性能都达到本标准要求,判定该批产品不合格。

6.6 复验

检验结果如有一项不符合本标准要求时,则应重新自两倍量的包装袋中采样进行复验。复验结果若有任一项指标不符合本标准要求,则判定该批产品不合格。

因需方管理不善而造成检验结果不合格时,应由需方负责。

7 包装、标志、运输、贮存

7.1 包装和标志

7.1.1 经检验合格的产品按 20 kg 或 25 kg 为一包装单位。内包装用铝塑包装袋包装,热塑密封后装入外包装纸桶或塑料桶中。铝塑包装表面不作标志,外包装纸桶或塑料桶上应贴有合格证,其上标明但不仅限于以下内容:

- a) 本标准编号;
- b) 产品名称;
- c) 批号;
- d) 公司商标及名称;
- e) 净重;
- f) 生产日期和检验日期;
- g) 检验人员姓名或代码。

注:也可以根据客户需求进行包装和标志设计。

7.1.2 每批产品应附有质量证明书,其上注明但不仅限于以下内容:

- a) 本标准编号;
- b) 供方名称、地址、电话、传真;
- c) 产品名称;
- d) 批号;
- e) 净重和件数;
- f) 分析检测结果和技术监督部门印记;
- g) 出厂日期。

7.2 运输和贮存

7.2.1 产品运输标识应符合 GB/T 6388 中运输包装收发货标志的规定。

7.2.2 产品适合在普通正常环境温度下,温度 $\leq 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度 $\leq 30\%$ 储存,仓库应保持通风、干燥。产品自生产之日起,在所要求的包装、储存条件下,保质期为 2 年。

7.2.3 产品堆放应整齐、清洁,注册商标、生产批号等标志应清晰辨认,严禁重压。

7.2.4 避免与可使产品变质或使包装袋损坏的物品混存、混运。

7.2.5 贮存和运输过程中应保证产品的包装清洁和不破损,凡漏出包外的产品,不得返入包内。

8 订货单内容

本标准所列材料的订货单内容包括但不限于以下内容:

- a) 本标准编号;
- b) 产品名称;
- c) 规格型号或相关技术要求;
- d) 数量;
- e) 交货日期;
- f) 其他相关信息。

附 录 A
(规范性附录)

纳米磷酸铁锂化学分析方法:铁含量的测定——电位滴定法

A.1 范围

本附录规定了锂离子电池正极材料纳米磷酸铁锂中铁含量(25%~70%)的测定方法。

A.2 方法提要

在盐酸溶液中,用氯化亚锡将三价铁还原成二价铁,再加硫酸/磷酸混酸,以重铬酸钾标准溶液为滴定剂,采用电位滴定仪进行滴定测试。

A.3 试剂

A.3.1 盐酸(1+1)。

A.3.2 硫酸/磷酸混酸:将 150 mL 硫酸慢慢地加入 500 mL 去离子水中,冷却后加入 150 mL 磷酸,用去离子水稀释至 1 L,混匀。

A.3.3 氯化亚锡溶液(100 g/L):称取 10 g 氯化亚锡溶于 10 mL 盐酸(1+1)中,用去离子水稀释至 100 mL,若溶液浑浊则需过滤。

A.3.4 重铬酸钾标准溶液 $[c(1/6K_2Cr_2O_7)=0.0500\text{ mol/L}]$:称取 2.4518 g 预先在 150 °C 干燥 1 h 的基准试剂重铬酸钾于 250 mL 烧杯中,以少量去离子水溶解后移入 1 L 容量瓶中定容。

A.4 仪器

一体式电位滴定仪、铂金电池,参数见表 A.1。

表 A.1 铂金电池参数

滴定剂	测量密度	停止等当点个数	加液速度	最小增量 μL	信号漂 mV/min
重铬酸钾标准溶液	9	2	最快	10	26

A.5 试样处理

A.5.1 纳米磷酸铁锂试样应事先在 110 °C ± 5 °C 温度下干燥 3 h,并置于干燥器中冷却至室温。

A.5.2 称取 1.2500 g 试样于 250 mL 玻璃烧杯中,加少量去离子水浸润试样后,加入浓盐酸 30 mL,盖上保鲜膜放置 30 min 左右,将试样置于加热电炉中加热煮沸 30 min。

A.5.3 冷却后使用抽滤器抽滤、充分洗涤后,将滤瓶中滤液转移至 250 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀

后得到纳米磷酸铁锂储液。

A.6 分析步骤

A.6.1 移取 10 mL 纳米磷酸铁锂储液于 100 mL 烧杯中,加 20 mL 盐酸,逐滴加入氯化亚锡溶液至溶液黄色消失后再过量 1 滴~2 滴,冷却至室温。

A.6.2 加入 6 mL 硫酸/磷酸混酸溶液,然后用电位滴定仪进行滴定测试。

A.7 结果分析

由测试仪器自动给出测试结果。

A.8 允许差

实验室间分析结果的差值应不大于表 A.2 所列差值。

表 A.2 铁含量允许差值

铁含量/%	允许差/%
34.0	2.0

附录 B (规范性附录)

纳米磷酸铁锂化学分析方法:磷含量的测定——喹钼柠酮重量法

B.1 范围

本附录规定了锂离子电池正极材料纳米磷酸铁锂中磷含量($>5\%$)的测定方法。

B.2 方法提要

在酸性介质中,含磷溶液中的磷酸根离子和喹钼柠酮试剂生成黄色的磷钼酸喹啉沉淀,过滤、洗涤、干燥和称量,所得沉淀的量换算为磷含量。

B.3 试剂

B.3.1 硝酸(1+1)。

B.3.2 喹钼柠酮试剂:

溶液 A:70 g 钼酸钠溶解在加有 100 mL 去离子水的 400 mL 烧杯中;

溶液 B:60 g 柠檬酸溶解在加有 100 mL 去离子水的 1 000 mL 烧杯中,再加浓硝酸 85 mL;

溶液 C:将溶液 A 加到溶液 B 中,混匀;

溶液 D:将 35 mL 浓硝酸和 100 mL 去离子水在 400 mL 烧杯中混合,加入 5 mL 喹啉;

溶液 E:将溶液 D 加到溶液 C 中,混匀,避光静置 24 h 后,用滤纸过滤,滤液中加入 280 mL 丙酮,用去离子水稀释至 1 000 mL,溶液贮存在聚乙烯瓶中,置于暗处,避光避热。

B.4 仪器

B.4.1 恒温干燥箱:可实现 $180\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 程控恒温。

B.4.2 G4 玻璃砂芯漏斗:直径 60 mm。

B.4.3 真空泵。

B.5 试样处理

同 A.5。

B.6 分析步骤

B.6.1 移取 50 mL 纳米磷酸铁锂储液于 500 mL 烧杯中,加 10 mL 硝酸(1+1)溶液,用去离子水稀释至 100 mL,加热煮沸,加入 50 mL 喹钼柠酮试剂(溶液 E),盖上表面皿,在电热板煮沸 1 min 或在近沸水浴中保温至沉淀分层,取出冷却至室温,冷却过程中转动烧杯 3 次~4 次。

B.6.2 用预先洗涤过且在 $180\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥至恒重的玻璃砂芯漏斗抽滤,将上层滤液滤掉,然后以倾泻法洗涤沉淀 1 次~2 次,每次用去离子水 25 mL,将沉淀转移到滤器中,再用水继续洗涤,所用去离子

水共 125 mL~150 mL。将滤器与沉淀置于 180 °C ± 2 °C 的干燥箱内,待温度达到 180 °C 后干燥 45 min,转入干燥器中冷却至室温,称量沉淀的重量为 m_1 。

B.6.3 空白试验:在测定的同时,按同样的操作步骤,同样的试剂、用量,但不含试样进行空白试验。取平行测定结果的算数平均值为空白试验值,空白试验测得磷钼酸喹啉沉淀的质量为 m_2 。

B.7 结果计算

磷含量质量分数 $\omega(P)$ (%)按式(B.1)计算:

$$\omega(P) = \frac{(m_1 - m_2) \times 0.013\ 998}{m \times (V/V_0)} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(B.1)$$

式中:

- m_1 ——磷钼酸喹啉沉淀的质量,精确至 0.1,单位为毫克(mg);
- m_2 ——空白试验测得磷钼酸喹啉沉淀的质量,精确至 0.1,单位为毫克(mg);
- m ——A.5.2 中称取的纳米磷酸铁锂质量,精确至 0.1,单位为毫克(mg);
- V ——从纳米磷酸铁锂储液中移取溶液的体积,单位为毫升(mL);
- V_0 ——A.5.3 中纳米磷酸铁锂储液的总体积,单位为毫升(mL);
- 0.013 998——磷钼酸喹啉质量换算为磷的质量的系数。

B.8 允许差

实验室间分析结果的差值应不大于表 B.1 所列差值。

表 B.1 磷含量允许差值

磷含量/%	允许差/%
19.5	1.5

附录 C

(规范性附录)

纳米磷酸铁锂化学分析方法:锂、镍、铜、锌、锰、铬、镁、钙、钠、
钾含量的测定——电感耦合等离子体发射光谱法

C.1 范围

本附录规定了锂离子电池正极材料纳米磷酸铁锂中锂、镍、铜、锌、锰、铬、镁、钙、钠、钾含量的测定方法。

C.2 方法提要

试样经盐酸溶解后,用电感耦合等离子体发射光谱法测定其中锂(Li)、镍(Ni)、铜(Cu)、锌(Zn)、锰(Mn)、铬(Cr)、镁(Mg)、钙(Ca)、钠(Na)、钾(K)含量。

C.3 试剂

C.3.1 盐酸(1+1)。

C.3.2 Li、Ni、Cu、Zn、Mn、Cr、Mg、Ca、Na、K 标准贮存溶液:国家标准溶液,浓度为 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

C.3.3 标准溶液:

——Ni、Cu、Zn、Mn、Cr、Mg、Ca、Na、K 标准溶液浓度为 0 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 2.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 由标准贮存液(C.3.2)逐级稀释而得到。

——Li 标准溶液浓度为 0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、25 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、75 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 采用基体匹配法进行制备。分别称取 4 份 0.373 6 g 的 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (优级纯)于 100 mL 烧杯中,加入 20 mL 盐酸(1+1),低温加热溶解,分别移入 200 mL 容量瓶中,移取 0 mL、5 mL、10 mL、15 mL 锂标准贮存溶液于容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度,摇匀。

C.4 仪器

等离子体发射光谱仪测定 Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Cr、Ca、Na、K、Mn 等元素含量的仪器参考工作条件、参数见表 C.1。

表 C.1 等离子体发射光谱仪参考工作条件

元素名称	分析谱线波长 mm	功率 kW	等离子体流量 L/min	辅助气流量 L/min	雾化压 kPa
Na	589.592	1.1	15	1.5	240
K	766.491	1.1	15	1.5	240
Mn	257.610	1.1	15	1.5	240
Cu	223.009	1.1	15	1.5	240

表 C.1 (续)

元素名称	分析谱线波长 mm	功率 kW	等离子体流量 L/min	辅助气流量 L/min	雾化压 kPa
Ca	396.847	1.1	15	1.5	240
Mg	279.553	1.1	15	1.5	240
Ni	216.555	1.1	15	1.5	240
Zn	202.548	1.1	15	1.5	240
Cr	267.716	1.1	15	1.5	240
Li	670.783	1.1	15	1.5	240

C.5 试样处理

称取 3 g~5 g 试样, 试样处理同 A.5 中处理方法。

C.6 分析步骤

C.6.1 按照 C.5 将试样处理完成。

C.6.2 调试好等离子体发射光谱仪及其附件的各种测量条件, 将试液与标准溶液同时进行等离子体光谱测定。

C.7 结果分析

根据标准溶液的强度值, 由计算机绘制工作曲线并计算出所测元素的质量分数。

C.8 允许差

实验室内分析结果的差值应不大于表 C.2 所列差值。

表 C.2 锂含量允许差值

Li 含量/%	允许差/%
4.3	0.3

附 录 D
(规范性附录)
体 积 电 阻 率

D.1 范围

本附录规定了锂离子电池正极材料纳米磷酸铁锂的电阻率测试方法。

D.2 试剂

D.2.1 纳米磷酸铁锂试样。

D.2.2 无水乙醇。

D.3 仪器

D.3.1 便携式四探针电阻率测试仪。

D.3.2 粉末压片机。

D.4 分析步骤

D.4.1 压片:称取 1.00 g 试样,装入压片机压片磨具中,用压片机进行压片,直径 1.3 cm,在 10 MPa 的压力下保持 1 min~2 min,然后放开油阀泄压,取下模具。

D.4.2 仪器校准:打开电阻率测试仪电源,电流挡开关置于“1 mA”,“ ρ/R ”挡置于“ ρ ”,“校准/测量”挡选取“校准”挡,将用无水乙醇擦拭干净的四探针头垂直压在片状试样上,调节粗/细调旋钮使屏幕显示 62.8。

D.4.3 测量:将“校准/测量”挡调至“测量”挡,屏幕显示数值即为试样的电阻率值,单位为 $\Omega \cdot \text{cm}$ 。

附 录 E
(规范性附录)
pH 值

E.1 范围

本附录规定了锂离子电池正极材料纳米磷酸铁锂的 pH 值测试方法。

E.2 方法提要

将纳米磷酸铁锂粉末溶于无二氧化碳蒸馏水中,磁力搅拌半小时,静置半小时,取上清液运用 pH 计测定其 pH 值。

E.3 试剂

无二氧化碳蒸馏水。

E.4 仪器

E.4.1 锥形瓶。

E.4.2 pH 计。

E.4.3 天平(精确度不低于 0.01 g)。

E.5 分析步骤

E.5.1 称量 10.00 g 试样于锥形瓶中,放入 90 mL 的无二氧化碳蒸馏水,放入搅拌子,将锥形瓶封口,在磁力搅拌器上搅拌半小时。

E.5.2 搅拌完成后静置半小时,取上清液。

E.5.3 期间按操作说明对 pH 计进行校准,搅拌完后立即测试试样浆液 pH 值。

E.6 结果的表示

读取测试值,精确到 0.1。

附 录 F
(规范性附录)
金属离子溶出率

F.1 范围

本附录规定了锂离子电池正极材料纳米磷酸铁锂的金属离子溶出率测试方法。

F.2 方法提要

将约 5 g 纳米磷酸铁锂试样溶于 50 mL 纯水中,静置 4 h,过滤后,于 100 mL 容量瓶定容,进行电感耦合等离子体发射光谱测试。纯水中每个试样做一个空白对照试验和平行试验。

F.3 试剂及材料

F.3.1 中速或慢速定量滤纸。

F.3.2 纯水:应符合 GB/T 6682 中二级水或三级水的要求。

F.3.3 保鲜膜。

F.3.4 橡皮筋。

F.4 仪器与设备

F.4.1 电感耦合等离子体发射光谱仪或等同性能的仪器。

F.4.2 微波消解仪或加热板:工作温度 ≥ 180 °C。

F.4.3 样品罐:与微波消解仪配套。

F.4.4 分析天平:感量为 0.000 1 g。

F.4.5 玻璃烧杯:规格为 50 mL。

F.4.6 玻璃漏斗:规格为 75 mm~90 mm。

F.4.7 量筒:规格为 50 mL。

F.4.8 容量瓶:规格为 100 mL。

F.4.9 通风橱。

F.5 试样的处理

F.5.1 分别称取 2 份约 5 g 的纳米磷酸铁锂试样,做好标记。

F.5.2 将称好的试样分别溶于 50 mL 纯水中,密封好,静置 70 h。

F.5.3 试样分别过滤后,于 100 mL 容量瓶中定容、密封。

F.5.4 用电感耦合等离子体发射光谱法对过滤溶液进行 Fe、Mg、Mn 及 Cr 浓度测定。

F.5.5 空白试验与试样同时进行,加入试剂、纯水均来源相同。

F.6 分析步骤

在选定的最佳工作条件下,待光源稳定后,将空白、标准溶液依次吸入,制定标准曲线,然后再将制备的试样以同样的方法直接测定。由于谱线干扰少,因此采用直接干扰校正法(IEC)进行背景校正。

F.7 结果计算与数据处理

离子浓度按式(F.1)计算:

$$M = \sum M_x = \sum \frac{c_x \times V}{m} \dots\dots\dots (F.1)$$

式中:

- M ——试样中所有待测离子 x ($x = \text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Cr}$) 总的质量分数,单位为毫克每千克(mg/kg);
- M_x ——试样中待测离子 x ($x = \text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Cr}$) 的质量分数,单位为毫克每千克(mg/kg);
- c_x ——测定试样中的待测离子的浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- V ——试样的定容体积,单位为毫升(mL);
- m ——称取试样量,单位为克(g)。

F.8 试验报告

报告包括但不限于以下内容:

- a) 生产批号、测试时间、测试地点、测试人员及测试使用仪器型号等;
- b) 分析结果及表示方法;
- c) 测试中出现的异常现象;
- d) 测试中未按本附录的操作步骤或是自由选择的试验条件。

附 录 G
(规范性附录)
纳米磷酸铁锂模拟电池测试

G.1 范围

本附录规定了纳米磷酸铁锂模拟电池的首次放电比容量、库仑效率、倍率性能、循环性能、高温放电性能、高温循环性能和低温放电性能的测试方法。

G.2 试剂及材料

- G.2.1 六氟磷酸锂(LiPF₆): 电池级。
- G.2.2 碳酸乙烯酯(EC): 电池级。
- G.2.3 碳酸二乙酯(DEC): 电池级。
- G.2.4 N-甲基吡咯烷酮(NMP): 电池级。
- G.2.5 聚偏二氟乙烯(PVDF)。
- G.2.6 导电剂: Super-P。
- G.2.7 铝箔: 厚度为 10 μm~25 μm。
- G.2.8 金属锂片: 厚度为 0.10 mm~0.25 mm。
- G.2.9 聚丙烯微孔隔膜: 锂电池专用。

G.3 正极片的制备

在正极材料中纳米磷酸铁锂的质量分数为 92%~95%, Super-P 作为导电剂, 其质量分数 1%~3%, PVDF 为粘合剂, 其质量分数为 3%~5%, 质量精确到 0.001 g。正极片采用铝箔作集流体。将纳米磷酸铁锂、Super-P、PVDF 和 NMP 搅拌调浆, 将浆料均匀涂覆在铝箔上, 125 °C 烘箱干燥, 切成直径 15 mm、厚度为 0.06 mm~0.07 mm 的电极片, 电极片称重, 质量精确到 0.000 1 g。极片的压实密度范围为 2.0 g/cm³~2.4 g/cm³。严格控制混料和涂覆的工艺过程, 被测极片面积、厚度要保持一致, 避免这些因素影响测试结果。

G.4 电池的组装

在水和氧气含量都小于或等于 5×10^{-6} 的惰性气体手套箱中, 以金属锂片作为负极材料, 用聚丙烯微孔薄膜作为隔膜, 以 1 mol/L 的 LiPF₆/(EC+DEC) 质量比(1:1)为电解液, 将它们装配成模拟电池, 电池密封后, 用锂离子电池电化学性能测试仪测试。

G.5 方法提要

G.5.1 首次放电比容量

模拟电池在 23 °C ± 2 °C 的条件下, 按照电池充放电测试仪器操作规程测试出的模拟电池首次放电

比容量。

G.5.2 库仑效率

模拟电池在 $23\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下,按照电池充放电测试仪器操作规程进行测试,测试出的模拟电池首次放电比容量除以首次充电比容量得到库仑效率。

G.5.3 倍率性能

模拟电池在 $23\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下,按照电池充放电测试仪器操作规程进行测试,模拟电池在 1 C 倍率放电电流下的放电比容量和 0.1 C 倍率放电电流下的放电比容量的比值。

G.5.4 循环性能

模拟电池在 $23\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下,按照电池充放电测试仪器操作规程对模拟电池进行 1 C 充放电循环 100 次,得出第 100 次循环放电比容量与首次循环放电比容量的比值。

G.5.5 高温放电性能

模拟电池在 $23\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下,按照电池充放电测试仪器操作规程将模拟电池 0.2 C 充放电,选取正常电池,再以 0.2 C 充至限制电压 3.8 V ,改为 0.05 C 恒压充,直到充电电流小于或等于 0.02 C 电流值,停止充电,将模拟电池放入 $55\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的高温箱中恒温 2 h ,以 0.2 C 放电至终止电压 2 V ,放电终止,得出放电比容量与 $23\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下 0.2 C 放电比容量的比值。

G.5.6 高温循环性能

模拟电池在 $23\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下,按照电池充放电测试仪器操作规程将模拟电池 0.2 C 充放电,高温箱中 $55\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温 2 h 后,以 1 C 充放,循环 100 次,得出 $55\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下第 100 次循环放电比容量与首次循环放电比容量的比值。

G.5.7 低温放电性能

模拟电池在 $23\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下,按照电池充放电测试仪器操作规程将模拟电池 0.2 C 充放电,选取正常电池,再以 0.2 C 充至限制电压 3.8 V ,改为 0.05 C 恒压充,直到充电电流小于或等于 0.02 C 电流值,停止充电,将模拟电池放入 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的低温箱中恒温 4 h ,以 0.2 C 放电至终止电压 2 V ,放电终止,得出放电比容量与 $23\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下 0.2 C 放电比容量的比值。

G.6 分析步骤

将模拟电池在锂离子电池电化学性能测试仪,电流精度: $0.1\%\text{RD}+0.1\%\text{FS}$;电压精度: $0.1\%\text{RD}+0.1\%\text{FS}$ 或其他同等性能的测试设备上按照 GB/T 18287 中关于充放电方法的规定进行充电—放电循环。计算多只模拟电池数据平均值。放电比容量和库仑效率的测试条件如下:充放电倍率为 0.2 C ,电压范围为 $2.0\text{ V}\sim 3.8\text{ V}$ 。

G.7 结果计算与数据处理

G.7.1 首次放电比容量和库仑效率

纳米磷酸铁锂的首次放电比容量和库仑效率分别按式(G.1)、式(G.2)和式(G.3)计算:

$$Q_{0.2, \text{cha}} = \frac{C_{0.2, \text{cha}}}{m} \dots\dots\dots (G.1)$$

$$Q_{0.2, \text{dis}} = \frac{C_{0.2, \text{dis}}}{m} \dots\dots\dots (G.2)$$

$$E_{0.2} = \frac{Q_{0.2, \text{dis}}}{Q_{0.2, \text{cha}}} \times 100\% \dots\dots\dots (G.3)$$

式中：

$Q_{0.2, \text{cha}}$ ——以 0.2 C 倍率电流充放电时首次充电比容量,单位为毫安时每克(mAh/g);

$C_{0.2, \text{cha}}$ ——以 0.2 C 倍率电流充放电时首次充电容量,单位为毫安时(mAh);

m ——活性物质质量,单位为毫克(mg);

$Q_{0.2, \text{dis}}$ ——以 0.2 C 倍率电流充放电时首次放电比容量,单位为毫安时每克(mAh/g);

$C_{0.2, \text{dis}}$ ——以 0.2 C 倍率电流充放电时首次放电容量,单位为毫安时(mAh);

$E_{0.2}$ ——库仑效率,以%表示。

G.7.2 倍率性能

纳米磷酸铁锂的倍率性能按式(G.4)计算：

$$\eta = \frac{Q_1}{Q_{0.1}} \times 100\% \dots\dots\dots (G.4)$$

式中：

η ——1 C 倍率电流充放电时放电比容量与 0.1 C 倍率电流充放电时放电比容量的比率,用%表示;

Q_1 ——以 1 C 倍率电流充放电时放电比容量,单位为毫安时每克(mAh/g);

$Q_{0.1}$ ——以 0.1 C 倍率电流充放电时放电比容量,单位为毫安时每克(mAh/g)。

G.7.3 循环性能

纳米磷酸铁锂的充放电循环性能按式(G.5)计算：

$$\eta = \frac{Q_{100}}{Q_1} \times 100\% \dots\dots\dots (G.5)$$

式中：

η ——第 100 次循环放电比容量与第 1 次循环放电比容量比率,以%表示;

Q_{100} ——第 100 次 1 C 放电比容量,单位为毫安时每克(mAh/g);

Q_1 ——首次 1 C 放电比容量,单位为毫安时每克(mAh/g)。

G.7.4 高温放电性能

纳米磷酸铁锂的高温放电性能按式(G.6)计算：

$$\eta = \frac{Q_{55\text{ }^\circ\text{C}}}{Q_{23\text{ }^\circ\text{C}}} \times 100\% \dots\dots\dots (G.6)$$

式中：

η ——55 °C ± 2 °C 条件下 0.2 C 放电比容量与 23 °C ± 2 °C 条件下 0.2 C 放电比容量比率,用%表示;

$Q_{55\text{ }^\circ\text{C}}$ ——55 °C ± 2 °C 条件下 0.2 C 放电比容量,单位为毫安时每克(mAh/g);

$Q_{23\text{ }^\circ\text{C}}$ ——23 °C ± 2 °C 条件下首次 0.2 C 放电比容量,单位为毫安时每克(mAh/g)。

G.7.5 高温循环性能

纳米磷酸铁锂的高温循环性能按式(G.7)计算：

$$\eta = \frac{Q_{100, 55\text{ }^{\circ}\text{C}}}{Q_{1, 55\text{ }^{\circ}\text{C}}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (\text{G.7})$$

式中:

η ——55 °C ±2 °C 条件下第 100 次循环放电比容量与第 1 次循环放电比容量比率,用%表示;

$Q_{100, 55\text{ }^{\circ}\text{C}}$ ——55 °C ±2 °C 条件下第 100 次 1 C 放电比容量,单位为毫安时每克(mAh/g);

$Q_{1, 55\text{ }^{\circ}\text{C}}$ ——55 °C ±2 °C 条件下首次 1 C 放电比容量,单位为毫安时每克(mAh/g)。

G.7.6 低温放电性能

纳米磷酸铁锂的低温放电性能按式(G.8)计算:

$$\eta = \frac{Q_{-10\text{ }^{\circ}\text{C}}}{Q_{23\text{ }^{\circ}\text{C}}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (\text{G.8})$$

式中:

η ——-10 °C ±2 °C 条件下 0.2 C 放电比容量与 23 °C ±2 °C 条件下 0.2 C 放电比容量比率,用%表示;

$Q_{-10\text{ }^{\circ}\text{C}}$ ——-10 °C ±2 °C 条件下首次 0.2 C 放电比容量,单位为毫安时每克(mAh/g);

$Q_{23\text{ }^{\circ}\text{C}}$ ——23 °C ±2 °C 条件下首次 0.2 C 放电比容量,单位为毫安时每克(mAh/g)。

G.8 试验报告

报告包括但不限于以下内容:

- a) 生产批号、测试时间、测试地点、测试人员及测试使用仪器型号等;
- b) 分析结果及表示方法;
- c) 在测定中出现的异常现象;
- d) 测试中未按本附录的操作步骤或是自由选择的试验条件。

