

团 体 标 准

T/CI 943—2025

高 压 实 磷 酸 铁

High compaction density iron phosphate

2025-04-01 发布

2025-04-01 实施

中国国际科技促进会 发 布
中国标准出版社 出 版

目 次

前言Ⅲ

1 范围1

2 规范性引用文件1

3 术语和定义1

4 化学式和化学式量1

5 分类1

6 要求2

7 试验方案3

8 校验规则16

9 标志、标签16

10 包装、运输、贮存16

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。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由云南云天化股份有限公司提出。

本文件由中国国际科技促进会归口。

本文件起草单位：云南云天化股份有限公司、湖北兴发化工集团股份有限公司、斯瑞尔环境科技股份有限公司、贵州胜泽威化工有限公司、贵州芭田新能源材料有限公司、贵州川恒化工股份有限公司、贵州磷化新能源科技有限责任公司。

本文件主要起草人：马航、刘丽、蓝立财、李海艳、王伟、王佳才、张志萍、查坐统、沈维云、何开景、简路明、彭海南、王君婷。

高压实磷酸铁

1 范围

本文件规定了电池用高压实磷酸铁的要求、试验方法、检验规则以及标志、标签、包装、运输、贮存。
本文件适用于电池用高压实磷酸铁产品质量检验、产品工艺规范和产品验收。
注：高压实磷酸铁产品用于制造磷酸铁锂(LiFePO₄)锂离子电池正极材料。

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适用于本文件;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 5162 金属粉末 振实密度的测定
- GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法
- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB/T 16678 化工产品采样总则
- GB/T 19587 气体吸附 BET 法测定固态物质比表面积
- HG/T 3696.3 无机化工产品 化学分析用标准溶液、制剂及制品的制备 第 3 部分:制剂及制品的制备

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

高压实磷酸铁 **high compaction density iron phosphate**

高压实磷酸铁是一种具有高压实密度特性的磷酸铁材料,广泛应用于电池等领域以提高材料的能量密度和电化学性能。

4 化学式和化学式量

分子式和相对分子质量见表 1。

表 1 分子式和相对分子质量

名称	化学式	化学式量
无水磷酸铁	FePO ₄	150.82

5 分类

高压实磷酸铁。

6 要求

6.1 外观:白色、近白色、米黄色或微黄色粉末。

6.2 电池用高压实磷酸铁按本文件规定的试验方法检测应符合表 2 的规定。

表 2 技术要求

项目	指标
铁(Fe)w/%	≥ 35.90
磷(P)w/%	20.5~20.9
铁磷比(Fe:P)摩尔比	0.955~0.975
一次颗粒尺寸/nm	50~100
比表面积, m^2/g	7.0~9.0
振实密度, g/cm^3	≥ 0.80
粒径/ μm	$D_{10} \leq 1$
	$D_{50} \leq 8$
	$D_{90} \leq 30$
	$D_{\text{max}} \leq 60$
水分/(mg/kg)	≤ 5000
pH	3.1 ± 0.4
钠(Na)/(mg/kg)	≤ 30
钾(K)/(mg/kg)	≤ 30
镉(Cd)/(mg/kg)	≤ 5
钴(Co)/(mg/kg)	≤ 10
镍(Ni)/(mg/kg)	≤ 5
铜(Cu)/(mg/kg)	≤ 5
锌(Zn)/(mg/kg)	≤ 30
铅(Pb)/(mg/kg)	≤ 15
镁(Mg)/(mg/kg)	≤ 50
铝(Al)/(mg/kg)	≤ 50
钛(Ti)/(mg/kg)	≤ 10
铬(Cr)/(mg/kg)	≤ 10
锰(Mn)/(mg/kg)	≤ 100
硫(S)/(mg/kg)	≤ 100
磁性物质(CXW)/(mg/kg)	≤ 0.5
金属颗粒数,(25 μm 以上)/(Pcs/kg)	≤ 120
结晶度	$85 \pm 1\%$

7 试验方案

7.1 一般规定

本文件所用的试剂和水,在没有注明其要求时,均指分析纯试剂和 GB/T 6682—2008 中表 1 的规定的三级水。试验中所用的制剂及制品,在没有注明其他规定时,均按 HG/T 3696.3 的规定制备。

7.2 外观检验

在自然光下,于白色衬底的表面皿或白瓷版上用目视法判定外观。

7.3 铁含量的测定

7.3.1 原理

在强酸性条件下,用氯化亚锡将试验溶液中的大部分 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} ,必要时滴加过氧化氢消去过量的 Sn^{2+} 。以钨酸钠溶液为指示剂,以三氯化钛进一步将 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} 。然后以二苯胺磺酸钠为指示剂,用重铬酸钾标准滴定溶液滴定至溶液呈稳定的紫红色即为终点,根据重铬酸钾标准滴定溶液的消耗量计算得铁含量。

7.3.2 试剂或材料

7.3.2.1 过氧化氢

7.3.2.2 盐酸

7.3.2.3 硫酸-磷酸混合溶液

将 150 mL 硫酸缓慢加至 700 mL 水中,冷却后,加入 150 mL 磷酸,用水稀释至 1 000 mL,混匀。

7.3.2.4 氯化亚锡溶液

配制 50 g/L 的氯化亚锡溶液,称取 5.0 g 氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),置于干燥的烧杯中,溶于 20 mL (1+1)盐酸,用水稀释至 100 mL,置棕色瓶中保存。

7.3.2.5 三氯化钛溶液

配制 1.5% 的三氯化钛溶液,移取 10 mL 三氯化钛溶液(15%~20%),用盐酸溶液(1+9)稀释至 100 mL,置棕色瓶中保存。可临用前配置。

7.3.2.6 重铬酸钾溶液

配制 $c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) \approx 0.05 \text{ mol/L}$ 的重铬酸钾标准滴定溶液。

按下列步骤配置和试验数据处理:

- 配置:称取 2.451 8 g 于 $120\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥至质量恒定的基准重铬酸钾(精确至 0.000 1 g),溶于水中,全部转移至 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀;
- 试验数据处理:重铬酸钾标准滴定溶液的浓度 $\left[c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right)\right]$,数值以摩尔每升(mol/L)表示,按公式(1)计算:

$$c) \quad c\left(\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) = \frac{m \times 1\,000}{VM} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

m ——称取基准重铬酸钾的质量的数值,单位为克(g);

V ——重铬酸钾标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

M ——重铬酸钾 $c\left(\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right)$ 的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol) ($M=49.03$)。

7.3.2.7 钨酸钠指示液

配置 10% 的钨酸钠指示液,称取 10.0 g 钨酸钠($\text{NaWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),溶于 85 mL 水中,加入 5.0 mL 磷酸,混匀,置棕色瓶中保存。

7.3.2.8 二苯胺磺酸钠指示液

配制 0.5% 的二苯胺磺酸钠指示液,0.5g 二苯胺磺酸钠溶于纯水中,稀释至 100 mL,置棕色瓶中保存。

7.3.3 仪器、设备

试验筛: $\phi 200 \times 50-0.1/0.071$ 。

7.3.4 试验步骤

7.3.4.1 试验溶液 A 的制备

称取 3 g 过筛后的试样,精确至 0.000 1 g。置于 250 mL 烧杯中,用少量水润湿,加入 25 mL 盐酸,盖上表面皿,在通风橱中低温加热溶解。用少量水冲洗表面皿,冷却后(必要时过滤),滤渣用水洗涤 5 次~7 次,滤液转移至 250 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。此为试验溶液 A,供铁含量、磷含量测定用。

7.3.4.2 试验

用移液管移取 15 mL 试验溶液 A,置于 250 mL 锥形瓶中,加入 5 mL 盐酸,加热至近沸,趁热边摇动锥形瓶边逐滴加入氯化亚锡溶液,至溶液颜色由棕黄色变为浅黄色(如果加入过量氯化亚锡溶液变为无色,则滴加过氧化氢至溶液呈浅黄色)。加入 4 滴~5 滴钨酸钠指示液,边摇动锥形瓶边逐滴加入三氯化钛溶液,至溶液呈浅蓝色。立即流水冷却,加入 50 mL 水,用重铬酸钾标准滴定溶液滴定至蓝色刚好褪去(一般 1 滴~2 滴,不计读数)。加水稀释至 100 mL,加入 10 mL 硫酸-磷酸混合溶液,3 滴~4 滴二苯胺磺酸钠指示液,用重铬酸钾标准滴定溶液滴定至稳定的紫红色(30 s 不消失)为终点。

同时同样做空白试验,空白试验溶液除不加试样外(标准滴定溶液除外),其他加入试剂的种类和量与试验溶液相同。

7.3.5 试验数据处理

铁含量以铁(Fe)的质量分数 ω_1 计,按公式(2)计算:

$$\omega_1 = \frac{c(V_1 - V_0) \times M \times 10^{-3}}{m \times 15/250} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

V_0 ——滴定空白试验溶液消耗重铬酸钾标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_1 ——滴定试验溶液消耗重铬酸钾标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

C ——重铬酸钾标准滴定溶液的浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——试样的质量的数值,单位为克(g);

M ——铁的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=55.85$)。

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不大于 0.20%。

7.4 磷含量的测定

7.4.1 原理

在酸性介质中,磷酸盐与喹钼柠酮反应生成黄色磷钼酸喹啉沉淀,经过滤、洗涤、干燥、称量计算磷含量。

7.4.2 试剂或材料

7.4.2.1 盐酸

7.4.2.2 (1+1)硝酸溶液

用硝酸(优级纯)与水体积比为 1:1 稀释。

7.4.2.3 喹钼柠酮溶液

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。

7.4.3 仪器设备

7.4.3.1 玻璃砂坩埚

孔径为 5 μm ~15 μm 。

7.4.3.2 电热恒温干燥箱

温度能控制在 180 $^{\circ}\text{C}$ $\pm$ 5 $^{\circ}\text{C}$ 。

7.4.4 试验步骤

用移液管移取 2 mL 试验溶液 A(见 7.3.4.1),置于 500 mL 烧杯中,加入 10 mL 硝酸溶液(1+1),加水至 100 mL,摇匀缓慢加热煮沸,并保持微沸 5 min,加入 50 mL 喹钼柠酮溶液,保温 30 s(加试剂和加热时不用明火,加试剂或加热时不能搅拌,以免生成凝块)。冷却至室温,冷却过程转动烧杯 3 次~4 次。用预先在 180 $^{\circ}\text{C}$ $\pm$ 2 $^{\circ}\text{C}$ 干燥至质量恒定的玻璃砂坩埚抽滤上层清液,用倾析法洗涤沉淀 5 次~6 次,每次用水约 20 mL。将沉淀转移至玻璃砂坩埚中,继续用水洗涤 3 次~4 次。将玻璃砂坩埚连同沉淀置于 180 $^{\circ}\text{C}$ $\pm$ 2 $^{\circ}\text{C}$ 的电热恒温干燥箱中烘 60 min。取出稍冷后,置于干燥器中冷却至室温。称量,精确至 0.000 1 g。

同时做空白试验,空白试验溶液除不加试样外,其他加入的试剂量与试验溶液完全相同,并与试样

同时进行同样处理。

7.4.5 试验数据处理

磷含量以磷(P)的质量分数 ω_2 计,按公式(3)计算:

$$\omega_2 = \frac{(m_1 - m_2) \times 0.0140}{M \times (2/250)} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

m_1 —— 试验溶液生成磷钼酸喹啉沉淀的质量的数值,单位为克(g);

m_2 —— 空白试验溶液生成磷钼酸喹啉沉淀的质量的数值,单位为克(g);

M —— 试样的质量的数值,单位为克(g);

0.014 0 —— 磷钼酸喹啉质量换算成磷的质量的系数。

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不大于 0.15%。

7.5 铁磷比(Fe:P)

铁磷比以铁摩尔数与磷摩尔数的比值 M_s 计,按公式(4)计算:

$$M_s = \frac{\omega_1}{\omega_2} \times 0.5545 \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

ω_1 —— 7.3.5 测得的铁(Fe)的质量分数,以%为表示;

ω_2 —— 7.4.5 测得的磷(P)的质量分数,以%为表示;

0.554 5 —— 磷相对分子质量与铁相对分子质量的比值。

7.6 比表面积

按照 GB/T 19587 规定的方法进行测定,吸附气体为氮气;脱气条件:180℃,1 h。

7.7 振实密度(TD)

7.7.1 方法提要

试样称重后经振动仪振动缩小颗粒间距,最终通过振动前质量与振动后体积计算其振实密度。

7.7.2 设备及器具

7.7.2.1 振实密度仪(测试仪)。

7.7.2.2 100 mL 量筒。

7.7.2.3 进样漏斗。

7.7.2.4 样品勺。

7.7.2.5 分析天平 $1\,000.00\text{ g} \pm 0.01\text{ g}$ 。

7.7.3 参数设置

点击功能键设置参数为:振幅为 3 mm,振动次数为 3 000 次,振动频率为 300 次/min。

7.7.4 试样测定

取一洁净量筒于天平去皮后,用进样漏斗和样品勺向量筒中加入样品 $50\text{ g} \pm 0.5\text{ g}$,精确至 0.01 g

计样品质量为 M 。将量筒装入振实密度仪,转动拧紧仪器底座旋钮,录入样品重量。点击开始键,开始测试。测试完毕仪器自动停止振动,取下量筒读取体积 V ,将读取的数据录入软件界面的测试结果。按 GB/T 5162 中规定进行读数。

7.7.5 计算

振实密度的计算,单位 g/cm^3 。

$$TD = \frac{M}{V} \dots\dots\dots (5)$$

式中:

M ——振动前称取的试样质量,单位为克(g);

V ——振动后读取的试样体,单位为立方厘米(cm^3)。

7.7.6 注意事项

注意事项如下:

- a) 称量前应用砝码校准天平;
- b) 量筒应洁净干燥,避免称量误差;
- c) 量筒装入仪器后应扭紧底座旋钮,避免振幅误差;
- d) 读取试样体积时应平视其横切面;
- e) 清洁仪器前应将仪器电源断开。

7.8 粒径

7.8.1 试剂或材料

无水乙醇。

7.8.2 仪器设备

7.8.2.1 激光粒度分析仪

量程应满足检测的粒径范围。

7.8.2.2 超声波分散仪

功率大于 100 W。

7.8.3 试验步骤

根据激光粒度分析仪的要求称取一定量的试样,加入 100 mL 水,再加入 1.0 mL~1.5 mL 无水乙醇分散剂,将试样溶液置于超声波分散仪上,超声功率大于 100 W,进行超声分散 3 min,温度为 25 ℃,按激光粒度分析仪的操作步骤测定试样的粒径分布,折射率为 2.940,以 D10、D50、D90、Dmax 报告测定结果。

7.9 杂质元素的检测分析

7.9.1 方法提要

试样以盐酸溶解,采用电感耦合等离子体发射光谱仪测定待测元素的特征强度,以工作曲线法定量。

7.9.2 试剂

7.9.2.1 盐酸($\rho \approx 1.19$ g/mL)。

7.9.2.2 盐酸(1+1)。

7.9.2.3 钙、镁、钾、锌、铜、铅、铬、钠、铝、镍、钴、锰、钛标准储存溶液(5 μ g/mL)。

选用有证系列国家标准物质的混合溶液或单标溶液(1 000 μ g/mL)准确稀释,此溶液现用现配。

7.9.2.4 水

符合 GB/T 6682—2008 中二级水的规格。

7.9.3 仪器、设备

电感耦合等离子体发射光谱仪。

7.9.4 分析步骤

7.9.4.1 工作曲线的绘制

移取 0.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL 标准溶液,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。导入电感耦合等离子体发射光谱仪进行测定,分析谱线波长和仪器工作条件参见表一。以标准溶液的质量浓度(μ g/mL)为横坐标、对应的发射强度值为纵坐标,绘制工作曲线。

7.9.4.2 测定

移液管移取 10 mL 待测试验溶液置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。导入电感耦合等离子体发射光谱仪,按照 7.9.4.1 相同条件测定相应待测元素的发射强度值。在标准曲线上查出试样溶液中待测元素的质量浓度,同时做空白试验,空白试验溶液除不加试样外,其他操作和加入的试剂与试验溶液相同。

表 3 推荐分析线

元素名称	波长/nm	元素名称	波长/nm
Cu	327.395	Na	588.995
Zn	206.200	Mn	257.610
Ni	231.604	Al	396.152
Co	230.786	Pb	220.353
Cr	205.560	K	404.720
Mg	285.213	Ti	337.280
Ca	317.933		

表 4 试料取样量及试液定容体积

质量分数/%	试料/g	试液体积/mL
0.002 0~0.050	0.5	100
>0.050~1.00	0.25	250

7.10 磷酸铁中硫的测定(红外光度法)

7.10.1 方法提要

试样在助熔剂和氧气流下,经高频感应加热燃烧,生成的二氧化碳和二氧化硫以氧气为载体导入红外能量检测器,根据能量变化,经数据处理后自动显示碳硫的含量。

7.10.2 试剂

7.10.2.1 碳硫专用坩埚。

坩埚尺寸为 25 mm×30 mm,经 1 200 ℃高温灼烧 4 h 以上,冷却后储于干燥器内。

7.10.2.2 碳硫专用标样。

S:0.01%~0.03%。

7.10.2.3 纯铁助溶剂

C<0.001%;S<0.001%。

7.10.2.4 钨粒。

C<0.001%;S<0.001%。

7.10.2.5 工业氧气。

7.10.3 仪器

红外碳硫分析仪。

7.10.4 仪器及工作条件

高频红外碳硫分析仪含:氧气净化装置,高频感应炉(功率 2.5 kW,加热温度>1 200 ℃),恒压供氧(0.4 MPa~0.6 MPa),红外吸收能量的检测装置,电子天平(0.001 g~210 g)。工作条件:清洗时间 15 s,预热时间 20 s,分析时间 38 s。

7.10.5 分析准备

按碳硫分析仪操作指导书调整仪器处于正常稳定状态,点击选用《磷酸铁通道》低碳池和低硫池,在编辑框内对标准样品进行参数编辑,并保存。称取标准样品按试样操作程序进行;取分析重现性较好数据进行校正。

7.10.6 仪器校正

称取标准样品 0.2 g~0.5 g 置于坩埚内,点击“称样”或者按键“F5”,纯铁助溶剂 1.5 g~2 g,加入钨粒助熔剂(1.5 g~2.0 g)。将坩埚置于支座下,点击“F8”或者(“气缸升降”,点击“仪器分析”),仪器进入自动程序,自行显示碳和硫的各自含量结果,连续做 2 个~3 个不同含量标准样品,将标准样品中的碳、硫值录入标准值空格内,点击日常校正、点击“保存”“确定”在是否清楚选择中选择“是”,校正系数必须在 0.6~1.4 之间否则该校正无效。

7.10.7 试样分析

称取试样 0.1 g~0.2 g 置于坩埚内,点击“称样”或者按键“F5”,纯铁助溶剂 1.5 g~2 g,加入钨粒助

熔剂(1.5 g~2.0 g)。将坩埚置于支座下,点击“F8”或者(“气缸升降”,点击“仪器分析”),仪器进入自动程序,自行显示碳和硫的各自含量结果。

7.10.8 注意事项

炉膛每分析 30 个~40 个试样后应清扫一次。

7.11 无水磷酸铁中磁性物的测定

7.11.1 试剂

7.11.1.1 浓盐酸。

7.11.1.2 浓硝酸。

7.11.1.3 铁、磷、镍、钴、锌、锰标准溶液:

1 000 $\mu\text{g/mL}$ 、100 $\mu\text{g/mL}$ 。

7.11.1.4 去离子水:

电导率 $<1.0 \mu\text{S/cm}$ 。

7.11.2 工具

7.11.2.1 电感耦合等离子发射光谱仪。

7.11.2.2 电子天平:

万分之一天平,绝对精度分度值达到 0.1 mg。

7.11.2.3 恒温电热板。

7.11.2.4 滚动机:

转速为 60 r/min。

7.11.2.5 磁棒。

磁性强度 $\geq 4\,000 \text{ GS}$ 。

7.11.2.6 聚乙烯瓶:

容量为 500 mL。

7.11.2.7 容量瓶:

容量瓶规格为 500 mL、100 mL。

7.11.2.8 三角瓶:

三角瓶规格为 250 mL。

7.11.2.9 量筒:

量筒规格为 100 mL、500 mL。

7.11.2.10 烧杯:

烧杯规格为 100 mL。

7.11.2.11 塑料样品勺。

7.11.2.12 称量纸。

7.11.2.13 卫生纸:

清理用具保持干净。

7.11.3 操作步骤

7.11.3.1 称样

称取试样 $150 \text{ g} \pm 10 \text{ g}$ 样品加入 100 mL 无水乙醇和 3 000 mL 纯水,称样后沿杯壁放入一根聚四

氟乙烯包裹的磁棒。

7.11.3.2 混合吸附

盖紧瓶盖,用手摇动使粘在杯底的物料分散后,将预混后的聚乙烯瓶置于滚动机(60 r/min)上,混合吸附 30 min。

7.11.3.3 洗涤

用不锈钢棒在瓶子外面吸住磁棒将料浆倒入废液桶,用超纯水充分洗净至水变清澈为止。戴手套取出磁棒,用洗瓶反复冲洗磁棒上吸附的物质无变化为止,转移至 250 mL 三角瓶中。

7.11.3.4 消解

加入 60 mL 盐酸和 20 mL 硝酸置于加热硝酸置于电加热板上 270 °C 煮至近干,剩余 10 mL 左右。

7.11.3.5 定容

取下样品冷却,定容 500 mL 容量瓶中,做空白。

7.11.4 计算

第一种:磁性物(mg/kg)= $Fe-P \times 1.73 + Ni + Zn + Cr + Mn + Co$ (系数 1.73=55.845/(P/Fe $\times$ 30.974)其中 P/Fe=1.04)。

第二种:磁性物(mg/kg)= $Fe-P \times 1.73 + Ni + Zn + Cr$ 。

7.11.5 注意事项

注意事项如下。

- 同时做空白试验,制备样品和空白样品必须使用同一瓶酸,防止空白差异。
- 每月用高斯计测定磁,当磁棒磁性低于 4 000 GS 或聚四氟乙烯包裹出现破损时,必须更换新的磁棒。
- 摇晃时尽量使罐子水平来回晃动,摇晃过程中确保罐子不漏料。滚动机的设定转速为 110 r/min (实际转速为 60 r/min)。
- 整个过程必须防止接触外界可能含有的磁性物质。
- 残留过多会影响 ICP 测试。
- 容量瓶应提前在硝酸中浸泡 1 夜,洗干净后方可使用。
- 建立标准曲线时各元素的线性关系应达到 0.999 以上,测样品时吸管要擦干净。标线测试完后,用去离子水冲洗 1 min ~2 min 后方可测试样品空白。
- 标准溶液有效期为 1 个月。样品原液有效期为 7 d。

7.12 无水磷酸铁中磁性金属颗粒的测定

7.12.1 方法提要

在不含磁性杂质的洁净环境中,用磁环套吸附样品中的磁性异物。吸附后除去物料,然后用滤膜收集磁性金属颗粒,干燥后将磁性异物收集放在阅美清洁度分析系统测量,测试磁性金属颗粒个数。

7.12.2 分析步骤

7.12.2.1 准备

7.12.2.1.1 准备工具

准备三个干净的塑料桶(容积 10 L)。一截长 260.0 mm~270.0 mm,壁厚 0.35 mm, ϕ 25 mm 的热缩管;使用前除磁。吸附磁棒: ϕ 24 mm $\times$ 240 mm,磁力 6 000 GS $\pm$ 1 000 GS,用于磁棒吸附,磁棒两端用皱纹胶封两圈。除磁磁棒:磁力 12 000 GS,用于测试用水及用具除磁。辅助磁块:磁力 6 000 GS $\pm$ 1 000 GS,用于酸洗时烧杯底部磁性吸附聚集。纯水:纯水使用前均需除磁处理。陶瓷剪刀。陶瓷刀片。

7.12.2.1.2 样品准备

准备一份 1 kg $\pm$ 0.05 kg 的样本,核对样品的物料标签是否清晰、完整。

7.12.2.2 加样品

7.12.2.2.1 溶剂除磁

向桶内加入 5.0 $\pm$ 0.1 L 纯水,将 12 000 GS 清洁磁棒放进搅拌桶中,盖上盖子加上压杆密封。将搅拌桶放在滚筒机两轧辊之间,开启设备开关。使用计时器统计滚筒搅拌除磁 3 min。计时停止后将辊轴机盖打开设备停止运行,将磁棒取出。

7.12.2.2.2 加样品

将电子天平归零,使用加料勺往搅拌桶中添加样品。记录实际加入样品重量。

7.12.2.2.3 磁性杂质富集

步骤如下。

a) 热缩管热封:

热封机加热调至 5 挡~6 挡,左手托住准备好的热塑管,将热塑管的一头放置到热封机的热封处,右手抓住热封机把柄下压 3 s,加热指示灯熄灭停留 1 s 后再把热塑管水平往左移出 2 mm 继续下压,总共热封 3 道,取下热塑管。

b) 套磁棒:

磁棒两头用皱纹胶封三圈,将塑料管套在磁棒上,再把塑料管的另外一头进行封口,封好的磁棒放在已除磁过的磁棒放置区。该区域要定期进行清洁(磁棒吸附+擦拭,每个班次)。把密封好的磁棒放入桶中,盖上桶盖,密封搅拌桶。将密封好的搅拌桶放置在球磨机上,设置设备转速为 273 r/min,搅拌桶实际转速为 60 r/min,调速器 20 Hz~22 Hz,搅拌时间 15 min。

c) 准备一个清洁后除过磁的漂洗桶。旋开压杆,将压杆放入压杆放置区,并更换干净的手套,用清洁磁棒对桶盖表面及双手进行吸附后,将桶盖平移到桶盖放置区,桶盖放置时,内表面朝上。取出磁棒,将磁棒表面的附着物使用冲瓶冲到漂洗桶中,冲洗下来后将磁棒放入漂洗桶中,将桶密封。将搅拌桶放置在球磨机上,以 60 r/min,搅拌时间 15 min。重复以上步骤一次。

7.12.2.2.4 磁性物质提取

步骤如下。

a) 桶开盖(动作朝上),将手使用清洁磁棒吸附一遍,将清洗完成的磁棒取出,直立放置在 500 mL

烧杯中。

- b) 套管一端用陶瓷刀剪开,使塑料管上边缘部分翻折,取出磁棒,并将磁棒放置到测试磁棒放置区,将套管上的磁性物冲洗到烧杯中,直至塑料管表面无颗粒残留(若有难冲洗的结块,可以借助清洁后的陶瓷刀刮下,并把陶瓷刀上刮下的杂质冲洗到烧杯中)最后使用洗瓶往套管由上至下呈Z字型冲刷套管。正面冲洗一次反面冲洗一次各三次,最后提起套管冲刷套管底部三遍。确保所有吸附的金属颗粒收集到。冲洗用的溶剂 ≥ 300 mL。
- c) 用洗瓶冲洗烧杯壁,将黏附在杯壁的磁性颗粒全部冲到溶剂中。用辅助磁块放在烧杯底部由外而内正时针三圈、再沿烧杯底部边缘到中心绕圈逆时针三圈吸附,正三圈、反三圈为一轮共三轮,每一轮的吸附时间为 $10\text{s} \pm 3\text{s}$,将小磁块用手掌固定在烧杯底部中心位置,慢慢倾斜倒出溶液。
- d) 将烧杯使用洗瓶冲洗烧杯壁,保证黏附在壁面的颗粒及物料全都冲到溶剂中,加入的溶液为 $50\text{ mL} \sim 100\text{ mL}$ 。
- e) 以上动作重复漂洗2次~4次,直到烧杯内液体澄清。

7.12.2.2.5 酸洗

向提取磁性物的烧杯中倒入 $(15 \pm 2)\text{ mL}$ 配制的 $(1+1)$ 盐酸溶液,然后用封口膜封住烧杯口。放入超声仪中超声 2.0 min 。超声完成后,取出烧杯并在烧杯底部用辅助磁块将磁性物质吸附聚集,把烧杯中的酸液倒入废液桶;向烧杯内注入 $(50 \pm 10)\text{ mL}$ 纯水清洗,重复此步骤3次;最后烧杯内注入 $100\text{ mL} \sim 150\text{ mL}$ 纯水待抽滤。

7.12.2.2.6 抽滤干燥

步骤如下。

a) 抽滤:

抽滤瓶使用前用对抽滤杯冲洗干净,组装好抽滤装置。将烧杯中的水倒入抽滤瓶,用洗瓶冲洗烧杯壁左三遍、右三遍冲刷,最后底部三遍冲刷,保证烧杯中提取的磁性物质全部冲在滤膜上。冲刷后关掉抽滤泵。用洗瓶对抽滤瓶上部分的拐角区冲洗三遍,确保无金属颗粒堆积在拐角处。

b) 滤膜烘干:

抽滤后表面附有磁性颗粒的滤纸平移放在洁净度载物盒中,轻扣上小盒子的盖子流出点缝隙。滤膜放入烘箱内, $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥 $(20 \pm 2)\text{ min}$ 。

c) 装样:

准备一个阅美清洁度分析仪扫描的载物片,打开载物片的上盖。将烘箱中的盒子取出,使用镊子夹住滤膜。将滤膜平移放置在载物片的黑圈内。

7.12.2.2.7 检测

将膜片放入洁净度仪的样品盒中,使用阅美清洁度分析仪,对提取的磁性物质进行颗粒数量和大小的测试(显微镜倍率 $2.5\times$)。

7.12.2.2.8 读数

$25\text{ }\mu\text{m} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$, $50\text{ }\mu\text{m} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 仪器测定值相加除以2, $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上有多颗计多少颗,全部相加就是总的磁性颗粒总数。

7.12.3 注意事项

注意事项如下。

- a) 保证塑料桶的洁净,防止引入杂质。测试前使用磁棒对手套,身体能接触的部位如手臂,操作台面,进行吸附除磁。样品袋外围不允许有明显脏污、否则重新准备样品。样本标签信息必须包含物料批次、测试项目。
- b) 磁棒放进溶剂中搅拌是为了清除溶剂及搅拌桶内的残留磁性金属颗粒。样品勺需要清洁干净干燥,用磁棒吸附去磁。禁止将样品袋置于搅拌桶上方加料。

7.12.3.1 塑料管在套入磁棒前需要使用清洁磁棒对塑料管表面整体吸附三次。热封后需要确认套管封口热封良好,不会撑开。皱纹胶可防止磁棒在搅拌过程中磨损热塑管。密封圈,桶盖用纯水冲洗。如有异常情况发生,停止搅拌。设备设置转速 $r_1=r$ 搅拌桶周长/辊轴周长 $\times 60$ 。

7.12.3.2 保证磁性物质提取量准确。每次加水时需要冲刷烧杯壁,避免有粉末没有清洗干净影响抽滤样品。塑料管先冲洗,若能冲洗干净,无需刮。整个漂洗过程,小磁块要严格贴合烧杯,不应有松动。

7.12.3.3 防止烧杯内的磁性提取物泄漏。超声时,保证烧杯不倾斜,防止超声仪中水进入烧杯,引入杂质;超声功率 200 W,频率 53 Hz。

7.12.3.4 滤膜采用孔径 5 μm ,抽滤时间为滤纸上没有可见水珠后再抽滤 2 min $\pm$ 0.5 min。酸洗完成后,立即抽滤,避免裸露的金属再次被氧化。中间停掉抽滤泵是为了避免滤瓶中无水时冲刷滤瓶壁将金属颗粒冲刷到堆积,影响测试结果。装滤膜的盒子需要每次使用前清洁,盒子装了滤膜后不能倾斜,需轻拿轻放。载物片在使用前需要使用无尘纸粘酒精擦拭玻璃面。载物片在装进滤膜前需要确认是否平整,若有变形需停止使用,可放置在玻璃台面上依次按四角确认载玻片是否有翘起来确认有无变形。载物片内需要放置滤膜垫纸,且滤膜的边缘不能超出垫纸的黑圈边缘。滤膜夹在载物片需平整,若有折皱则需要重新制样。

7.12.3.5 每月用高斯计测定磁,当磁棒磁性低于 4 000 GS 或聚四氟乙烯包裹出现破损时,必须更换新的磁棒。

7.13 结晶度

7.13.1 仪器和设备

7.13.1.1 X射线衍射仪

符合 JB/T 11144 要求的粉末衍射仪。数据采集和数据处理由计算机控制,辐射源为 CuK α ,测角仪准确度优于 0.02 $^\circ$ (2 θ),分辨率优于 60%,综合稳定性优于 $\pm 1\%$ 。

7.13.1.2 研体

玛瑙材质,直径 120 mm。

7.13.2 试验步骤

7.13.2.1 试验条件

本试验使用仪器参数及试验条件见表 1。

表 5 仪器参数及试验条件

仪器类型	D2 Phaser
电流/mA	10
电压/kV	30

狭缝		DS ¹ / ₂ °, RSO.8 mm
		DS 1 mm, RSO.8 mm
扫描方式	连续	步径 0.02°, 1(°)/min
	步进	步径 0.02°, 时间 1 s
扫描范围		2θ角 22.5°~25°
探测器		矩阵探测器

7.13.2.2 制样

将研磨后样品压片制样,至样品制片竖立不掉落即可。

注: 过度研磨可能导致细小晶粒的破裂及分析筛结构的破坏。

7.13.2.3 XRD 图谱采集

在设定好的实验条件下收集试样的衍射谱图。扫描范围 5°~75°;扫描速度不大于 1°/min。图 1 表示高压实磷酸铁的 XRD 谱图,横坐标为 2θ 角度,表示 X 射线与样品表面的夹角;纵坐标表示衍射强度。

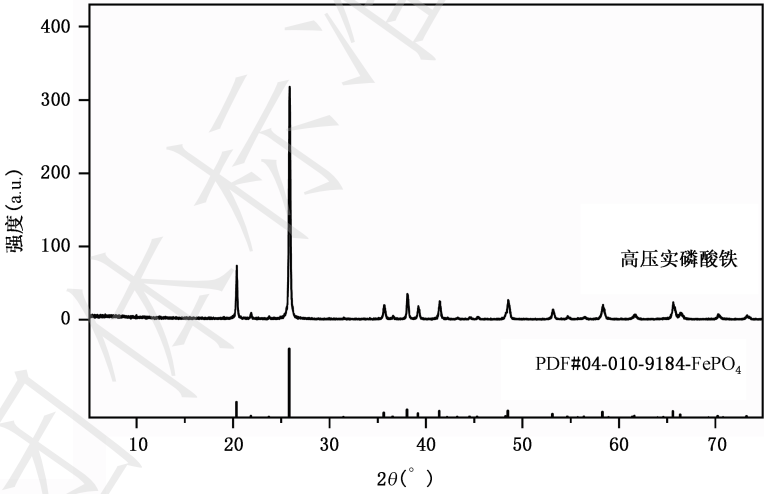


图 1 高压实磷酸铁的 XRD 谱图

7.13.3 计算

本文件采用峰面积法计算结晶度。

高压实磷酸铁的结晶度(CR)以百分数(%)表示,按公式(6)计算:

$$CR = \frac{A_r - A_1}{A_r} \times 100\% \dots\dots\dots (6)$$

式中:

- CR —— 高压实磷酸铁的结晶度, %;
- A_r —— 软件获取图谱积分总面积(计数值);
- A₁ —— 软件获取非晶态衍射峰积分峰面积(计数值)。

8 校验规则

规则如下。

- a) 本文件要求中规定为常规出厂检验项目,应逐批检验。
- b) 生产企业用相同材料,基本相同的生产条件,连续生产、同一班组生产的电池用高压实磷酸铁为一批,每批次产品量不超过 30 t。
- c) 按 GB/16678 的规定确定采样单元数,按 GB/16679 的规定确定采样工具、采样方法和采样数量。采样时将采样器自包装袋的上方插入包装袋中下部进行采样。每袋所取试样不少于 50 g。将所采的样品混匀,用四分法缩分至约 1 000 g,分装入塑料袋中,密封,粘贴标签,注明产品名称、批号、代表吨位和采样日期。一部分用于检验,另一部分做为留样保存备查,保存时间由生产单位根据实际情况确定。
- d) 生产单位应保证每批出厂的产品都符合本文件的要求。
- e) 检验结果如有一项指标不符合本文件要求时,应重新自两倍量的包装中采样进行复验,复验结果即使只有一项指标不符合本文件的要求时,则整批产品为不合格。
- f) 采用 GB/T 8170 规定的修约值比较法判定检验结果是否符合标准。

9 标志、标签

要求如下。

- a) 电池用高压实磷酸铁包装上应有牢固清晰的标志,内容包括:生产厂名、产品名称、净含量批号或生产日期及客户要求的其他标志。
- b) 每批出厂的电池用高压实磷酸铁产品都应附有质量报告单及合格证。内容包括:生产厂名、产品名称净含量、批号或生产日期、产品质量符合本文件的证明。

10 包装、运输、贮存

10.1 包装

电池用磷酸铁包装分为双层半吨包装或单层真空小包装。双层半吨包装:包装袋内 PE、外 PE+PA,每袋净含量为 $500\text{ kg}\pm 0.5\text{ kg}$;单层真空小包装:包袋为 PE 袋或铝箔袋,真空热缝合,每袋净含量为 $25\text{ kg}\pm 0.05\text{ kg}$,使用气泡膜对每 40 包打一托;或按用户要求进行包装。

10.2 运输

电池用高压实磷酸铁运输过程中应有遮盖物,防止雨淋、受潮和暴晒。

10.3 贮存

电池用高压实磷酸铁应贮存于阴凉、干燥的仓库内。

中国国际科技促进会
团 体 标 准
高 压 实 磷 酸 铁
T/CI 943—2025

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)68533533 发行中心:(010)51780238
读者服务部:(010)68523946
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 1.5 字数 35 千字
2025年7月第1版 2025年7月第1次印刷

*

书号:155066·5-14355 定价 49.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107



T/CI 943-2025