



中华人民共和国国家标准

GB/T XXXX-202X

磷酸锰铁锂化学分析方法 第2部分 锰铁比的测定

Methods for chemical analysis of lithium ferromanganese phosphate - Part 2:
Determination of the ratio of manganese to iron

(草案)

202X-XX-XX 发布

202X-XX-XX 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会

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。

本文件是 GB/T XXXX《磷酸锰铁锂化学分析方法》的第2部分。GB/T XXXX 已经发布了以下部分：

- 第1部分：锰量的测定 电位滴定法
- 第2部分：锰铁比的测定
- 第3部分：碳和硫含量的测定 高频感应炉燃烧红外吸收法
- 第4部分：铁量的测定
- 第5部分：磷量的测定
- 第6部分：锂量的测定

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：北京当升材料科技股份有限公司、湖北万润新能源科技股份有限公司、北矿检测技术股份有限公司、江西赣锋锂业集团股份有限公司、深圳市德方纳米科技股份有限公司、中国国检测试控股集团股份有限公司、中科致良新能源材料（浙江）有限公司、合肥国轩高科动力能源有限公司、格林美股份有限公司、中伟新材料股份有限公司、湖南长远锂科新能源有限公司等

本文件主要起草人：

XXX

引言

随着新能源汽车产业的蓬勃发展,磷酸锰铁锂作为一种兼具高能量密度和良好循环稳定性的锂离子电池正极材料,市场需求持续攀升。锰占锰铁总量的摩尔比百分比值是调控磷酸锰铁锂电化学性能的核心指标,直接影响材料的工作电压、能量密度和循环寿命。然而,当前行业内缺乏针对该参数的统一检测标准,不同企业采用的测试方法各异,导致检测结果一致性差,严重制约了材料的规范化生产、质量管控和市场交易。在此背景下,由北京当升材料科技股份有限公司牵头,联合国内多家磷酸锰铁锂生产企业、检测机构和科研院所共同开展《磷酸锰铁锂化学分析方法 第2部分:锰占锰铁总量摩尔百分比的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》国家标准的编制工作,旨在为行业提供统一、科学、准确的检测方法。

磷酸锰铁锂化学分析方法 第2部分

锰铁比的测定

1 范围

本文件规定了磷酸锰铁锂中锰铁比的测定方法。本文件适用于锰铁比的值在0.667-0.900范围内的磷酸锰铁锂样品。

本标准适用于磷酸锰铁锂正极材料,其他如磷酸锰铁锂合成的过程材料等中的锰铁比的测定也可参考本文件。

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 6682 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 12806-2011 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶

3 术语和定义

GB/T 17433 规定的术语和定义适用于本文件。

4 原理

磷酸锰铁锂样品经酸溶解后,在酸性介质中引入电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)仪器,样品气溶胶在高温等离子体中原子化、激发,发射出锰(Mn)、铁(Fe)元素的特征谱线。通过测定特征谱线的发射强度,与标准系列溶液对比,计算样品中Mn、Fe的质量浓度,再结合元素摩尔质量,换算为摩尔含量,最终得出锰铁的摩尔比。

5 试剂和材料

除非另有说明所有试剂均为优级纯及以上,实验用水为超纯水(电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$),主要试剂包括

- 5.1 磷酸锰铁锂正极材料。
- 5.2 盐酸(HCl, $\rho = 1.19 \text{ g/mL}$), 优级纯及以上纯度;
- 5.3 硝酸(HNO_3 , $\rho = 1.42 \text{ g/mL}$), 优级纯及以上纯度;
- 5.4 锰标准溶液(1000 $\mu\text{g/mL}$, 国家有证标准物质);
- 5.5 铁标准溶液(1000 $\mu\text{g/mL}$, 国家有证标准物质);

6 仪器和设备

- 6.1 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES): 具备同步多元素检测能力, 波长范围 190~800 nm, 分辨率 $\leq 0.007 \text{ nm}$, 稳定性 $\text{RSD} \leq 1.0\%$;
- 6.2 万分之一天平, 精度0.0001 g
- 6.3 加热板(控温精度 $\pm 5^\circ\text{C}$);
- 6.4 50mL烧杯;

- 6.5 50.00mL容量瓶（A级；最大允许误差：±0.05mL）；
 6.6 100.0mL容量瓶（A级；最大允许误差：±0.10mL）；
 6.7 1mL移液枪（最大允许误差：±0.01mL）；
 6.8 5mL移液枪（最大允许误差：±0.03mL）；
 6.9 慢速定性滤纸

7 样品

- 7.1 样品应通过0.074mm筛孔。
 7.2 样品应在105℃-110℃烘干2h，置于干燥器中冷却至室温备用

8 试验步骤

8.1 试料

称取0.2000 g 样品，准确至0.0001 g。

8.2 平行试验

平行做两份试验，取其平均值。

8.3 空白试验

随同试料做空白试验。

8.4 试料的处理

取50mL烧杯（6.4）放置在万分之一天平（6.2）上去皮，精确称量0.2000g±0.0100g样品，称量结束后，加入12mL盐酸（5.2），盖上烧杯盖子，随后转移到250℃加热板（6.3）上进行消解，直至样品剩余3-5mL左右，切忌蒸干，从加热板上取下冷却10min，定容到50.00mL容量瓶（6.5），使用慢速定性滤纸（6.9）对样品进行过滤，随后用5mL移液枪（6.8）移取2mL过滤后的溶液二次定容到100.0mL容量瓶（6.6），进行稀释50倍待测。

8.5 工作曲线的绘制

按照表1规定，于一组100 mL容量瓶中，分别移取相应体积的锰标准贮存溶液（5.4）、铁标准贮存溶液（5.5）、用5%（体积分数）盐酸溶液定容刻度后，混匀，并立即移入干燥的塑料瓶中。工作曲线的浓度梯度也可根据分析试液中待测元素的质量浓度进行调整。

表1 标准系列溶液的质量浓度

工作曲线	元素	质量浓度 $\mu\text{g/mL}$					
		STD 1	STD 2	STD 3	STD 4	STD 5	STD 6
工作曲线	锰	0	1	5	10	20	40
	铁	0	1	5	10	20	40

8.6 设备参数条件

Mn的分析线推荐257.610nm, Fe的分析线推荐259.940nm, 设备参数使用径向观测, 等离子稳定时间为15s, 等离子体读取时间设置5s, 每个元素重复读取3次, 射频功率为1.2kW, 等离子体流量为12L/min, 雾化器流量为0.7L/min, 辅助器流量为1L/min。

8.7 上机测试

ICP设备开机后, 按照校准空白和上述(8.5)标液以此进样, 形成标准曲线, 曲线的相关系数需要达到0.999以上, 然后依次进试剂空白(8.3)和待测样品(8.4), 设备自动得出溶液浓度, 进而自行算出质量分数。

9 分析结果的计算

9.1 锰、铁质量分数计算

样品中锰、铁元素的质量分数按公式(1)计算:

$$w_x = \frac{(\rho_x - \rho_0) \times V1 \times V2 \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \dots\dots\dots (1)$$

式中:

w_x ——待测元素(Mn、Fe)的质量分数, %

ρ_x ——分析试液中待测元素的质量浓度, 单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

ρ_0 ——空白溶液中待测元素的质量浓度, 单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

$V1$ ——试液定容体积, 单位为毫升(mL);

$V2$ ——二次稀释倍数, 单位为毫升(mL);

m ——试料的质量, 单位为克(g)。

9.2 锰铁比计算

锰铁比计算按公式(2)计算:

$$\text{Mn/Fe} = \frac{w_{\text{Mn}}/54.938}{w_{\text{Fe}}/55.845} \dots\dots\dots (2)$$

w_{Mn} ——按公式(1)测得的锰元素质量分数, %;

w_{Fe} ——按公式(1)测得的铁元素质量分数, %;

54.938——锰的摩尔质量, 单位为克每摩尔(g/mol);

55.845——铁的摩尔质量, 单位为克每摩尔(g/mol);

计算结果表示到小数点后三位, 按GB/T 8170的规定进行修约。

10 精密度

10.1 重复性限

选取3个不同锰占锰铁摩尔百分比含量的磷酸锰铁锂样品, 每个样品在同一实验室由同一操作人员进行6次平行测定, 计算重复性相对标准偏差(RSD)

10.2 再现性限

将这（10.1）中的3个样品分发至5家不同的实验室进行测定，计算再现性相对标准偏差（RSD）

表2 重复性限和再现性限

水平数	1	2	3	4	5	/
$w_{Mn}/\%$						
$r/\%$						
$R/\%$						
$w_{Fe}/\%$						
$r/\%$						
$R/\%$						

11 试验报告

GB/T ××××—200×

试验报告应包括以下内容:

- a) 样品名称及批次;
 - b) 检测结果;
 - c) 检测日期;
 - d) 本文件没有规定的或认为可以自定的各种操作;
 - e) 可能影响检测结果的情况;
 - f) 本文件编号。
-