

核心商密★三年

# 锂离子动力电池正极材料检测方法

## 残余碱含量的测定

### 编制说明

(征求意见稿)

2026年4月

# 锂钠离子电池正极材料检测方法 残余碱含量的测定

## 编制说明（征求意见稿）

### 一、工作简况

#### 1.1 任务来源

根据国家标准化管理委员会《关于下达 2025 年第十批推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知》（国标委发〔2025〕58 号）的文件精神，国家标准《锂钠离子电池正极材料检测方法 残余碱含量的测定》由全国有色金属标准化技术委员会负责归口，由北京当升材料科技股份有限公司牵头起草修订。该项目计划编号为 20255612-T-610，项目计划完成时间为 2027 年 4 月。

#### 1.2 主要参加单位和工作组成员及其工作

本文件起草单位有：北京当升材料科技股份有限公司、天津巴莫科技股份有限公司、天津国安盟固利新材料科技股份有限公司、深圳市德方纳米科技股份有限公司、湖南长远锂科股份有限公司、中科致良新能源材料（浙江）有限公司、当升科技（常州）新材料有限公司、江苏当升材料科技有限公司、当升蜀道（攀枝花）新材料有限公司、巴斯夫杉杉电池材料有限公司、中伟新材料股份有限公司、深圳市德方创域新能源科技有限公司、长沙矿冶院检测技术有限责任公司、格林美股份有限公司、合肥国轩高科动力能源有限公司、梅特勒托利多科技（中国）有限公司、湖北万润新能源科技股份有限公司、江西省锂电产品质量监督检验中心、厦门厦钨新能源材料股份有限公司、得壹能源科技（铜陵）有限责任公司、贝特瑞新材料集团股份有限公司、浙江华友钴业股份有限公司、贵州振华新材料股份有限公司、元能科技（厦门）有限公司、四川新锂想能源科技有限责任公司等。

其中北京当升材料科技股份有限公司负责样品的收集和分发，分析方法的实验研究，样品测试结果的收集和处理，标准文本、试验报告和编制说明的撰写。天津巴莫科技股份有限公司、天津国安盟固利新材料科技股份有限公司、深圳市德方纳米科技股份有限公司、湖南长远锂科股份有限公司为一验单位，负责提供样品、对试验报告中的条件实验进行验证、提供精密度测试数据，并对标准文本提出修改意见。中科致良新能源材料（浙江）有限公司、当升科技（常州）新材料有限公司、江苏当升材料科技有限公司、当升蜀道（攀枝花）新材料有限公司、巴斯夫杉杉电池材料有限公司、中伟新材料股份有限公司、深圳市德方创域新能源科技有限公司、长沙矿冶院检测技术有限责任公司、格林美股份有限公司、合肥国轩高科动力能源有限公司、梅特勒托利多科技（中国）有限公司、湖北万润新

能源科技股份有限公司、江西省锂电产品质量监督检验中心、厦门厦钨新能源材料股份有限公司、得壹能源科技（铜陵）有限责任公司、贝特瑞新材料集团股份有限公司、浙江华友钴业股份有限公司、贵州振华新材料股份有限公司、元能科技（厦门）有限公司、四川新锂想能源科技有限责任公司为二验单位，负责提供精密度试验数据、对标准文本提出修改意见。

北京当升材料科技股份有限公司（简称“当升科技”）是一家以新能源材料研发、生产和销售为主的高新技术企业，主营业务包括高能量锂离子电池正极材料及其前驱体和新型智能装备，是锂电材料行业的龙头企业之一，目前锂、钠离子电池正极材料的年产能超 260000 吨。公司产品市场涵盖车用动力电池领域、储能电池领域以及数码消费类电子领域。公司在国内率先开发出储能用多元材料，该产品已大批量用于国际高端储能市场；公司高倍率产品在国内航模、无人机等市场处于领先地位，产品具有良好的市场应用前景。公司产品包括多元材料、钴酸锂、磷酸铁锂、磷酸锰铁锂等正极材料及其前驱体等材料，客户范围涵盖中国、日本、韩国等全球多个国家和地区，公司多年来凭借突出的自主研发能力、先进的质量控制系统和快速的市场反应机制为公司积累了众多大客户的信任，也为公司在国内外市场树立了良好的形象并赢得了重要的行业地位。公司申请专利 1100 项，负责和参加起草制订分国家标准、行业标准 70 余项。

本文件主要起草人有：王玉娇、张学全、刘亚飞等。各起草人在本文件编制过程中的工作职责见表 1 所示：

**表 1 各起草人及其工作职责**

起草人姓名	工作职责
王玉娇、张学全、刘亚飞、	样品收集、起草试验研究，数据处理；标准文本、试验报告和编制说明的撰写
Xxx	试验方案和试验条件的验证；提供精密度和准确度测试数据；对标准文本提出修改意见
Xxx	提供精密度测试数据；对标准文本提出修改意见

### 1.3 主要工作过程

北京当升材料科技股份有限公司在接到本文件制订任务后，立即组织骨干人员成立了标准编制组，制定了该标准的研究内容、技术路线、任务分工和进度安排。主要工作过程经历以下阶段：

#### 1.3.1 立项阶段

2023 年 11 月，北京当升材料科技股份有限公司向全国有色金属标准化技术委员会粉末冶金分会(SAC/TC243/SC4)提交国家标准 GB/T 41704-2022 《锂离子电池正极材料检测方法 磁性异物含量和残余碱含量的测定》修订的项目建议书，修订后将磁性异物测试方法删除，

残余碱含量测试方法按照现行方法更新并加入钠电正极材料应用范围，建议修订后题目为《锂、钠离子电池正极材料检测方法 残余碱含量的测定》。

2025年10月31日，国家标准化管理委员会印发《关于下达2025年第十批推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知》（国标委发〔2025〕58号），国家标准《锂、钠离子电池正极材料检测方法 残余碱含量的测定》修订项目立项成功。

### 1.3.2 起草阶段

2025年11月10日~14日，全国有色金属标准化技术委员会在浙江省杭州市召开了全国有色金属标准化技术委员会2025年度工作会，来自北京当升材料科技股份有限公司、天津巴莫科技股份有限公司、天津国安盟固利新材料科技股份有限公司、深圳市德方纳米科技股份有限公司、湖南长远锂科股份有限公司、中科致良新能源材料（浙江）有限公司、当升科技（常州）新材料有限公司、江苏当升材料科技有限公司、当升蜀道（攀枝花）新材料有限公司、巴斯夫杉杉电池材料有限公司、中伟新材料股份有限公司、深圳市德方创域新能源科技有限公司、长沙矿冶院检测技术有限责任公司、格林美股份有限公司、合肥国轩高科动力能源有限公司、梅特勒托利多科技（中国）有限公司、湖北万润新能源科技股份有限公司、江西省锂电产品质量监督检验中心、厦门厦钨新能源材料股份有限公司、得壹能源科技（铜陵）有限责任公司、贝特瑞新材料集团股份有限公司、浙江华友钴业股份有限公司、贵州振华新材料股份有限公司、元能科技（厦门）有限公司、四川新锂想能源科技有限责任公司等单位参加了会议。会上对《锂、钠离子电池正极材料检测方法 残余碱含量的测定》标准进行了任务落实。确定了由北京当升材料科技股份有限公司全面负责起草工作，由天津巴莫科技股份有限公司、天津国安盟固利新材料科技股份有限公司、深圳市德方纳米科技股份有限公司、湖南长远锂科股份有限公司、中科致良新能源材料（浙江）有限公司、当升科技（常州）新材料有限公司、江苏当升材料科技有限公司、当升蜀道（攀枝花）新材料有限公司、巴斯夫杉杉电池材料有限公司、中伟新材料股份有限公司、深圳市德方创域新能源科技有限公司、长沙矿冶院检测技术有限责任公司、格林美股份有限公司、合肥国轩高科动力能源有限公司、梅特勒托利多科技（中国）有限公司、湖北万润新能源科技股份有限公司、江西省锂电产品质量监督检验中心、厦门厦钨新能源材料股份有限公司、得壹能源科技（铜陵）有限责任公司、贝特瑞新材料集团股份有限公司、浙江华友钴业股份有限公司、贵州振华新材料股份有限公司、元能科技（厦门）有限公司、四川新锂想能源科技有限责任公司等单位协助起草。会上确定修订后的标准应适用于锂离子电池正极材料、钠离子电池正极材料中残余碱含量的测试方法，应明确残余碱存在形式，如氢氧化锂、碳酸锂、氢氧化钠、碳酸钠等，同时确定了样品提供单位、制订计划、时间

节点等事项。

2025年11月，北京当升材料科技股份有限公司接受任务后，成立了标准编制工作组。工作组广泛收集了不同类型锂、钠离子电池正极材料的残余碱含量范围；收集了各同行及上下游的残余碱含量的测试方法及对GB/T 41704方法修订意见。工作组中的分析测试工作人员根据锂、钠离子电池正极材料中磁性异物和残余碱测试的原理、并对上述资料整合汇总后，形成了标准草案。

2025年12月至2026年4月，北京当升材料科技股份有限公司根据标准草案及各单位意见，开展了标准品的方法验证；并对试验样品的成分进行设计和制备，经检验成分均匀，可以作为标准试验研究的统一样品；对部分梯度样品进行条件试验验证，得到科学合理的实验条件。标准编制工作组撰写标准文本、试验报告及标准编制说明，形成讨论稿。

2026年4月21日~4月24日，全国有色金属标准化技术委员会在重庆市召开了有色金属标准项目论证会暨标准制修订工作会议，会上对《锂、钠离子电池正极材料检测方法 残余碱含量的测定》标准的征求意见稿和编制说明进行了讨论。来自北京当升材料科技股份有限公司、天津巴莫科技股份有限公司、天津国安盟固利新材料科技股份有限公司、深圳市德方纳米科技股份有限公司、湖南长远锂科股份有限公司、中科致良新能源材料（浙江）有限公司、当升科技（常州）新材料有限公司、江苏当升材料科技有限公司、当升蜀道（攀枝花）新材料有限公司、巴斯夫杉杉电池材料有限公司、中伟新材料股份有限公司、深圳市德方创域新能源科技有限公司、长沙矿冶院检测技术有限责任公司、格林美股份有限公司、合肥国轩高科动力能源有限公司、梅特勒托利多科技（中国）有限公司、湖北万润新能源科技股份有限公司、江西省锂电产品质量监督检验中心、厦门厦钨新能源材料股份有限公司、得壹能源科技（铜陵）有限责任公司、贝特瑞新材料集团股份有限公司、浙江华友钴业股份有限公司、贵州振华新材料股份有限公司、元能科技（厦门）有限公司、四川新理想能源科技有限责任公司等单位参加了会议。会上对《锂、钠离子电池正极材料检测方法 残余碱含量的测定》标准，会上xxx，同时确定了试验验证计划、时间节点等事项。

2026年4月至x月，一验单位对试验条件进行验证，2026年x年，共收到xx家一验验证单位发来的验证报告和反馈意见，完善标准征求意见稿及编制说明，形成xx。

2026年x月x日~x月x日，本编制组将修改后的标准讨论稿、试验报告连同统一样品寄送给二验验证单位，开展精密度验证试验。2026年x月，共收到xx家验证单位发来的验证报告和反馈意见，对精密度试验数据进行汇总、统计和分析，完善标准征求意见稿和编制说明，形成征求意见稿。

### 1.3.3 征求意见稿阶段

2026年x月x日~x月x日,全国有色金属标准化技术委员会在xxx召开了有色金属标准工作会,来自北京当升材料科技股份有限公司、xxx等单位参会。会上对标准进行了预审讨论。参会专家对标准正文和编制说明提出了若干意见,对标准文本表述不当的地方进行了修改,对实验不足的地方提出了补充意见,讨论了测试方法的精密度试验数据,起草单位予以回答和采纳。此次会议得到各单位认可,一致认为经过修改后具备审定的条件。

### 1.3.4 审查阶段

2026年x月x日~x日,全国有色金属标准化技术委员会在xx召开了有色金属标准年度工作会议,来自北京当升材料科技股份有限公司、xx等参加了会议。与会专家和代表对《锂、钠离子电池正极材料检测方法 残余碱含量的测定》(送审稿)进行了细致、充分的讨论。

## 二、标准编制原则

**2.1 符合性:**本文件严格按照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》的要求进行编制。

**2.2 适用性和先进性:**依据GB/T 20252-2014《钴酸锂》、YS/T 1030-2017《富锂锰基正极材料》、YS/T 1125-2023《镍钴铝酸锂》、YS/T 677-2025《锰酸锂》、YS/T 798-2025《镍钴锰酸锂》、T/CNIA 0277-2024《钠离子电池用镍铁锰酸钠》、T/CNIA0278-2024《钠离子电池用正极材料镍铜铁锰酸钠》等产品标准的要求,并结合锂、钠离子电池正极材料生产和使用的实际需求,确定测定方法和测定范围,提高了本文件的适用性。通过充分调研,采用操作简便、灵敏度高、精密度和准确好、在行业内普及的分析方法,能很好地满足行业对锂、钠离子电池正极材料中残余碱含量的分析测试需求,提高了本文件的可操作性和先进性。

## 三、确定标准主要内容的依据

本文件是对GB/T 41704-2022《锂离子电池正极材料检测方法 磁性异物含量和残余碱含量的测定》的第一次修订,是在充分调研了锂、钠离子电池正极材料生产和应用的实际情况以及相关标准、文献的基础上完成的。

### 3.1 测定范围的确定

本文件适用于锂、钠离子电池正极材料中残余碱含量的测定。锂离子电池正极材料合成的常用锂源为氢氧化锂或碳酸锂,在制备过程中通常采用较高的锂配比,反应后残余碱

主要以氢氧化锂（LiOH）和碳酸锂（Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>）等形式存在。钠离子电池正极材料的残余碱主要来自钠源过量与空气反应，含量因体系与工艺而异，存在形式以 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NaOH 为主。残余碱对材料的性能和电池制备工艺有着重要的影响。材料中残余碱含量高时，制浆时粘度大，将影响材料的加工性能；与此同时，残余碱含量过高时制成的电池在高温存储时容易出现鼓胀现象从而导致材料容量下降和安全问题，因此要严格控制正极材料中残余碱的含量。通过对锂离子电池正极材料的生产、使用企业的调研，不同配方、工艺生产的正极材料的残余碱含量差别较大，但一般不会高于 2.5%。通过对钠离子电池正极材料的生产、使用企业调研，不同配方、工艺生产的层状钠离子电池正极材料如镍铁锰酸钠、镍铜铁锰酸钠等，一般残余碱含量不高于 5%。对聚阴离子型钠离子电池正极材料如焦磷酸磷酸铁钠、磷酸钛锰钠等，其残余碱形式较为复杂，含有磷酸(一氢)根、焦磷酸根、碳酸根等，酸碱滴定难度较大，且需根据分配系数理论计算得出数据而非实测值；或使用离子色谱进行部分残余碱含量测定，经调研各参编单位测试情况，可验证单位较少，此项不作为本次修订增加的方法，待技术成熟后再次修订加入本文件。

表 3.1.1 锂、钠电正极材料标准中 pH 值和残余碱含量要求

材料类型		指标		标准号
		pH	残余碱含量(以碳酸锂计)，不大于/%	
钴酸锂		≤11.5	0.15	GB/T 20252-2014
镍酸锂		10.0~12.5	—	GB/T 26031-2010
镍钴酸锂		7.0~11.0	0.20*	YS/T 1521-2022
镍钴锰酸锂	低镍型 (30%≤χ <sub>Ni</sub> <50%)	≤11.7	0.54	YS/T 798-2025
	中镍型 (50%≤χ <sub>Ni</sub> <79%)	≤12.0	0.74	
	高镍型 (79%≤χ <sub>Ni</sub> <100%)	≤12.5	0.93	
掺杂型镍钴锰酸锂		10.0~12.5	0.26 <sup>a</sup>	YS/T 1520-2022
包覆型镍钴锰酸锂		10~12	0.26 <sup>a</sup>	YS/T 1448-2021
镍钴铝酸锂	常规型	11.0~12.5	1.1	YS/T 1125-2023
	高压实型	11.0~12.5	1.3	
掺杂包覆型镍钴铝酸锂		≤12.2	1.17	YS/T 1614-2023

碳复合磷酸铁锂		7.0~10.0	——	GB/T 30835-2014
纳米磷酸铁锂		7.0~11.0	——	GB/T 33822-2025
磷酸铁锂		8.0~10.0	——	YS/T 1027-2024
磷酸锰铁锂		8.5~11.0	——	GB/T 46512-2025
锰酸锂	容量型	7.5~11.5	——	YS/T 677-2025
	动力型	7.5~11.5	——	
镍锰酸锂		7.0~11.0	——	GB/T 37202-2018
富锂锰基正极材料		≤11.5	0.3	YS/T 1030-2017
钠离子电池用正极材料镍铁锰酸钠		≤13.5	2.0 <sup>b</sup>	T/CNIA 0277-2025
钠离子电池用正极材料镍铜铁锰酸钠		≤13.0	2.0 <sup>b</sup>	T/CNIA 0278-2025
钠离子电池用正极材料铜铁锰酸钠		≤13.0	2.0 <sup>b</sup>	T/CNIA 0280-2025
<sup>a</sup> 以游离锂计，换算为残余碱(以碳酸锂计)为 1.37 <sup>b</sup> 以残余钠计，换算为残余碱(以碳酸钠计)为 4.61				

本文件的测定范围以国内现行的产品标准中规定的残余碱含量范围为依据。为了能够充分覆盖产品标准中规定的含量范围，同时考虑到以后新类型、新配方的锂电正极材料的研发和生产以及不合格产品的出现，故本文件的残余碱含量测定范围(质量分数)规定为：残余碱(碳酸锂计)≤2.500%，残余碱(碳酸钠计)≤7.000%。

本文件 3.3 中选择商业化的锂离子电池正极材料作为验证样品 1#~6#，其中，NCM523 型镍钴锰酸锂(称为 3#)作为条件实验验证样品。本文件 3.4 中选择商业化的钠离子电池正极材料作为验证样品 a#~c#，其中，镍铁锰酸钠(成为 a#)作为条件实验验证样品。

### 3.2 测定方法的确定

锂离子电池正极材料中的残余碱主要以氢氧化锂 (LiOH) 和碳酸锂 (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 等形式存在，残余碱可溶于水，而正极材料不溶于水，因此通过正极材料与水混合后再分离的方法，将正极材料表面附着的残余碱提取到水中。氢氧化锂是碱、碳酸锂是强碱弱酸盐，均可以被盐酸滴定，在电位滴定时有明显的等当点。氢氧化锂、碳酸锂混合溶液在滴定过程中发生两步反应，出现两个等当点，第一等当点对应的反应为 OH<sup>-</sup>+H<sup>+</sup>=H<sub>2</sub>O、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>+H<sup>+</sup>=HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>；第二等当点对应的反应为 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>+H<sup>+</sup>=H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>。测试中，选择 pH≈8.5 为第一等当点、pH≈4.5 为第二等当点，因此反应至溶液 pH≤4 即可停止滴定。等当点选择的原理是：第一等当点为氢氧根/碳酸根反应，E<sub>pH</sub>=-lg(K<sub>a1</sub>K<sub>a2</sub>)<sup>1/2</sup>=8.35、第二等当点为碳酸氢根反应，E<sub>pH</sub>=-lg(K<sub>a1</sub>c)<sup>1/2</sup>=3.9 (按碳酸饱和计)，实际测试中碳酸浓度不饱和，因此第二等当点在 E<sub>pH</sub>≈4~5。

镍铁锰酸钠是层状氧化物，Na<sup>+</sup>层与过渡金属氧八面体（TM-O<sub>6</sub>）层交替堆叠，Na<sup>+</sup>占据八面体间隙，层间距大、Na<sup>+</sup>结合弱，易受质子攻击。层状钠离子电池正极材料的残余碱主要以氢氧化钠(NaOH)和碳酸钠(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)等形式存在，残余碱溶于水，但层状钠电正极材料在水中不稳定，置于水中时，其结构破坏从而内部的氧化钠溶出为氢氧化钠形式，严重干扰残余碱的测定。乙醇分子大、质子活性极低，与镍铁锰酸钠等层状钠电正极材料只发生表面弱吸附，不会破坏结构。而氢氧化钠溶于水和乙醇，碳酸钠溶于水不溶于乙醇，因此选择水提取层状钠电正极材料表面残余碳酸钠，使用乙醇提取残余氢氧化钠。其酸碱滴定的原理、等当点等与上述锂电正极材料残余碱含量测试方法相同。

### 3.3 锂电正极材料残余碱含量的测定 电位滴定法

#### 3.3.1 试验用水的选择

纯水中含有 CO<sub>2</sub>，而残余碱含量最终以 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 含量计，因此 CO<sub>2</sub> 可能对残余碱含量的测试产生影响。使用纯水、分别煮沸 10min、20min、30min 的纯水作为试验用水，测试残余碱含量。准确称取 5g 试样 3#于一组 250mL 的玻璃烧杯中，分别加入 100g 的纯水、煮沸 10min、煮沸 20min、煮沸 30min 后冷却的纯水。置于磁力搅拌器上，800r/min 搅拌混合 5min。搅拌完成后 1min 内，用真空抽滤装置将试样与纯水分离，滤液收集至 150mL 的烧杯中、称重并用保鲜膜封口，将滤液置于电位滴定仪，使用 0.1 mol/L 盐酸标准溶液滴定至溶液 pH≤4。如表 3.3.1 所示，试验用水是否煮沸，对残余碱的测试结果没有显著影响，选用现用现接的纯水进行残余碱提取即可。

表 3.3.1 试验用水的影响

纯水煮沸时间(min)	碳酸锂含量(%)	氢氧化锂含量(%)	残余碱含量(以碳酸锂计)(%)	残余锂(以锂计)(%)
0	0.101%	0.166%	0.357%	0.068%
10	0.104%	0.166%	0.360%	0.068%
20	0.106%	0.164%	0.360%	0.068%
30	0.105%	0.167%	0.363%	0.069%

验证单位国联汽车动力电池研究院有限责任公司、合肥国轩高科动力能源有限公司对该试验条件进行了验证，得到的结果与起草单位一致，见表 3.3.2 所示。

表 3.3.2 验证单位对试验用水的验证结果

国联汽车动力电池研究院有限责任公司验证结果				
纯水煮沸时间(min)	碳酸锂含量(%)	氢氧化锂含量(%)	残余碱含量(以碳酸锂计)(%)	残余锂(以锂计)(%)
0	0.097%	0.169%	0.359%	0.067%
10	0.102%	0.162%	0.352%	0.066%
20	0.104%	0.162%	0.354%	0.066%
30	0.104%	0.163%	0.356%	0.066%
合肥国轩高科动力能源有限公司验证结果				
纯水煮沸时间(min)	碳酸锂含量(%)	氢氧化锂含量(%)	残余碱含量(以碳酸锂计)(%)	残余锂(以锂计)(%)
0	0.090%	0.159%	0.335%	0.063%
10	0.101%	0.164%	0.354%	0.067%
20	0.094%	0.167%	0.351%	0.066%
30	0.093%	0.158%	0.337%	0.063%

### 3.3.2 水温的影响

本方法采用水提取材料表面的碳酸锂、氢氧化锂，后进行滴定，溶解度受水温影响大，且本方法为电位滴定法，所用电极饱和甘汞电极，对环境温度、水温均要求室温。考虑到精确控制温度较为困难，考察了水温对残余碱测试的影响，得出水温控制要求。从实验数据上看，水温需控制在  $25^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

表 3.3.3 水温的影响

水温( $^{\circ}\text{C}$ )	碳酸锂含量	氢氧化锂含量	残余碱含量	残余锂含量
21	0.103%	0.152%	0.338%	0.064%
23	0.108%	0.157%	0.350%	0.066%
25	0.110%	0.159%	0.354%	0.067%
27	0.108%	0.163%	0.358%	0.068%

29	0.114%	0.171%	0.378%	0.071%
----	--------	--------	--------	--------

验证单位国联汽车动力电池研究院有限责任公司、合肥国轩高科动力能源有限公司对该试验条件进行了验证，得到的结果与起草单位一致，见表 3.3.4 所示。

表 3.3.4 验证单位对试验水温影响的验证结果

国联汽车动力电池研究院有限责任公司验证结果				
水温(°C)	碳酸锂含量(%)	氢氧化锂含量(%)	残余碱含量(以碳酸锂计)(%)	残余锂(以锂计)(%)
21	0.109%	0.143%	0.331%	0.062%
23	0.109%	0.156%	0.351%	0.066%
25	0.102%	0.163%	0.353%	0.066%
27	0.109%	0.167%	0.367%	0.069%
29	0.109%	0.170%	0.373%	0.070%
合肥国轩高科动力能源有限公司验证结果				
水温(°C)	碳酸锂含量(%)	氢氧化锂含量(%)	残余碱含量(以碳酸锂计)(%)	残余锂(以锂计)(%)
21	0.117%	0.136%	0.326%	0.061%
23	0.100%	0.153%	0.336%	0.063%
25	0.109%	0.151%	0.342%	0.064%
27	0.112%	0.156%	0.352%	0.066%
29	0.117%	0.161%	0.365%	0.069%

### 3.3.3 搅拌转速对残余碱含量测试的影响

搅拌转速对残余碱提取程度存在一定的影响。搅拌速度过慢，可能导致残余碱提取不完全；搅拌速度过快，可能导致液滴飞溅，损失待测物。准确称取 5g 试样 3#于一组 250mL 的玻璃烧杯中，分别加入 100g 的纯水。置于磁力搅拌器上，分别以 200r/min、300r/min、500r/min、800r/min、1000r/min 搅拌混合 5min。搅拌完成后 1min 内，用真空抽滤装置将试样与纯水分离，滤液收集至 150mL 的烧杯中、称重并用保鲜膜封口，将滤液置于电位滴定仪，使用 0.1 mol/L 盐酸标准溶液滴定至溶液 pH≤4。

表 3.3.5 搅拌转速的影响

搅拌转速 (r/min)	实验现象	碳酸锂含量	氢氧化锂含量	残余碱含量	残余锂含量
200	磁子转动缓慢, 液面无漩涡	0.074%	0.110%	0.244%	0.046%
300	磁子转动缓慢, 液面无明显漩涡	0.093%	0.142%	0.311%	0.059%
500	磁子带动液面, 有明显漩涡	0.094%	0.167%	0.351%	0.066%
800	磁子带动液面, 有明显漩涡	0.098%	0.168%	0.356%	0.067%
1000	磁子带动液面, 有明显漩涡, 液滴飞溅	0.098%	0.169%	0.357%	0.068%

验证单位国联汽车动力电池研究院有限责任公司、合肥国轩高科动力能源有限公司对该试验条件进行了验证, 得到的结果与起草单位一致, 见表 3.3.6 所示。

表 3.3.6 验证单位对搅拌转速影响的验证结果

国联汽车动力电池研究院有限责任公司验证结果					
搅拌转速 (r/min)	实验现象	碳酸锂含量(%)	氢氧化锂含量(%)	残余碱含量(以碳酸锂计)(%)	残余锂(以锂计)(%)
200	磁子转动缓慢, 液面无漩涡	0.085%	0.134%	0.291%	0.054%
300	磁子转动缓慢, 液面无明显漩涡	0.091%	0.145%	0.315%	0.059%
500	磁子带动液面,	0.096%	0.165%	0.351%	0.066%

	有明显漩涡				
800	磁子带动液面， 有明显漩涡	0.105%	0.167%	0.362%	0.068%
1000	磁子带动液面， 有明显漩涡，液 滴飞溅	0.104%	0.166%	0.361%	0.068%
合肥国轩高科动力能源有限公司验证结果					
搅拌转速 (r/min)	实验现象	碳酸锂含 量(%)	氢氧化锂含量(%)	残余碱含量(以 碳酸锂计)(%)	残余锂(以 锂计)(%)
200	磁子转动缓慢， 液面无漩涡	0.092%	0.101%	0.247%	0.046%
300	磁子转动缓慢， 液面无明显漩涡	0.105%	0.136%	0.315%	0.059%
500	磁子带动液面， 有明显漩涡	0.108%	0.151%	0.341%	0.064%
800	磁子带动液面， 有明显漩涡	0.111%	0.150%	0.342%	0.064%
1000	磁子带动液面， 有明显漩涡，偶 有液滴飞溅	0.113%	0.147%	0.341%	0.064%

如上表所示，当搅拌转速小于 500r/min 时，磁子转动缓慢，使得试样与纯水接触不充分，测得的残余碱含量偏低，当搅拌转速为 1000r/min 时，有液滴飞溅现象，这可能会造成少部分的试样损失。综上所述，500r/min~800r/min 搅拌转速均可以较为完全地提取试样中的残余碱，且不会造成液滴飞溅，为保证残余碱尽可能地被提取，本文推荐 800r/min 搅拌转速。

### 3.3.4 用水量的影响

纯水加入量决定了残余碱是否被完全提取。纯水加入量不足，则残余碱无法被完全提取。准确称取 5g 试样 3#于一组 250mL 的玻璃烧杯中，分别加入 30g、50g、100g、150g、200g 的纯水。置于磁力搅拌器上，以 800r/min 转速搅拌混合 5min。搅拌完成后 1min 内，用真空抽滤装置将试样与纯水分离，滤液收集至烧杯中、称重并用保鲜膜封口，将滤液置于电位滴定仪，使用 0.1 mol/L 盐酸标准溶液滴定至溶液 pH≤4。

表 3.3.7 用水量的影响

用水量(g)	碳酸锂含量	变化率(%/mL)	氢氧化锂含量	变化率(%/mL)	残余碱含量	变化率(%/mL)
30	0.101%	0.0000%	0.111%	0.0000%	0.272%	0.0000%
50	0.100%	-0.0001%	0.136%	0.0013%	0.310%	0.0019%
100	0.104%	0.0001%	0.163%	0.0005%	0.355%	0.0009%
150	0.108%	0.0001%	0.173%	0.0002%	0.374%	0.0004%
200	0.104%	-0.0001%	0.186%	0.0003%	0.390%	0.0003%

从上表的实验结果可知，固定称样量时，用水量对残余碱测试影响较大，既能将材料表面残余碱尽可能地溶解、同时又不会把材料内部的 Li<sub>2</sub>O 溶出，是最佳的用水量。纯水用量过少，使样品与纯水接触不充分，导致残余碱提取不完全，测试值偏低。纯水用量过大，则可能会使样品内部 Li<sub>2</sub>O 以 LiOH 形式被溶出，造成测试结果偏高。室温下，Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶解度为 25.7g/100g 水，LiOH 溶解度为 12.8g/100g 水，30g~100g 范围内，随着用水量增加，LiOH 含量增加，但增加速率逐渐降低，说明表面的 LiOH 被溶解的越来越完全；用水量 > 100g 时，LiOH 等速率增加，且增加速率很小，此时颗粒内部的 Li<sub>2</sub>O 被溶出，并不是表面 LiOH。而 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 则因溶解度大、内部 Li<sub>2</sub>O 也不会以此形式溶出，所以其含量在 30g~200g 用水量范围内无明显变化。

本文 3#试样为行业内绝大多数企业具有的量产品团聚型 NCM523，事实上，相比团聚型正极材料，仅部分企业量产的单晶型正极材料内部的 Li<sub>2</sub>O 更难在残余碱提取过程中溶解出来，为进一步验证上述说法，选取单晶型 NCM523 作为对照，进行了用水量的实验，结果如下图所示。

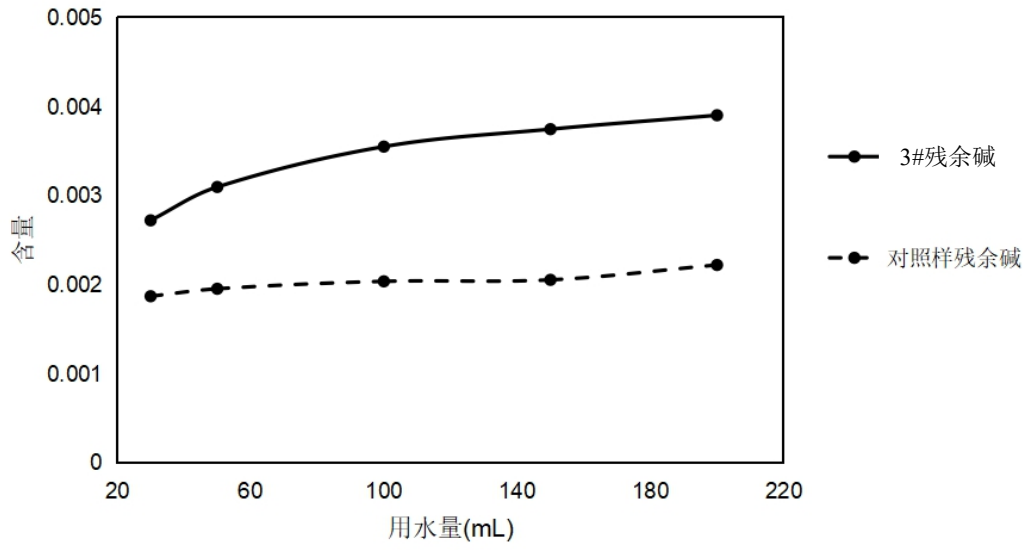


图 3.3.1. 3#、对照样的残余碱含量随用水量增大的变化趋势

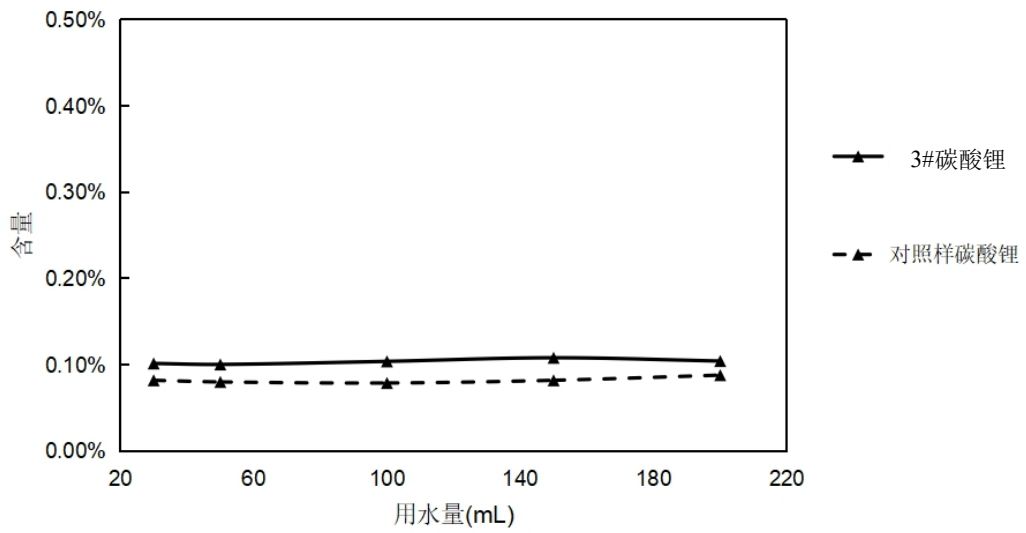


图 3.3.2 3#、对照样的碳酸锂含量随用水量增大的变化趋势

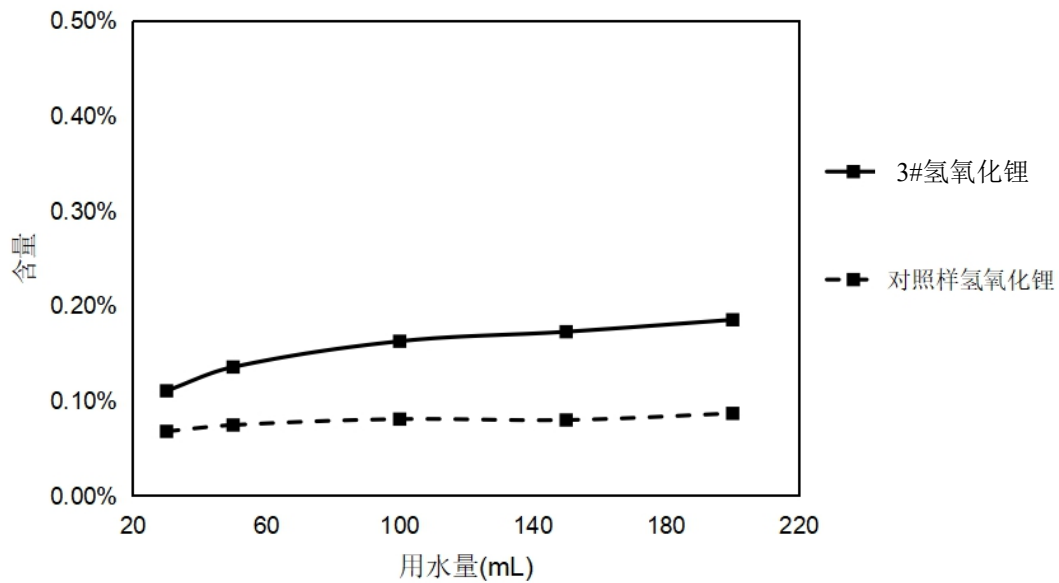


图 3.3.3 3#、对照样的氢氧化锂含量随用水量增大的变化趋势

上图可以看出，对照样的残余碱含量、尤其是氢氧化锂含量在用水量 > 100g 纯水后没有显著的增加。综上，选择 100g 纯水加入量。

验证单位国联汽车动力电池研究院有限责任公司、合肥国轩高科动力能源有限公司对该试验条件进行了验证，得到的结果与起草单位一致，见表 3.3.8 所示。

表 3.3.8 验证单位对用水量影响的验证结果

国联汽车动力电池研究院有限责任公司验证结果						
用水量(g)	碳酸锂含量	变化率(%/mL)	氢氧化锂含量	变化率(%/mL)	残余碱含量	变化率(%/mL)
30	0.108%	0.0000%	0.100%	0.0000%	0.263%	0.0000%
50	0.096%	-0.0006%	0.131%	0.0015%	0.298%	0.0017%
100	0.108%	0.0002%	0.159%	0.0005%	0.354%	0.0012%
150	0.108%	0.0000%	0.178%	0.0004%	0.382%	0.0005%

200	0.107%	-0.0001%	0.185%	0.0001%	0.394%	0.0002%
合肥国轩高科动力能源有限公司验证结果						
用水量(g)	碳酸锂含量	变化率(%/mL)	氢氧化锂含量	变化率(%/mL)	残余碱含量	变化率(%/mL)
30	0.091%	0.0000%	0.103%	0.0000%	0.250%	0.0000%
50	0.096%	0.0003%	0.121%	0.0009%	0.283%	0.0017%
100	0.099%	0.0001%	0.155%	0.0007%	0.338%	0.0011%
150	0.107%	0.0002%	0.172%	0.0003%	0.372%	0.0007%
200	0.100%	-0.0001%	0.185%	0.0003%	0.385%	0.0003%

### 3.3.5 搅拌时间对残余碱含量测试的影响

搅拌时间对残余碱是否被完全提取存在一定影响。提取时间过短，则残余碱无法被完全提取；提取时间过长，可能导致部分氢氧化锂向碳酸锂转化或材料内部的  $\text{Li}_2\text{O}$  被溶出。准确称取 5g 试样 3#于一组 250mL 的玻璃烧杯中，分别加 100g 的纯水。分别置于磁力搅拌器上，以 800r/min 转速搅拌混合 1min、3min、5min、8min、10min、20min、30min。搅拌完成后 1min 内，用真空抽滤装置将试样与纯水分离，滤液收集至 150mL 烧杯中、称重并用保鲜膜封口，将滤液置于电位滴定仪，使用 0.1 mol/L 盐酸标准溶液滴定至溶液  $\text{pH}\leq 4$ 。

表 3.3.9 搅拌时间对残余碱含量测试的影响

搅拌时间(min)	碳酸锂含量	变化率(%/min)	氢氧化锂含量	变化率(%/min)	残余碱含量	变化率(%/min)
1	0.095%	0.0000%	0.138%	0.0000%	0.308%	0.0000%
3	0.097%	0.0010%	0.156%	0.0091%	0.338%	0.0151%

5	0.100%	0.0012%	0.165%	0.0043%	0.354%	0.0079%
8	0.100%	0.0000%	0.173%	0.0027%	0.366%	0.0042%
10	0.101%	0.0007%	0.179%	0.0030%	0.377%	0.0053%
20	0.104%	0.0003%	0.192%	0.0013%	0.400%	0.0023%
30	0.113%	0.0009%	0.205%	0.0013%	0.429%	0.0029%

随着搅拌时间的延长，碳酸锂浓度无变化，氢氧化锂浓度增加。碳酸锂在室温下的溶解度大于氢氧化锂，因此溶解更快。搅拌时间>5min时，氢氧化锂浓度增加速率明显下降，搅拌时间>10min时，氢氧化锂浓度等速率增加，且增加速率很小，此时颗粒内部的Li<sub>2</sub>O被溶出，并不是表面LiOH。在5~10min内氢氧化锂的浓度增加量对产品指标的判断无明显区别，搅拌5min实验效率更高、数值更准确。综上，搅拌时间选择5min。

验证单位国联汽车动力电池研究院有限责任公司、合肥国轩高科动力能源有限公司对该试验条件进行了验证，得到的结果与起草单位一致，见表3.3.10所示。

表 3.3.10 验证单位对搅拌时间影响的验证结果

国联汽车动力电池研究院有限责任公司验证结果						
搅拌时间(min)	碳酸锂含量	变化率(%/min)	氢氧化锂含量	变化率(%/min)	残余碱含量	变化率(%/min)
1	0.096%	0.0000%	0.141%	0.0000%	0.315%	0.0000%
3	0.103%	0.0030%	0.148%	0.0032%	0.331%	0.0081%
5	0.104%	0.0005%	0.165%	0.0085%	0.359%	0.0142%
8	0.097%	-0.0023%	0.171%	0.0018%	0.361%	0.0006%
10	0.101%	0.0020%	0.175%	0.0019%	0.370%	0.0045%
20	0.101%	0.0000%	0.184%	0.0009%	0.385%	0.0015%
30	0.103%	0.0002%	0.198%	0.0013%	0.409%	0.0024%
合肥国轩高科动力能源有限公司验证结果						

搅拌时间(min)	碳酸锂含量	变化率(%/min)	氢氧化锂含量	变化率(%/min)	残余碱含量	变化率(%/min)
1	0.086%	0.0000%	0.136%	0.0000%	0.295%	0.0000%
3	0.091%	0.0025%	0.149%	0.0065%	0.321%	0.0130%
5	0.097%	0.0030%	0.159%	0.0050%	0.343%	0.0110%
8	0.092%	-0.0017%	0.169%	0.0033%	0.353%	0.0033%
10	0.091%	-0.0005%	0.173%	0.0020%	0.359%	0.0030%
20	0.097%	0.0006%	0.191%	0.0018%	0.392%	0.0033%
30	0.109%	0.0012%	0.199%	0.0008%	0.417%	0.0025%

### 3.3.6 精密度试验

对试样 1#~6#分别进行了 11 次独立测定，测定结果见下表。

1#试样精密度数据

序号	单位	碳酸锂含量	均值	RSD%	氢氧化锂含量	均值	RSD%	残余碱含量	均值	RSD%
1	北京当升	0.011% 0.009% 0.011% 0.010% 0.010% 0.010% 0.010% 0.010% 0.010% 0.010% 0.010%	0.010%	5.35%	0.000% 0.000% 0.000% 0.000% 0.000% 0.000% 0.000% 0.000% 0.000% 0.000% 0.000%	0.000%	/	0.011% 0.009% 0.011% 0.010% 0.010% 0.010% 0.010% 0.010% 0.010% 0.010% 0.010%	0.010%	5.35%
2	天津巴莫	0.017% 0.017% 0.013% 0.015% 0.017% 0.015% 0.015% 0.015% 0.014% 0.015%	0.015%	9.24%	0.000% 0.000% 0.000% 0.000% 0.000% 0.000% 0.000% 0.000% 0.000% 0.000%	0.000%	/	0.017% 0.017% 0.013% 0.015% 0.017% 0.015% 0.015% 0.015% 0.014% 0.015%	0.015%	9.24%
3	江苏当升	0.010% 0.010% 0.011% 0.010% 0.010% 0.011% 0.010% 0.011% 0.010% 0.009% 0.010%	0.010%	5.92%	0.000% 0.000% 0.000% 0.000% 0.000% 0.000% 0.000% 0.000% 0.000% 0.000% 0.000%	0.000%	/	0.010% 0.010% 0.011% 0.010% 0.010% 0.011% 0.010% 0.011% 0.010% 0.009% 0.010%	0.010%	5.92%
4	广东佳纳	0.010% 0.010% 0.010% 0.010% 0.010% 0.009% 0.010% 0.010% 0.010% 0.011% 0.010%	0.010%	4.29%	0.001% 0.001% 0.001% 0.001% 0.001% 0.001% 0.001% 0.001% 0.001% 0.001% 0.001%	0.001%	5.67%	0.012% 0.011% 0.011% 0.012% 0.012% 0.011% 0.011% 0.011% 0.012% 0.011% 0.012%	0.011%	4.56%
5	西北院	0.022% 0.020% 0.023% 0.024% 0.018% 0.022% 0.021% 0.020% 0.020% 0.017% 0.019%	0.020%	10.2%	0.000% 0.000% 0.000% 0.000% 0.000% 0.000% 0.000% 0.000% 0.000% 0.000% 0.000%	0.000%	/	0.022% 0.020% 0.023% 0.024% 0.018% 0.022% 0.021% 0.020% 0.020% 0.017% 0.019%	0.020%	10.2%

2#试样精密度数据

序号	单位	碳酸锂含量	均值	RSD%	氢氧化锂含量	均值	RSD%	残余碱含量	均值	RSD%
1	北京当升	0.023% 0.022% 0.022% 0.023% 0.023% 0.022% 0.024% 0.023% 0.022% 0.023% 0.022%	0.023%	2.94%	0.004% 0.003% 0.003% 0.003% 0.003% 0.003% 0.003% 0.003% 0.003% 0.003% 0.003%	0.003%	4.51%	0.028% 0.027% 0.027% 0.028% 0.028% 0.027% 0.029% 0.028% 0.027% 0.028% 0.027%	0.028%	2.73%
2	湖南杉杉	0.020% 0.020% 0.023% 0.021% 0.021% 0.021% 0.022% 0.025% 0.022% 0.021% 0.021%	0.022%	6.68%	0.007% 0.007% 0.007% 0.006% 0.006% 0.006% 0.005% 0.004% 0.006% 0.007% 0.006%	0.006%	15.50%	0.031% 0.031% 0.034% 0.030% 0.030% 0.030% 0.030% 0.031% 0.031% 0.032% 0.030%	0.031%	3.61%
3	万华化学	0.022% 0.022% 0.022% 0.022% 0.022% 0.022% 0.022% 0.022% 0.021% 0.021% 0.022%	0.022%	1.33%	0.003% 0.003% 0.003% 0.003% 0.003% 0.003% 0.003% 0.003% 0.003% 0.003% 0.003%	0.003%	3.85%	0.027% 0.027% 0.027% 0.027% 0.027% 0.027% 0.027% 0.026% 0.026% 0.026% 0.026%	0.027%	1.40%
4	西北院	0.026% 0.031% 0.031% 0.032% 0.031% 0.030% 0.034% 0.030% 0.031% 0.032% 0.030%	0.031%	6.36%	0.000% 0.000% 0.000% 0.000% 0.000% 0.000% 0.000% 0.000% 0.000% 0.000% 0.000%	0.000%	/	0.026% 0.031% 0.031% 0.032% 0.031% 0.030% 0.034% 0.030% 0.031% 0.032% 0.030%	0.031%	6.36%
5	长沙矿冶	0.025% 0.025% 0.025% 0.025% 0.026% 0.025% 0.025% 0.026% 0.025% 0.026% 0.025%	0.025%	2.01%	0.003% 0.004% 0.003% 0.003% 0.003% 0.004% 0.004% 0.003% 0.004% 0.003% 0.004%	0.003%	6.52%	0.029% 0.031% 0.030% 0.030% 0.031% 0.031% 0.031% 0.031% 0.030% 0.031% 0.031%	0.031%	2.03%
6	国标北京	0.024% 0.023% 0.025% 0.025% 0.025% 0.024% 0.025% 0.026% 0.024% 0.023% 0.024%	0.024%	3.90%	0.004% 0.004% 0.003% 0.003% 0.004% 0.004% 0.004% 0.004% 0.004% 0.004% 0.004%	0.003%	8.80%	0.031% 0.029% 0.033% 0.031% 0.031% 0.033% 0.029% 0.032% 0.031% 0.032% 0.033%	0.031%	4.60%

### 3#试样精密度数据

序号	单位	碳酸锂含量	均值	RSD%	氢氧化锂含量	均值	RSD%	残余碱含量	均值	RSD%
1	北京当升	0.098% 0.098% 0.104% 0.100% 0.097% 0.102% 0.101% 0.103% 0.099% 0.098% 0.110%	0.101%	3.66%	0.164% 0.168% 0.163% 0.165% 0.170% 0.162% 0.168% 0.165% 0.166% 0.165% 0.159%	0.165%	1.85%	0.351% 0.356% 0.355% 0.354% 0.358% 0.351% 0.360% 0.357% 0.355% 0.352% 0.354%	0.355%	0.77%
2	国联动力	0.102% 0.100% 0.101% 0.099% 0.102% 0.100% 0.105% 0.100% 0.103% 0.103% 0.108%	0.102%	2.57%	0.164% 0.166% 0.162% 0.166% 0.167% 0.167% 0.166% 0.166% 0.163% 0.164% 0.160%	0.165%	1.37%	0.355% 0.357% 0.352% 0.356% 0.361% 0.359% 0.362% 0.356% 0.354% 0.357% 0.355%	0.357%	0.83%
3	国轩高科	0.106% 0.101% 0.106% 0.098% 0.107% 0.110% 0.098% 0.102% 0.108% 0.104% 0.104%	0.104%	3.63%	0.152% 0.155% 0.154% 0.162% 0.151% 0.151% 0.159% 0.157% 0.156% 0.154% 0.155%	0.155%	2.18%	0.340% 0.341% 0.343% 0.348% 0.340% 0.343% 0.344% 0.344% 0.348% 0.342% 0.342%	0.343%	0.83%
4	万华化学	0.098% 0.098% 0.104% 0.100% 0.097% 0.102% 0.101% 0.103% 0.099% 0.098% 0.110%	0.101%	3.66%	0.164% 0.168% 0.163% 0.165% 0.170% 0.162% 0.168% 0.165% 0.166% 0.165% 0.159%	0.165%	1.85%	0.351% 0.356% 0.355% 0.354% 0.358% 0.351% 0.360% 0.357% 0.355% 0.352% 0.354%	0.355%	0.77%
5	广东佳纳	0.097% 0.098% 0.101% 0.102% 0.099% 0.096% 0.103% 0.101% 0.097% 0.098% 0.096%	0.099%	2.50%	0.156% 0.158% 0.153% 0.156% 0.162% 0.155% 0.152% 0.159% 0.156% 0.158% 0.151%	0.156%	2.07%	0.348% 0.345% 0.351% 0.343% 0.350% 0.344% 0.348% 0.353% 0.345% 0.342% 0.341%	0.346%	1.13%
6	浙江华友	0.082% 0.085% 0.087% 0.085% 0.079% 0.084% 0.086% 0.082% 0.086% 0.085% 0.088%	0.084%	3.06%	0.164% 0.160% 0.165% 0.171% 0.163% 0.163% 0.171% 0.169% 0.154% 0.156% 0.169%	0.164%	3.51%	0.335% 0.331% 0.341% 0.348% 0.330% 0.335% 0.349% 0.342% 0.323% 0.325% 0.348%	0.337%	2.77%

4#试样精密度数据

序号	单位	碳酸锂含量	均值	RSD%	氢氧化锂含量	均值	RSD%	残余碱含量	均值	RSD%
1	北京当升	0.287% 0.289% 0.288% 0.302% 0.290% 0.288% 0.287% 0.301% 0.291% 0.292% 0.295%	0.292%	1.83%	0.487% 0.455% 0.468% 0.453% 0.486% 0.463% 0.482% 0.454% 0.467% 0.461% 0.454%	0.466%	2.81%	1.037% 0.990% 1.009% 1.000% 1.038% 1.001% 1.029% 1.000% 1.010% 1.002% 0.994%	1.010%	1.69%
2	四川新理想	0.300% 0.318% 0.301% 0.290% 0.297% 0.297% 0.302% 0.308% 0.304% 0.311% 0.322%	0.305%	3.10%	0.476% 0.462% 0.466% 0.462% 0.472% 0.467% 0.466% 0.462% 0.465% 0.464% 0.457%	0.465%	1.10%	1.035% 1.030% 1.020% 1.003% 1.025% 1.017% 1.020% 1.021% 1.022% 1.026% 1.027%	1.022%	0.81%
3	蜂巢能源	0.281% 0.277% 0.276% 0.270% 0.288% 0.281% 0.277% 0.267% 0.273% 0.274% 0.258%	0.275%	2.89%	0.444% 0.439% 0.439% 0.443% 0.436% 0.445% 0.441% 0.467% 0.469% 0.444% 0.442%	0.446%	2.48%	0.967% 0.954% 0.952% 0.954% 0.960% 0.968% 0.957% 0.987% 0.996% 0.959% 0.939%	0.963%	1.68%
4	广东邦普	0.243% 0.263% 0.252% 0.257% 0.265% 0.270% 0.262% 0.278% 0.268% 0.276% 0.258%	0.263%	3.90%	0.506% 0.488% 0.459% 0.497% 0.470% 0.491% 0.523% 0.480% 0.484% 0.472% 0.466%	0.485%	3.88%	1.023% 1.015% 0.960% 1.024% 0.989% 1.027% 1.070% 1.018% 1.014% 1.005% 0.977%	1.011%	2.86%
5	格林美	0.294% 0.265% 0.264% 0.267% 0.268% 0.268% 0.268% 0.268% 0.267% 0.272% 0.265%	0.270%	3.16%	0.460% 0.435% 0.437% 0.452% 0.468% 0.464% 0.463% 0.468% 0.465% 0.475% 0.446%	0.458%	2.87%	1.005% 0.936% 0.939% 0.965% 0.989% 0.983% 0.982% 0.990% 0.984% 1.004% 0.953%	0.975%	2.46%
6	长沙矿冶	0.262% 0.263% 0.252% 0.264% 0.268% 0.261% 0.253% 0.254% 0.248% 0.259% 0.263%	0.259%	2.39%	0.452% 0.456% 0.442% 0.452% 0.435% 0.446% 0.453% 0.462% 0.443% 0.448% 0.449%	0.449%	1.64%	0.959% 0.966% 0.934% 0.961% 0.939% 0.949% 0.952% 0.967% 0.931% 0.950% 0.956%	0.951%	1.29%

5#试样精密度数据

序号	单位	碳酸锂含量	均值	RSD%	氢氧化锂含量	均值	RSD%	残余碱含量	均值	RSD%
1	长远锂科	0.610% 0.612% 0.609% 0.605% 0.604% 0.615% 0.619% 0.618% 0.606% 0.609% 0.612%	0.611%	0.82%	0.674% 0.678% 0.664% 0.669% 0.672% 0.675% 0.668% 0.664% 0.674% 0.685% 0.688%	0.674%	1.15%	1.648% 1.656% 1.632% 1.635% 1.639% 1.655% 1.648% 1.641% 1.644% 1.664% 1.672%	1.648%	0.74%
2	四川新理想	0.642% 0.654% 0.652% 0.640% 0.634% 0.673% 0.637% 0.647% 0.636% 0.632% 0.649%	0.645%	1.83%	0.678% 0.667% 0.688% 0.683% 0.663% 0.701% 0.694% 0.690% 0.680% 0.659% 0.696%	0.682%	2.05%	1.688% 1.683% 1.713% 1.693% 1.656% 1.754% 1.708% 1.711% 1.685% 1.649% 1.723%	1.697%	1.76%
3	万华化学	0.609% 0.612% 0.611% 0.614% 0.613% 0.621% 0.612% 0.612% 0.614% 0.618% 0.616%	0.614%	0.55%	0.677% 0.670% 0.669% 0.667% 0.668% 0.672% 0.671% 0.671% 0.676% 0.671% 0.669%	0.671%	0.46%	1.652% 1.644% 1.641% 1.641% 1.642% 1.656% 1.645% 1.645% 1.655% 1.651% 1.646%	1.647%	0.33%
4	浙江华友	0.596% 0.598% 0.562% 0.584% 0.605% 0.591% 0.590% 0.578% 0.587% 0.595% 0.603%	0.590%	2.07%	0.653% 0.672% 0.664% 0.666% 0.654% 0.643% 0.662% 0.680% 0.676% 0.673% 0.657%	0.664%	1.69%	1.602% 1.633% 1.585% 1.610% 1.612% 1.581% 1.609% 1.625% 1.628% 1.631% 1.615%	1.612%	1.09%
5	天津巴莫	0.709% 0.702% 0.708% 0.715% 0.687% 0.707% 0.757% 0.708% 0.679% 0.707% 0.707%	0.708%	2.71%	0.666% 0.691% 0.615% 0.636% 0.672% 0.715% 0.692% 0.678% 0.747% 0.725% 0.680%	0.683%	5.50%	1.734% 1.765% 1.655% 1.695% 1.723% 1.808% 1.821% 1.751% 1.829% 1.823% 1.754%	1.760%	3.23%
6	格林美	0.586% 0.593% 0.599% 0.555% 0.636% 0.589% 0.604% 0.650% 0.584% 0.608% 0.611%	0.601%	4.29%	0.667% 0.635% 0.636% 0.609% 0.657% 0.629% 0.621% 0.649% 0.624% 0.598% 0.599%	0.630%	3.58%	1.615% 1.572% 1.581% 1.494% 1.650% 1.560% 1.561% 1.651% 1.547% 1.530% 1.535%	1.572%	3.13%

6#试样精密度数据

序号	单位	碳酸锂含量	均值	RSD%	氢氧化锂含量	均值	RSD%	残余碱含量	均值	RSD%
1	北京当升	0.602% 0.610% 0.609% 0.611% 0.623% 0.620% 0.618% 0.621% 0.605% 0.609% 0.613%	0.613%	1.11%	1.052% 1.060% 1.041% 1.090% 1.026% 1.050% 1.120% 1.063% 1.150% 1.086% 1.062%	1.073%	3.38%	2.223% 2.243% 2.212% 2.290% 2.203% 2.237% 2.343% 2.258% 2.376% 2.281% 2.248%	2.265%	2.39%
2	湖南杉杉	0.618% 0.627% 0.612% 0.614% 0.621% 0.623% 0.624% 0.613% 0.619% 0.627% 0.626%	0.620%	0.90%	1.050% 1.110% 1.050% 1.050% 1.050% 1.050% 1.070% 1.040% 1.100% 1.050% 1.050%	1.061%	2.17%	2.238% 2.339% 2.232% 2.234% 2.241% 2.243% 2.275% 2.217% 2.316% 2.247% 2.246%	2.257%	1.68%
3	长远锂科	0.601% 0.611% 0.589% 0.603% 0.607% 0.601% 0.613% 0.603% 0.610% 0.608% 0.611%	0.605%	1.13%	1.056% 1.055% 1.074% 1.071% 1.058% 1.055% 1.063% 1.056% 1.063% 1.071% 1.073%	1.063%	0.73%	2.230% 2.238% 2.246% 2.255% 2.239% 2.228% 2.253% 2.232% 2.250% 2.260% 2.266%	2.245%	0.57%
4	蜂巢能源	0.606% 0.645% 0.616% 0.608% 0.634% 0.609% 0.622% 0.608% 0.611% 0.627% 0.618%	0.619%	2.02%	1.035% 1.054% 1.085% 1.061% 1.050% 1.072% 1.052% 1.058% 1.054% 1.055% 1.079%	1.060%	1.34%	2.203% 2.270% 2.290% 2.245% 2.253% 2.262% 2.244% 2.240% 2.238% 2.255% 2.282%	2.253%	1.05%
5	广东邦普	0.632% 0.687% 0.691% 0.684% 0.677% 0.716% 0.693% 0.654% 0.612% 0.701% 0.765%	0.683%	6.00%	1.082% 1.173% 1.199% 1.182% 1.100% 1.089% 1.059% 1.105% 1.106% 1.022% 1.084%	1.109%	4.91%	2.301% 2.496% 2.541% 2.507% 2.373% 2.395% 2.327% 2.359% 2.317% 2.277% 2.436%	2.394%	3.76%
6	国标北京	0.631% 0.613% 0.627% 0.622% 0.641% 0.601% 0.618% 0.613% 0.627% 0.609% 0.632%	0.621%	1.90%	1.109% 1.013% 1.023% 1.043% 1.113% 1.119% 1.146% 1.135% 1.099% 1.021% 1.133%	1.087%	4.70%	2.312% 2.214% 2.299% 2.336% 2.361% 2.358% 2.391% 2.213% 2.304% 2.219% 2.223%	2.294%	2.90%

3.3.7 精密度计算

表 3.3.11 平均值统计

水平 qj 实验室 pi		水平 1			水平 2			水平 3			水平 4			水平 5			水平 6		
		碳酸锂	氢氧化锂	残余碱	碳酸锂	氢氧化锂	残余碱	碳酸锂	氢氧化锂	残余碱	碳酸锂	氢氧化锂	残余碱	碳酸锂	氢氧化锂	残余碱	碳酸锂	氢氧化锂	残余碱
北京当升	平均值/%	0.010	0.000	0.010	0.023	0.003	0.028	0.101	0.165	0.355	0.292	0.466	1.010	/	/	/	0.613	1.073	2.265
	s	5E-06	0E+00	5E-06	7E-06	1E-06	8E-06	4E-05	3E-05	3E-05	5E-05	1E-04	2E-04	/	/	/	7E-05	4E-04	5E-04
	RSD/%	5.39	/	5.35	2.94	4.51	2.73	3.66	1.85	0.77	1.83	2.81	1.69	/	/	/	1.11	3.38	2.39
国联动力	平均值/%	/	/	/	/	/	/	0.102	0.165	0.357	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	s	/	/	/	/	/	/	3E-05	2E-05	3E-05	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	RSD/%	/	/	/	/	/	/	2.57	1.37	0.83	/	/	/	/	/	/	/	/	/
国轩高科	平均值/%	/	/	/	/	/	/	0.104	0.155	0.343	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	s	/	/	/	/	/	/	4E-05	3E-05	3E-05	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	RSD/%	/	/	/	/	/	/	3.63	2.18	0.83	/	/	/	/	/	/	/	/	/
盟固利	平均值/%	/	/	/	/	/	/	0.142	0.143	0.363	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	s	/	/	/	/	/	/	4E-03	1E-02	1E-02	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	RSD/%	/	/	/	/	/	/	2.86	7.14	3.83	/	/	/	/	/	/	/	/	/
长远锂科	平均值/%	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	0.611	0.674	1.648	0.605	1.063	2.245
	s	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	5E-05	8E-05	1E-04	7E-05	8E-05	1E-04
	RSD/%	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	0.82	1.15	0.74	1.13	0.73	0.57
湖南杉杉	平均值/%	/	/	/	0.022	0.006	0.031	/	/	/	/	/	/	/	/	/	0.620	1.061	2.257
	s	/	/	/	1E-05	9E-06	1E-05	/	/	/	/	/	/	/	/	/	6E-05	2E-04	4E-04
	RSD/%	/	/	/	6.68	15.5	3.61	/	/	/	/	/	/	/	/	/	0.90	2.17	1.68
蜂巢	平均值/%	/	/	/	/	/	/	/	/	/	0.275	0.446	0.963	/	/	/	0.619	1.060	2.253
	s	/	/	/	/	/	/	/	/	/	8E-05	1E-04	2E-04	/	/	/	1E-04	1E-04	2E-04

能源	RSD/%	/	/	/	/	/	/	/	/	/	2.89	2.48	1.68	/	/	/	2.02	1.34	1.05
广东佳纳	平均值/%	0.010	0.001	0.011	/	/	/	0.099	0.156	0.346	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	s	0E+00	0E+00	1E-03	/	/	/	2E-05	3E-05	4E-05	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	RSD/%	4.29	5.67	4.56	/	/	/	2.50	2.07	1.13	/	/	/	/	/	/	/	/	/
万华化学	平均值/%	/	/	/	0.022	0.003	0.027	0.101	0.365	0.355	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	s	/	/	/	3E-06	1E-06	4E-06	4E-05	3E-05	3E-05	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	RSD/%	/	/	/	1.33	3.84	1.40	3.75	1.86	0.81	/	/	/	/	/	/	/	/	/
浙江华友	平均值/%	/	/	/	/	/	/	0.084	0.164	0.337	/	/	/	0.590	0.664	1.612	/	/	/
	s	/	/	/	/	/	/	3E-05	6E-05	9E-05	/	/	/	1E-04	1E-04	2E-04	/	/	/
	RSD/%	/	/	/	/	/	/	3.06	3.51	2.77	/	/	/	2.07	1.69	1.09	/	/	/
格林美	平均值/%	/	/	/	/	/	/	/	/	/	0.270	0.458	0.975	0.601	0.630	1.572	/	/	/
	s	/	/	/	/	/	/	/	/	/	9E-05	1E-04	2E-04	3E-04	2E-04	5E-04	/	/	/
	RSD/%	/	/	/	/	/	/	/	/	/	3.16	2.87	2.46	4.29	3.58	3.13	/	/	/
新锂想	平均值/%	/	/	/	/	/	/	/	/	/	0.305	0.465	1.022	0.645	0.682	1.697	/	/	/
	s	/	/	/	/	/	/	/	/	/	9E-05	5E-05	8E-05	1E-04	1E-04	3E-04	/	/	/
	RSD/%	/	/	/	/	/	/	/	/	/	3.10	1.10	0.81	1.83	2.05	1.76	/	/	/
广东邦普	平均值/%	/	/	/	/	/	/	/	/	/	0.263	0.485	1.011	/	/	/	0.683	1.109	2.394
	s	/	/	/	/	/	/	/	/	/	1E-04	2E-04	3E-04	/	/	/	4E-04	5E-04	9E-04
	RSD/%	/	/	/	/	/	/	/	/	/	3.90	3.88	2.86	/	/	/	6.00	4.91	3.76
天津巴莫	平均值/%	0.015	0.000	0.015	/	/	/	/	/	/	/	/	/	0.708	0.683	1.760	/	/	/
	s	1E-05	0E+00	1E-05	/	/	/	/	/	/	/	/	/	2E-04	4E-04	6E-04	/	/	/
	RSD/%	9.23	/	9.23	/	/	/	/	/	/	/	/	/	2.71	5.50	3.23	/	/	/
长沙矿冶	平均值/%	/	/	/	0.025	0.003	0.031	/	/	/	0.259	0.449	0.951	/	/	/	/	/	/
	s	/	/	/	5E-06	2E-06	6E-06	/	/	/	6E-05	7E-05	1E-04	/	/	/	/	/	/
	RSD/%	/	/	/	2.01	6.52	2.03	/	/	/	2.39	1.64	1.29	/	/	/	/	/	/

西北院	平均值/%	0.020	0.000	0.020	0.031	0	0.031	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	s	2E-05	0E+00	2E-05	2E-05	0E+00	2E-05	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	RSD/%	10.2	/	10.2	6.36	/	6.36	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
国标北京	平均值/%	/	/	/	0.024	0.004	0.031	/	/	/	/	/	/	/	/	/	0.621	1.087	2.294
	s	/	/	/	9.40E-04	3.30E-04	1.43E-03	/	/	/	/	/	/	/	/	/	1.20E-02	5.10E-02	6.60E-02
	RSD/%	/	/	/	3.90	8.80	4.60	/	/	/	/	/	/	/	/	/	1.90	4.70	2.9
江苏当升	平均值/%	0.010	0	0.010	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	s	6E-06	0E+00	6E-06	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	RSD/%	5.92	/	5.92	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/

柯克伦检验，对 n=6、p=6，柯克伦检验 5%临界值为 0.445，1%临界值为 0.520(柯克伦检验没有 n=11 时的临界值可查询，按 n=6 时的临界值进行离群值的排除。)检验数据见下表。柯克伦检验的结果：水平 1、2、3、6 有离群值。

表 3.3.12 柯克伦检验异常统计

水平	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5	水平 6
$S_{max}$	1.40E-05	1.95402E-05	1.36E-04	2.89E-04	5.69E-04	9.01E-04
$\sum s^2$	2.80E-10	8.20642E-10	3.20E-08	2.18E-07	7.05E-07	1.76E-06
统计量 C	0.701	0.465	0.578	0.383	0.459	0.461
歧离值(Y/N)	Y	Y	Y	N	Y	Y
离群值(Y/N)	Y	N	Y	N	N	N

将上述离群值剔除后再进行柯克伦检验，对  $n=6$ 、 $p=5$ ，柯克伦检验 5%临界值为 0.506，1%临界值为 0.588。统计结果见下表，无离群值。

表 3.3.13 剔除后柯克伦检验统计

水平	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5	水平 6
$S_{max}$	6.03E-06	1.95402E-05	3.91E-05	2.89E-04	5.69E-04	9.01E-04
$\sum s^2$	8.38E-11	8.20642E-10	4.80E-09	2.18E-07	7.05E-07	1.76E-06
统计量 C	0.434	0.465	0.318	0.383	0.459	0.461
歧离值(Y/N)	N	Y	N	N	Y	Y
离群值(Y/N)	N	N	N	N	N	N

格拉布斯检验：对  $p=5$ ，格拉布斯检验 5%临界值为 1.715，1%临界值为 1.764。检验结果见下表。格拉布斯检验的结果表明无异常值。

表 3.3.14 格拉布斯检验统计

水平	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5	水平 6
均值最大值	0.012%	0.031%	0.357%	1.022%	1.760%	2.394%
均值最小值	0.006%	0.027%	0.343%	0.951%	1.572%	2.245%
均值	0.010%	0.030%	0.351%	0.989%	1.656%	2.285%
s	2.77E-05	2.09E-04	6.02E-05	2.94E-04	6.56E-04	5.60E-04
Gmax	0.841	0.084	0.921	1.140	1.583	1.948
歧离值 (Y/N)	N	N	N	N	N	N
离群值 (Y/N)	N	N	N	N	N	N
Gmin	1.276	0.147	1.328	1.278	1.276	0.702
歧离值 (Y/N)	N	N	N	N	N	N
离群值 (Y/N)	N	N	N	N	N	N

表 3.3.15 重复性限和再现性限计算情况

水平	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5	水平 6
均值	0.010%	0.030%	0.351%	0.989%	1.656%	2.285%
T <sub>1</sub>	0.004	0.020	0.193	0.653	1.093	1.508
T <sub>2</sub>	4.20E-07	5.81E-06	6.78E-04	6.46E-03	1.81E-02	3.45E-02
T <sub>3</sub>	44	66	55	66	66	66
T <sub>4</sub>	484	726	605	726	726	726
T <sub>5</sub>	8.38E-10	8.21E-09	4.80E-08	2.18E-06	7.05E-06	1.76E-05
Sr <sup>2</sup>	2.09E-11	1.37E-10	9.59E-10	3.64E-08	1.18E-07	2.93E-07
S <sub>L</sub> <sup>2</sup>	6.19E-10	3.98E-10	3.52E-09	8.31E-08	4.20E-07	2.86E-07
S <sub>R</sub> <sup>2</sup>	6.40E-10	5.35E-10	4.48E-09	1.20E-07	5.37E-07	5.80E-07
Sr	4.58E-06	1.17E-05	3.10E-05	1.91E-04	3.43E-04	5.41E-04
S <sub>R</sub>	2.53E-05	2.31E-05	6.70E-05	3.46E-04	7.33E-04	7.61E-04
2.8Sr	0.001%	0.003%	0.009%	0.053%	0.052%	0.152%
2.8S <sub>R</sub>	0.007%	0.006%	0.019%	0.097%	0.109%	0.213%

表 3.3.16 各水平重复性限和再现性限

水平	0.010%	0.030%	0.351%	0.989%	1.656%	2.285%
r	0.003%	0.005%	0.009%	0.053%	0.070%	0.152%
R	0.007%	0.010%	0.019%	0.087%	0.109%	0.213%

### 3.4 钠电正极材料残余碱含量的测定 电位滴定法

#### 3.4.1 残余碱提取溶剂的选择

层状钠电正极材料在水中不稳定，置于水中时，其结构破坏从而内部的氧化钠溶出为氢氧化钠形式，严重干扰残余碱的测定。碳酸钠是离子化合物，乙醇介电常数小、极性弱，难以解离碳酸钠晶体中的 Na<sup>+</sup> 和 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>，因此溶解度极低、溶解速率极慢，在无水乙醇中基本保持固体状态。氢氧化钠可溶于乙醇，乙醇能与氢氧根形成氢键，同时通过极性溶剂化作用稳定钠离子，使其能够解离并分散在乙醇中。综上，选择纯水作为层状钠电正极材料表面碳酸钠的提取溶剂，选择乙醇作为层状钠电正极材料表面氢氧化钠的提取溶剂。其中，纯水、乙醇均参考锂电正极材料 3.3.2 实验结果，在室温下使用。碳酸锂、碳酸钠均易溶于水，对碳酸钠的提取，参考锂电正极材料 3.3.4 实验结果，称取 5g 样品，加入 100g 水即可。

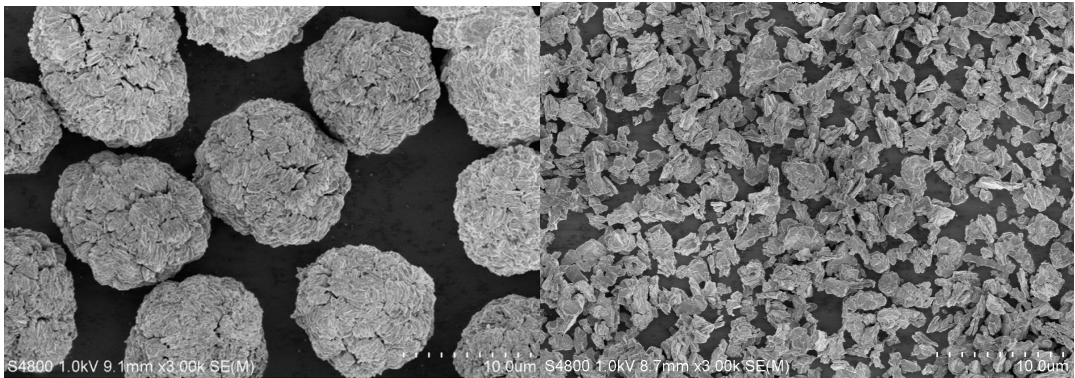


图 3.4.1 3k 倍下样品 a#的 SEM 图(左) 水搅拌 40s 后样品 a#的 SEM 图(右)

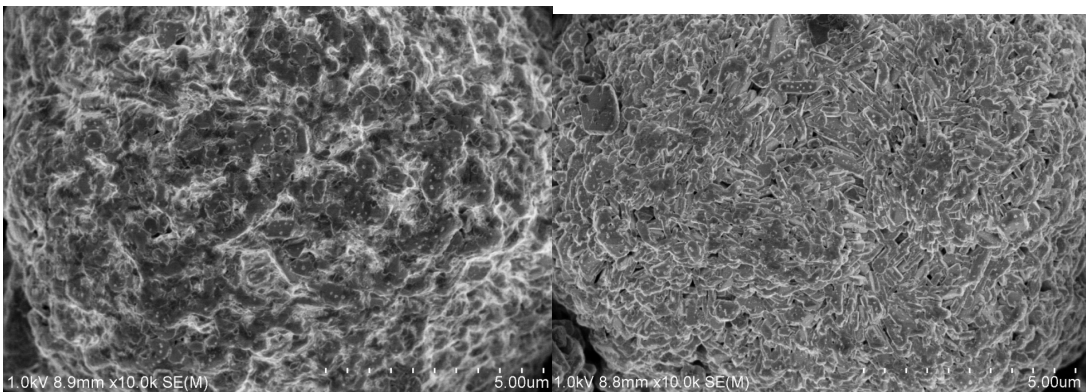


图 3.4.2 10k 倍下乙醇搅拌 70min(左)和 3h(右)样品 a#的 SEM 图

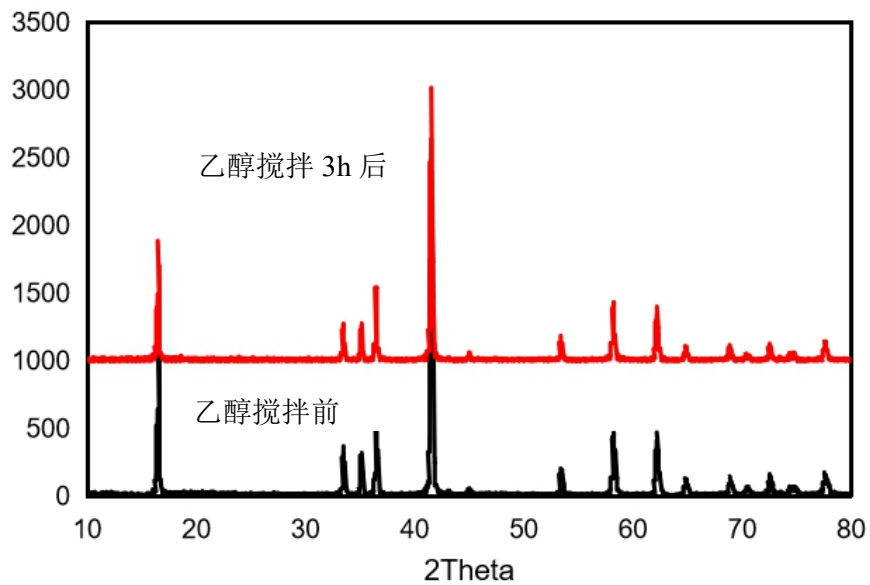


图 3.4.3 乙醇搅拌前后样品 a#的晶体结构

图 3.4.1-3.4.3 所示，镍铁锰酸钠材料在水中不稳定，在乙醇中稳定，可使用乙醇作为溶剂提取其表面的氢氧化钠。

### 3.4.2 乙醇提取氢氧化钠搅拌时间的选择

由于乙醇介电常数小，对离子晶体的解离能力弱，同时溶剂化效应较弱、黏度较大，导致离子扩散与固液界面传质速率低，氢氧化钠在乙醇中溶解慢，远低于在水中的溶解速率。本文件对乙醇提取氢氧化钠搅拌时间进行实验，使用过量乙醇，先用氢氧化钠标准品，模拟 1g 层状钠电正极材料不同氢氧化钠含量情况，进行溶解和滴定实验，现象及结果如下表所示。

表 3.4.1 乙醇溶解氢氧化钠的现象和效果

镍铁锰酸钠中氢氧化钠含量(模拟)	氢氧化钠称样量/g	乙醇用量/g	溶解现象	移取滤液质量/g	总体积/mL	HCl 浓度/mol/L	测出率
0.20%	0.0025	80.0000	20min内溶解	60.0245	0.4774	0.0997	101.5%
	0.0023	80.0216		60.0137	0.4300	0.0997	99.42%
0.40%	0.0042	80.0507	20min内溶解	60.0305	0.7887	0.0997	99.86%
	0.0042	80.0446		60.023	0.8161	0.0997	103.3%
0.60%	0.0062	80.0112	20min内溶解	60.0267	1.1140	0.0997	95.51%
	0.0064	80.0331		60.0182	1.1999	0.0997	99.70%
0.80%	0.0083	80.0214	20min内溶解	60.0258	1.5020	0.0997	96.21%
	0.0085	80.0408		60.0091	1.5395	0.0997	96.34%
1.00%	0.0103	80.0212	30min内溶解	60.0248	1.8581	0.0997	95.91%
	0.0102	80.0021		60.0125	1.8371	0.0997	95.77%

如上表所示，模拟不同残余氢氧化钠含量的镍铁锰酸钠样品，使用分析纯的氢氧化钠试剂，试验乙醇对齐的溶解效果及盐酸滴定的测试效果。结果显示，当称取 1g 镍铁锰酸钠样品时，加入 80g 乙醇，可将样品表面的氢氧化钠完全提取并滴定，回收率在 95%~105%间，结果准确可靠。

镍铁锰酸钠表面的残余氢氧化钠，与材料具有一定的结合力，在乙醇中溶解速度更缓慢，为尽可能将其提取完全，分别设置不同溶解时间，测试其提取效果。

表 3.4.2 不同搅拌时间下乙醇提取样品 a#表面氢氧化钠效果

称样量：1g(精确至 0.0001g) 乙醇量：80g

搅拌时间/min	NaOH/%
40	0.282
60	0.301
70	0.342
80	0.350
90	0.357

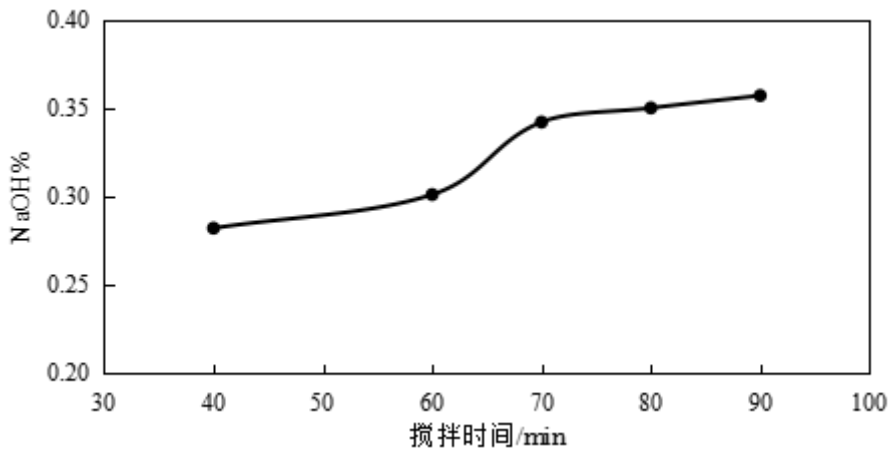


图 3.4.4 不同搅拌时间下乙醇提取 a#残余氢氧化钠的效果

由图 3.4.4 可见，1g 样品 a#，加入 80g 乙醇，搅拌 70min 后可对表面参与氢氧化钠提取完全。本文件推荐 70min 搅拌时间。

### 3.4.3 搅拌转速对残余氢氧化钠含量测试的影响

搅拌转速对残余碱提取程度存在一定的影响。搅拌速度过慢，可能导致残余碱提取不完全；搅拌速度过快，可能导致液滴飞溅，损失待测物。准确称取 1g 试样 a#于一组 250mL 的玻璃烧杯中，分别加入 80g 的乙醇。置于磁力搅拌器上，分别以 200r/min、300r/min、500r/min、800r/min、1000r/min 搅拌混合 70min。搅拌完成后 1min 内，用真空抽滤装置将试样与纯水分离，滤液收集至 150mL 的烧杯中、称重并用保鲜膜封口，将滤液置于电位滴定仪，使用 0.1 mol/L 盐酸标准溶液滴定至溶液 pH≤4。

表 3.4.3 搅拌转速的影响

搅拌转速(r/min)	实验现象	NaOH/%
200	磁子转动缓慢，液面无漩涡	0.102%
300	磁子转动缓慢，液面无明显漩涡	0.128%
500	磁子带动液面，有明显漩涡	0.250%
800	磁子带动液面，有明显漩涡	0.345%
1000	磁子带动液面，有明显漩涡，偶有液滴飞溅	0.350%

如上表所示，当搅拌转速小于 500r/min 时，磁子转动缓慢，使得试样与乙醇接触不充分，测得的残余氢氧化钠含量偏低，当搅拌转速为 1000r/min 时，有液滴飞溅现象，这可能会造成少部分的试样损失。综上所述，800r/min~1000r/min 搅拌转速均可以较为完全地提取试样中的残余氢氧化钠，且不会造成液滴飞溅，为保证残余碱尽可能地被提取，本文推荐 800r/min 搅拌转速。

#### 3.4.5 乙醇加入量的影响

乙醇加入量对残余氢氧化钠提取效果影响较大。加入量不足，残余氢氧化钠无法被完全提取。准确称取 1g 试样 a#于一组 250mL 的玻璃烧杯中，分别加入 20g、50g、80g、110g、140g 的乙醇。置于磁力搅拌器上，以 800r/min 转速搅拌混合 70min。搅拌完成后 1min 内，用真空抽滤装置将试样与纯水分离，滤液收集至烧杯中、称重并用保鲜膜封口，将滤液置于电位滴定仪，使用 0.1 mol/L 盐酸标准溶液滴定至溶液  $\text{pH} \leq 4$ 。

表 3.4.4 乙醇用量的影响

乙醇量/g	NaOH/%	变化率(%/mL)
20		
50		
80		

110		
140		

Xxx

### 3.4.6 水相与非水相电极的测试情况

因使用乙醇作为残余氢氧化钠提取溶剂，考虑需匹配非水相电极滴定。本文件对样品 a# 重复提取，溶液分别使用水相、非水相电极滴定测试，结果如下。

表 3.4.5 水相与非水相电极的测试情况

电极种类	样品质量 /g	乙醇质量 /g	滤液质量 /g	HCl 体积 /mL	HCl 浓度 /mol/L	NaOH%
非水相电极	1.0043	80.0079	60.0006	0.7156	0.0986	0.375%
	1.0046	80.0112	60.0089	0.6265	0.0986	0.328%
	1.0046	80.015	60.0037	0.6643	0.0986	0.348%
平均值	1.0045	80.0114	60.0044	0.6688	0.0986	0.350%
水相电极	1.0056	80.012	60.0098	0.6635	0.0976	0.343%
	1.0059	80.015	60.0045	0.693	0.0976	0.359%
	1.0058	80.0085	60.0050	0.6608	0.0976	0.342%
平均值	1.0058	80.0118	60.0064	0.6724	0.0976	0.348%

水相电极与非水相电极测试的残碱值的绝对值相近，出于电极的保护，可使用非水相电极，本文件对电极暂不做推荐。

### 3.4.7 精密度试验

对试样 a#~c# 分别进行了 11 次独立测定。称取 5g 样品，加入 100g 纯水，800r/min 搅拌 5min 后固液分离，分取 60g 溶液，使用 0.1mol/L HCl 标准溶液滴定至  $\text{pH} \leq 4$ 。称取 1g 样品，加入 80g 乙醇，800r/min 搅拌 70min 后固液分离，分取 60g 溶液，使用 0.1mol/L HCl 标准溶液滴定至  $\text{pH} \leq 4$ 。测定结果见下表。

表 3.4.6 样品 a#精密度数据

序号	NaOH/%	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /%	残余碱(以钠计)/%	残余碱(以碳酸钠计)/%
1	1.616	0.338	2.891	6.661
2	1.597	0.349	2.874	6.623
3	1.624	0.344	2.910	6.706
4	1.577	0.343	2.836	6.536
5	1.613	0.359	2.911	6.707
6	1.583	0.348	2.851	6.571
7	1.630	0.350	2.926	6.743
8	1.622	0.346	2.909	6.704
9	1.603	0.352	2.887	6.653
10	1.605	0.351	2.889	6.657
11	1.614	0.346	2.897	6.676
平均值	1.608	0.348	2.889	6.658
标准偏差	0.01673483	0.013756982	0.026827926	0.013756982
相对标准偏差	1.04%	3.96%	0.93%	0.21%

表 3.4.7 样品 b#精密度数据

序号	NaOH/%	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /%	残余碱(以钠计)/%	残余碱(以碳酸钠计)/%
1	0.201	1.631	2.212	5.098
2	0.211	1.602	2.194	5.056
3	0.222	1.625	2.238	5.157
4	0.198	1.632	2.209	5.090
5	0.195	1.622	2.193	5.052
6	0.200	1.624	2.203	5.075
7	0.193	1.608	2.173	5.008
8	0.213	1.602	2.197	5.063
9	0.222	1.611	2.221	5.119
10	0.206	1.621	2.208	5.089
11	0.199	1.626	2.203	5.077
平均值	0.205	1.619	2.205	5.080
标准偏差	0.010230969	0.013756982	0.016691772	0.013756982
相对标准偏差	4.98%	0.85%	0.76%	0.27%

表 3.4.8 样品 c#精密度数据

序号	NaOH/%	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /%	残余碱(以钠计)/%	残余碱(以碳酸钠计)/%
1	0.261	0.970	1.534	3.535
2	0.255	0.977	1.533	3.533
3	0.246	0.981	1.524	3.512
4	0.254	0.968	1.521	3.505
5	0.258	0.952	1.509	3.476
6	0.262	0.969	1.535	3.536
7	0.244	0.973	1.511	3.483
8	0.259	0.955	1.514	3.488
9	0.246	0.983	1.526	3.517
10	0.266	0.966	1.537	3.543
11	0.271	0.975	1.556	3.584
平均值	0.257	0.970	1.527	3.519
标准偏差	0.008629758	0.013756982	0.013670903	0.013756982
相对标准偏差	3.36%	1.42%	0.90%	0.39%

#### 四、标准中涉及的专利情况

本文件不涉及专利问题。

#### 五、标准预期达到的社会效益等情况

##### 5.1 标准编写的目的和意义

锂、钠离子电池因具有能量密度高、输出电压高、循环寿命长、环境污染小等优点而在小型数码电器、新能源汽车和储能等领域大规模应用。锂、钠离子电池正极材料中的残余碱含量会对电池正极制浆工序产生重要影响，其含量过高时，浆料粘度大，且受环境湿度影响变得不稳定，难以涂布。锂离子电池正极材料产品标准 GB/T 20252-2014 《钴酸锂》、GB/T 33822-2025 《纳米磷酸铁锂》、GB/T 37202-2018 《镍锰酸锂》、YS/T 798-2025 《镍钴锰酸锂》、YS/T 1027-2024 《磷酸铁锂》、YS/T 677-2025 《锰酸锂》、YS/T 1125-2023 《镍钴铝酸锂》、YS/T 1030-2017 《富锂锰基正极材料》、T/CNIA 0043-2020 《NCM523 型镍钴锰酸锂》、T/CNIA 0044-2020 《NCM622 型镍钴锰酸锂》、T/CNIA 0045-2020 《NCM811 型镍钴锰酸锂》，钠离子电池正极材料产品标准 T/CNIA 0277-2025 《钠离子电池用正极材料镍铁锰酸钠》、T/CNIA 0278-2025 《钠离子电池用正极材料镍铜铁锰酸钠》、T/CNIA 0280-2025 《钠离子电池用正极材料铜铁锰酸钠》等已经发布，正极材料中残余碱等杂质直接影响电池的一致性、可靠性和安全性，因此建立一套针对适用于锂、钠离子电池正极材料残余碱含量的分析方法标准非常必要。

##### 5.2 标准预期的作用和效益

本文件充分考虑了目前国内锂、钠离子电池正极材料生产、研发、应用和检测的实际技术水平。本文件颁布执行后，将在国内形成对锂、钠离子电池正极材料中残余碱含量的统一的分析测试标准，对于增加各机构检测数据之间的可靠性和可比性，助力我国新能源产业的发展发挥着十分重要的作用。

#### 六、采用国际标准和国外先进标准的情况

本文件为对国家标准 GB/T 41704 的第一次修订。经查询，本文件与国内外现行标准及制定中的标准无重复交叉情况。

#### 七、与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准协调配套情况

本文件与有关的现行法律、法规和强制性国家标准没有冲突。标准涉及内容全面、条款详细、在编制过程中吸纳了国内相关先进技术，能够与现行产品标准 GB/T 20252-2014《钴酸锂》、GB/T 33822-2025《纳米磷酸铁锂》、GB/T 37202-2018《镍锰酸锂》、YS/T 798-2025《镍钴锰酸锂》、YS/T 1027-2024《磷酸铁锂》、YS/T 677-2025《锰酸锂》、YS/T 1125-2023《镍钴铝酸锂》、YS/T 1030-2017《富锂锰基正极材料》、T/CNIA 0043-2020《NCM523型镍钴锰酸锂》、T/CNIA 0044-2020《NCM622型镍钴锰酸锂》、T/CNIA 0045-2020《NCM811型镍钴锰酸锂》、T/CNIA 0277-2025《钠离子电池用正极材料镍铁锰酸钠》、T/CNIA 0278-2025《钠离子电池用正极材料镍铜铁锰酸钠》、T/CNIA 0280-2025《钠离子电池用正极材料铜铁锰酸钠》等配套使用，整体达到国内先进水平。

## 八、重大分歧意见的处理经过和依据

无。

## 九、标准作为强制性或推荐性标准的建议

建议本文件为推荐性国家标准，供相关组织参考采用。

## 十、贯彻标准的要求和措施建议

建议向锂、钠离子电池正极材料研发、生产、销售、检测的相关企业和单位积极贯彻本文件的内容。

## 十一、废止现行有关标准的建议

无。

## 十二、其他应予说明的事项

无。

《锂钠离子电池正极材料检测方法 残余碱含量的测定》

编制组

2026年4月15日