

ICS 71.060.50  
G 12  
备案号: 48498—2015

HG

# 中华人民共和国化工行业标准

HG/T 4701—2014

## 电池用磷酸铁

Iron phosphate for battery materials

2014-12-31 发布

2015-06-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

## 前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

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（SAC/TC63/SC1）归口。

本标准起草单位：广东邦普循环科技有限公司、广西明利化工有限公司、重庆新申世纪化工有限公司、中海油天津化工研究设计院。

本标准主要起草人：李长东、林军、申静、郭永欣、余海军、吴小海、龙俊华、范国强。

# 电池用磷酸铁

## 1 范围

本标准规定了电池用磷酸铁的要求，试验方法，检验规则，标志、标签，包装、运输和贮存。

本标准适用于电池用磷酸铁。本产品主要用于制造磷酸铁锂（ $\text{LiFePO}_4$ ）锂离子电池正极材料；也可用于陶瓷、催化剂等。

## 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 191—2008 包装储运图示标志

GB/T 5162 金属粉末 振实密度的测定

GB/T 6678 化工产品采样总则

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 6730.61—2005 铁矿石 碳和硫含量的测定 高频燃烧红外吸收法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示方法和判定

HG/T 3696.2 无机化工产品 化学分析用标准溶液、试剂及制品的制备 第2部分：杂质标准溶液的制备

HG/T 3696.3 无机化工产品 化学分析用标准溶液、试剂及制品的制备 第3部分：试剂及制品的制备

## 3 分子式和相对分子质量

分子式： $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

相对分子质量：186.82（按2011年国际相对原子质量）

## 4 要求

4.1 外观：白色或近白色粉末。

4.2 电池用磷酸铁按本标准规定的试验方法检测，应符合表1的技术要求。

表 1 技术要求

项 目	指 标
铁(Fe), $w/\%$	29.0~30.0
磷(P), $w/\%$	16.2~17.2
铁磷比(Fe:P)	0.97~1.02
钙(Ca), $w/\%$	$\leq 0.005$
镁(Mg), $w/\%$	$\leq 0.005$
钠(Na), $w/\%$	$\leq 0.01$
钾(K), $w/\%$	$\leq 0.01$
铜(Cu), $w/\%$	$\leq 0.005$
锌(Zn), $w/\%$	$\leq 0.005$
镍(Ni), $w/\%$	$\leq 0.005$
硫酸盐(以 $\text{SO}_4$ 计), $w/\%$	$\leq 0.01$
氯化物(以 Cl 计), $w/\%$	$\leq 0.01$
水分, $w/\%$	19.0~21.0
振实密度/( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$\geq 0.7$
粒度( $D_{50}$ )/ $\mu\text{m}$	2~6

5 试验方法

警告：本试验方法中使用的部分试剂具有腐蚀性，操作时应小心谨慎！如溅到皮肤上应立即用水冲洗，严重者应立即就医。本试验方法中使用高压氩气钢瓶，应按高压钢瓶安全操作规定操作；点燃等离子体后，应尽量少开屏蔽门，以防止高频辐射伤害身体。

5.1 一般规定

本标准所用的试剂和水，在没有注明其他要求时，均指分析纯试剂和 GB/T 6682—2008 规定的三级水。试验中所用的杂质标准溶液、制剂及制品，在没有注明其他规定时，均按 HG/T 3696.2、HG/T 3696.3 的规定制备。

5.2 外观检验

在自然光下，于白色衬底的表面皿或白瓷板上用目视法判定外观。

5.3 铁含量的测定

5.3.1 方法提要

在强酸性条件下，用二氯化锡将试验溶液中的大部分  $\text{Fe}^{3+}$  还原成  $\text{Fe}^{2+}$ ，必要时滴加过氧化氢消去过量的  $\text{Sn}^{2+}$ 。以钨酸钠溶液为指示剂，以三氯化钛进一步将  $\text{Fe}^{3+}$  还原成  $\text{Fe}^{2+}$ 。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消耗量计算得铁含量。

5.3.2 试剂

5.3.2.1 过氧化氢。

5.3.2.2 盐酸。

5.3.2.3 硫酸-磷酸混合溶液：将 15 mL 硫酸缓慢加至 70 mL 水中，冷却后加入 15 mL 磷酸混匀。

5.3.2.4 氯化亚锡溶液：100 g/L。

称取 10.0 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 40 mL 盐酸，用水稀释至 100 mL，加一粒锡粒，置棕色瓶中保存。

#### 5.3.2.5 三氯化钛溶液：2 %。

移取 50 mL 三氯化钛 ( $\text{TiCl}_3$ )，用盐酸溶液 (1+9) 稀释至 100 mL，置棕色瓶中保存。

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

称取  $2.45 \text{ g} \pm 0.2 \text{ g}$  于  $120^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$  干燥至质量恒定的基准重铬酸钾，精确至  $0.0001 \text{ g}$ 。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。

重铬酸钾标准滴定溶液的浓度  $\left[c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right)\right]$ ，单位为摩尔每升 (mol/L)，按公式 (1) 计算：

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

式中：

$m$ ——称取基准重铬酸钾的质量的数值，单位为克 (g)；

$V$ ——重铬酸钾溶液的体积的数值，单位为毫升 (mL)；

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

#### 5.3.2.7 钨酸钠指示液：10 %。

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。

#### 5.3.2.8 二苯胺磺酸钠指示液：5 g/L。

### 5.3.3 仪器、设备

试验筛：孔径为  $100 \mu\text{m}$ 。

### 5.3.4 分析步骤

#### 5.3.4.1 试验溶液 A 的制备

称取 4 g 过筛后的试样，精确至  $0.0002 \text{ g}$ 。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，冷却后用慢速滤纸过滤，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、钙含量、镁含量、钠含量、钾含量、铜含量、锌含量、镍含量测定用。

#### 5.3.4.2 测定

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，边摇边逐滴滴加三氯化钛溶液，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，不记读数）。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。

### 5.3.5 结果计算

铁含量以铁 (Fe) 的质量分数  $w_1$  计，按公式 (2) 计算：

$$w_1 = \frac{c(V_1 - V_0)M \times 10^{-3}}{m \times 15/250} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

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 0.30 %。

5.4 磷含量的测定

5.4.1 方法提要

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。

5.4.2 试剂

5.4.2.1 盐酸。

5.4.2.2 硝酸溶液：1+1。

5.4.2.3 喹钼柠酮溶液。

5.4.3 仪器设备

5.4.3.1 玻璃砂坩埚：孔径为 5 μm~15 μm。

5.4.3.2 电热恒温干燥箱：温度能控制在 180 °C±5 °C。

5.4.4 分析步骤

5.4.4.1 试验溶液的制备

用移液管移取 25 mL 试验溶液 A（见 5.3.4.1），置于 250 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

5.4.4.2 测定

用移液管移取 10 mL 此试验溶液，置于 250 mL 烧杯中。加入 10 mL 硝酸溶液，加水至约 100 mL。盖上表面皿，缓慢加热煮沸，并保持微沸 5 min 后，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，冷却过程中搅拌 3 次~4 次。用预先在 180 °C±5 °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 °C±5 °C 的电热恒温干燥箱中烘 45 min。取出稍冷后，置于干燥器中冷却至室温。称量，精确至 0.000 2 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。

5.4.5 结果计算

磷含量以磷（P）的质量分数  $w_2$  计，按公式（3）计算：

$$w_2 = \frac{(m_1 - m_2) \times 0.0140}{m \times (10/250) \times (25/250)} \times 100 \% \quad \dots\dots\dots (3)$$

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——磷钼酸喹啉换算成磷的系数。

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 0.2 %。

### 5.5 铁磷比 (Fe : P)

铁磷比以铁物质的量与磷物质的量的比值  $M_s$  计, 按公式 (4) 计算:

$$M_s = \frac{w_1}{w_2} \times 0.5545 \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

$w_1$ ——5.3.5 测得的铁 (Fe) 的质量分数, 以 % 表示;

$w_2$ ——5.4.5 测得的磷 (P) 的质量分数, 以 % 表示;

0.5545——磷相对分子质量与铁相对分子质量的比值。

### 5.6 钙含量、镁含量、钠含量、钾含量、铜含量、锌含量、镍含量的测定

#### 5.6.1 方法提要

试样以盐酸溶解, 采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定待测元素 (钙、镁、钠、钾、铜、锌、镍), 以工作曲线法定量。

#### 5.6.2 试剂

##### 5.6.2.1 盐酸。

##### 5.6.2.2 钙、镁、钠、钾、铜、锌、镍标准溶液: $5 \mu\text{g/mL}$ 。

选用有证系列国家标准物质的混合溶液或单标溶液 ( $1000 \mu\text{g/mL}$ ) 准确稀释, 此溶液现用现配。

##### 5.6.2.3 水: 符合 GB/T 6682—2008 中二级水的规格。

#### 5.6.3 仪器、设备

电感耦合等离子体发射光谱仪。

#### 5.6.4 分析步骤

##### 5.6.4.1 工作曲线的绘制

移取 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL 标准溶液 (见 5.6.2.2), 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原子发射光谱仪进行测定, 分析谱线波长和仪器工作条件参见附录 A。以标准溶液的质量浓度 ( $\mu\text{g/mL}$ ) 为横坐标、对应的发射强度值为纵坐标, 绘制工作曲线。

##### 5.6.4.2 测定

用移液管移取 10 mL 试验溶液 A (见 5.3.4.1), 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原子发射光谱仪, 按照 5.6.4.1 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。

#### 5.6.5 结果计算

待测元素 (钙、镁、钠、钾、铜、锌、镍) 含量以待测元素 (Ca、Mg、Na、K、Cu、Zn、Ni) 的质量分数  $w_i$  计, 按公式 (5) 计算:

$$w_i = \frac{(\rho_i - \rho_0) \times 100 \times 10^{-6}}{m \times 10/250} \times 100 \% \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

$\rho_i$ ——从工作曲线上查得的试验溶液中待测元素的质量浓度的数值, 单位为微克每毫升 ( $\mu\text{g/mL}$ );

$\rho_0$ ——从工作曲线上查得的空白试验溶液中待测元素的质量浓度的数值, 单位为微克每毫升 ( $\mu\text{g/mL}$ );

$m$ ——试样的质量的数值, 单位为克 (g)。

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钠、钾不大于 0.001 %, 钙、镁、铜、锌、镍不大于 0.0005 %。

## 5.7 硫酸盐含量的测定

### 5.7.1 方法提要

试样于高频感应炉的氧气流中加热燃烧，生成的二氧化硫由氧气载至红外线分析器的测量室，二氧化硫吸收某特定波长的红外能，其吸收能与其浓度成正比，根据检测器接受能量的变化可测得硫含量。

### 5.7.2 试剂

同 GB/T 6730.61—2005 第 4 章。

### 5.7.3 仪器、设备

同 GB/T 6730.61—2005 第 5 章。

### 5.7.4 分析步骤

称取 0.2 g 按照 5.9.2 灼烧后的试样，精确至 0.000 2 g。然后按 GB/T 6730.61—2005 第 7 章的规定测定。

### 5.7.5 结果计算

硫酸盐含量以硫酸根 ( $\text{SO}_4$ ) 的质量分数  $w_3$  计，按公式 (6) 计算：

$$w_3 = w_s \times 2.995 \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中：

$w_s$ ——按 GB/T 6730.61—2005 测定的硫含量的质量分数，以 % 表示；

2.995——硫换算为硫酸根的系数。

## 5.8 氯化物含量的测定

### 5.8.1 方法提要

在酸性介质中，试验溶液中的氯化物与硝酸银作用，生成难溶的氯化银，当氯离子含量较低时在一定时间内氯化银呈悬浮状，与氯化物标准比浊溶液比较，确定试样中氯化物含量。

### 5.8.2 试剂

**5.8.2.1 硫酸-磷酸混合溶液：**将 15 mL 硫酸缓慢加至 70 mL 水中，冷却后加入 15 mL 磷酸，混匀。

**5.8.2.2 硝酸银溶液：**17 g/L。

**5.8.2.3 氯化物标准溶液：**1 mL 溶液含氯 (Cl) 0.010 mg。

用移液管移取 1 mL 按 HG/T 3696.2 配制的氯化物标准溶液，置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。该溶液现用现配。

### 5.8.3 仪器、设备

比色管：50 mL。

### 5.8.4 分析步骤

称取  $1.00 \text{ g} \pm 0.01 \text{ g}$  试样，置于烧杯中，加少量水润湿，加入 5 mL 硫酸-磷酸混合溶液，加热溶解试样，冷却后转移至 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

用移液管移取 10 mL 此试验溶液，置于 50 mL 比色管中，加入 1 mL 硝酸银溶液，用水稀释至刻度，摇匀。放置 10 min 后，试验溶液所呈浊度不应大于标准比浊溶液。

标准比浊溶液是用移液管移取 1 mL 氯化物标准溶液，与试验溶液同时同样处理。

## 5.9 水分的测定

### 5.9.1 仪器、设备

**5.9.1.1 瓷坩埚：**30 mL；

**5.9.1.2 高温炉：**温度能控制在  $550 \text{ }^\circ\text{C} \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

### 5.9.2 分析步骤

称取约 2.5 g 试样，精确至 0.000 2 g。置于已在  $550 \text{ }^\circ\text{C} \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$  条件下灼烧至质量恒定的瓷坩埚中，放置在  $550 \text{ }^\circ\text{C} \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$  的高温炉中灼烧 2 h。稍冷取出，置于干燥器中，冷却至室温后称重。



5.9.3 结果计算

水分以质量分数  $w_4$  计，按公式 (7) 计算：

$$w_4 = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \%$$

..... (7)

式中：

- $m_1$ ——灼烧前试样和瓷坩埚的质量的数值，单位为克 (g)；
- $m_2$ ——灼烧后试样和瓷坩埚的质量的数值，单位为克 (g)；
- $m$ ——试样的质量的数值，单位为克 (g)。

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 0.2 %。

5.10 振实密度的测定

产品振实密度的测定按 GB/T 5162 的规定进行。

5.11 粒度的测定

5.11.1 试剂

无水乙醇。

5.11.2 仪器

5.11.2.1 激光粒度分析仪：量程应满足检测的粒径范围。

5.11.2.2 超声波分散仪：功率大于 100 W。

5.11.3 分析步骤

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，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，进行超声分散 3 min。按激光粒径分析仪的操作步骤测定试样的粒径分布，折射率为 2.940，遮光比为 5 %~10 %。以  $D_{50}$  报告测定结果。

6 检验规则

- 6.1 本标准要求中规定的全部项目为出厂检验项目，应逐批检验。
- 6.2 生产企业用相同材料，基本相同的生产条件，连续生产或同一班组生产的电池用磷酸铁为一批。每批产品不超过 5 t。
- 6.3 按 GB/T 6678 的规定确定采样单元数。采样时将采样器自包装袋的上方垂直插入至料层深度的 3/4 处采样。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 500 g，分装入两个干燥、清洁的广口瓶或塑料袋中，密封，粘贴标签，注明生产厂名、产品名称、批号和采样日期、采样者姓名。一瓶（袋）用于检验，另一瓶（袋）保存备查，保存时间由生产厂根据实际情况确定。
- 6.4 生产厂应保证每批出厂的产品都符合本标准的要求。
- 6.5 检验结果如有一项指标不符合本标准要求时，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标准的要求时，则整批产品为不合格。
- 6.6 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。

7 标志、标签

- 7.1 电池用磷酸铁包装上应有牢固清晰的标志，内容包括：生产厂名、厂址、产品名称、净含量、批号或生产日期、本标准编号以及 GB/T 191—2008 规定的“怕雨”和“怕晒”标志。
- 7.2 每批出厂的电池用磷酸铁产品都应附有质量证明书。内容包括：生产厂名、厂址、产品名称、净含量、批号或生产日期、产品质量符合本标准的证明和本标准编号。

## 8 包装、运输和贮存

8.1 电池用磷酸铁采用双层包装。内包装采用复合铝塑袋；外包装采用铁桶。包装内袋热塑密封后装入外包装铁桶。或采用纸塑复合袋，内衬聚乙烯薄膜包装。每袋净含量为 15 kg、20 kg、25 kg。也可根据用户要求进行包装。

8.2 电池用磷酸铁运输过程中应有遮盖物，防止雨淋、受潮和暴晒。

8.3 电池用磷酸铁应贮存于阴凉、干燥的仓库内。

附 录 A  
(资料性附录)  
参考仪器工作条件

A.1 分析谱线参考波长

使用电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定待测元素（钙、镁、钠、钾、铜、锌、镍）含量的分析谱线波长参见表 A.1。

表 A.1 分析谱线波长

元素名称	波长/nm
Ca	317.933
Mg	285.213
Na	588.995
K	404.720
Cu	324.754
Zn	206.200
Ni	231.604

A.2 仪器参考工作参数

使用电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定待测元素（钙、镁、钠、钾、铜、锌、镍）含量的仪器工作条件参见表 A.2。

表 A.2 仪器工作参数

项 目	参 数
功率	1 400 W
雾化气流量	0.7 L/min
辅助气流量	0.2 L/min
等离子气流量	15.0 L/min
蠕动泵流速	1.5 mL/min
观测模式	水平(轴向)
峰处理方式	峰面积积分
自动积分	2 s~10 s
读数延迟	20 s
冲洗时间	10 s
重复次数	2 次

中 华 人 民 共 和 国  
化 工 行 业 标 准  
电 池 用 磷 酸 铁

HG/T 4701—2014

出版发行：化学工业出版社

（北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011）

北京科印技术咨询服务公司海淀数码印刷分部

880mm×1230mm 1/16 印张1 字数17千字

2015年4月北京第1版第1次印刷

书号：155025·1882

---

购书咨询：010-64518888

售后服务：010-64518899

网址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

---

定价：12.00元

版权所有 违者必究