



中华人民共和国国家标准

GB/T 20507—2006

球形氢氧化镍

Spherical nickel hydroxide



2006-09-26 发布

2007-02-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布



中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
球 形 氢 氧 化 镍
GB/T 20507—2006

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.bzcbs.com

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

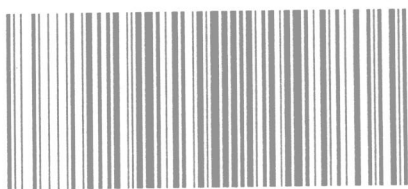
*

开本 880×1230 1/16 印张 1.5 字数 35 千字
2007年2月第一版 2007年2月第一次印刷

*

书号:155066·1-28748 定价 14.00 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)68533533



GB/T 20507-2006

前 言

本标准的附录 A、附录 B 和附录 C 均为规范性附录。

本标准由中国有色金属工业协会提出。

本标准由全国有色金属标准化技术委员会归口并负责解释。

本标准负责起草单位：长沙矿冶研究院。

本标准参加起草单位：深圳市中金高能电池材料有限公司。

本标准主要起草人：覃事彪、黄忠森、张宪铭、郑祖善、许开华、王利君、习小明、吴度希、李文顺。

球形氢氧化镍

1 范围

本标准规定了球形氢氧化镍产品(以下简称为产品)的要求、试验方法、检验规则以及标志、包装、运输、贮存和订货单内容。

本标准适用于镍系列可充电电池用正极活性物质球形氢氧化镍。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB 191 包装储运图示标志

GB/T 223.20 钢铁及合金化学分析方法 电位滴定法测定钴量

GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备

GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB/T 1479 金属粉末松装密度的测定 第一部分 漏斗法

GB/T 6284 化工产品中水分含量测定的通用方法 重量法

GB/T 5162 金属粉末 振实密度的测定

GB/T 5314 粉末冶金用粉末的取样方法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 13390 金属粉末比表面积的测定 氮吸附法

GB/T 19077.1 粒度分析 激光衍射法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

比容量 specific capacity

在规定条件下,单位质量的产品所能放出的电容量,一般用 mAh/g 表示。

3.2

放电平台率 plateau capacity ratio

在规定条件下,产品放电至标称电压(1.20 V)与放电至终止电压(1.00 V)时的放电容量百分比率,以%表示。

3.3

(101)面半高宽 [FWHM(101)] full width of half maximum intensity of the XRD pattern in (101) line

位于 36°~41°之间(即 101 晶面)的 X 射线衍射峰高 1/2 处的峰宽度,以 deg 或(°)表示。

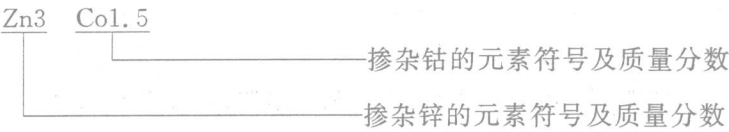
4 要求

4.1 产品分类

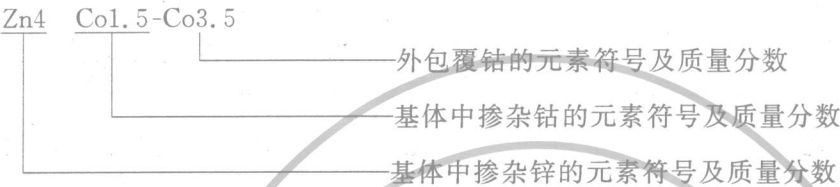
根据电池类型和电性能的要求不同,产品分为加锌型、加镉型和覆钴型三类;按掺杂元素的加入方

式分为内合成式和外包覆式。为区别这些差异,将产品分为不同的牌号。

内合成式的牌号示例为:



外包覆式的牌号示例为:



4.2 化学成分

产品的牌号及化学成分应符合表 1 的规定。

表 1

类别	牌号	化 学 成 分 / %									
		Ni	Co	Zn	Cd	Fe,Cu,Mn,Pb	Ca	Mg	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻ 、Cl ⁻	H ₂ O
加锌型	Zn3Co1	≥57.5	1.0±0.2	3.0±0.3	≤0.005	≤0.01	≤0.05	≤0.05	≤0.50	≤0.02	≤1.0
	Zn3Co1.5	≥57.0	1.5±0.2	3.0±0.3	≤0.005	≤0.01	≤0.05	≤0.05	≤0.50	≤0.02	≤1.0
	Zn4Co0.7	≥56.5	0.7±0.2	4.0±0.3	≤0.005	≤0.01	≤0.05	≤0.05	≤0.50	≤0.02	≤1.0
	Zn4Co1.5	≥56.0	1.5±0.2	4.0±0.3	≤0.005	≤0.01	≤0.05	≤0.05	≤0.50	≤0.02	≤1.0
加镉型	Cd3Co1	≥57.5	1.1±0.2	≤0.10	3.2±0.3	≤0.01	≤0.05	≤0.05	≤0.50	≤0.02	≤1.0
覆钴型	Zn4Co1.5 -Co3.5	≥53.0	1.5±0.2~ 3.5±0.2	3.9±0.3	≤0.005	≤0.01	≤0.05	≤0.05	≤0.50	≤0.02	≤2.0
	Cd3Co1 -Co3	≥54.5	1.1±0.2~ 3.0±0.2	≤0.10	3.1±0.3	≤0.01	≤0.05	≤0.05	≤0.50	≤0.02	≤2.0

注:除上述牌号外,产品中镍(Ni)、钴(Co)、锌(Zn)或镉(Cd)的含量可根据用户的特殊要求进行改变。

4.3 物理性能

产品的物理性能应符合表 2 的规定。

表 2

类别	牌号	形貌	晶型	松装密度/ (g/cm ³)	振实密度/ (g/cm ³)	粒度(D ₉₀)/ μm	比表面积/ (m ² /g)	(101)面半高宽 deg
加锌型	Zn3Co1	球形或类球形	β	≥1.60	≥2.10	6~15	6~15	≥0.85
	Zn3Co1.5	球形或类球形	β	≥1.60	≥2.10	6~15	6~15	≥0.85
	Zn4Co0.7	球形或类球形	β	≥1.60	≥2.10	6~15	6~15	≥0.85
	Zn4Co1.5	球形或类球形	β	≥1.60	≥2.10	6~15	6~15	≥0.85
加镉型	Cd3Co1	球形或类球形	β	≥1.60	≥2.10	8~20	8~25	≥0.85
覆钴型	Zn4Co1.5 -Co3.5	球形或类球形	β	≥1.50	≥2.00	9~14	5~15	≥0.85
	Cd3Co1 -Co3	球形或类球形	β	≥1.50	≥2.00	8~20	8~25	≥0.85

注:表中(101)面半高宽的测定由于测定仪器和数据处理软件等难以统一,各测量系统仍存在一定的误差,因此仅作为参考指标,由生产厂家提供实测数据。

4.4 电化学性能

4.4.1 比容量

在附录 B、附录 C 规定的电池制备和测试条件下,产品的比容量应符合表 3 的规定。

4.4.2 放电平台率

在附录 B、附录 C 规定的电池制备和测试条件下,产品的放电平台率应符合表 3 的规定。

表 3

类 别	牌 号	比容量/ (mAh/g)	放电平台率/ %
加锌型	Zn3Co1	≥245	≥65
	Zn3Co1.5	≥245	≥65
	Zn4Co0.7	≥240	≥65
	Zn4Co1.5	≥240	≥65
加镉型	Cd3Co1	≥225	≥65
覆钴型	Zn4Co1.5-Co3.5	≥225	≥65
	Cd3Co1-Co3	≥205	≥65

4.5 外观质量

产品外观应颜色均一,无结块。

5 试验方法

5.1 化学成分

5.1.1 产品化学成分的分析按附录 A 的规定进行。

5.1.2 产品水分含量的分析按 GB/T 6284 的规定进行。

5.2 物理性能

5.2.1 产品形貌采用光学显微镜目测。

5.2.2 产品晶型采用 X 射线粉末衍射仪检查。

5.2.3 产品松装密度的测定按 GB/T 1479 的规定进行。

5.2.4 产品振实密度的测定按 GB/T 5162 的规定进行。

5.2.5 产品粒度分布(D₅₀)的测定按 GB/T 19077.1 的规定进行。

5.2.6 产品比表面积的测定按 GB/T 13390 的规定进行。

5.2.7 产品(101)面半高宽(FWHM(101))采用 X 射线粉末衍射法测定。

5.3 电化学性能

产品比容量和放电平台率的测定按附录 B 和附录 C 的规定进行。

5.4 外观质量

在自然光下,用目视检查。

6 检验规则

6.1 检查和验收

6.1.1 产品应由供方质量检验监督部门进行检验,保证产品符合本标准(或订货合同)的规定,并填写产品质量证明书。

6.1.2 需方应对收到的产品按本标准进行检验,如检验结果与本标准(或订货合同)的规定不符时,应在收到产品之日起一个月内以书面形式向供方提出,由供需双方协商解决。如需仲裁,仲裁取样由供需

双方共同进行。

6.2 组批

产品应成批提交验收,每批重量为 1 000 kg~5 000 kg。

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

每批产品应进行逐批检验。

6.3.3 周期检验

周期检验在正常生产情况下,每个月应进行一次。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。

周期检验的样品应采用逐批检验合格的样品。

6.3.4 检验项目及类别

逐批检验和周期检验的项目见表 4。

表 4

检验项目	要求的章条号	试验方法的章条号	检验类别
化学成分	4.2	5.1	逐批检验
形貌	4.3	5.2.1	逐批检验
晶型	4.3	5.2.2	逐批检验
松装密度	4.3	5.2.3	逐批检验
振实密度	4.3	5.2.4	逐批检验
(101)面半高宽	4.3	5.2.7	逐批检验
粒度分布(D ₅₀)	4.3	5.2.5	周期检验
比表面积	4.3	5.2.6	周期检验
比容量	4.4.1	5.3	周期检验
放电平台率	4.4.2	5.3	周期检验
外观质量	4.5	5.4	逐批检验

6.4 取样方法

产品的取样方法按 GB/T 5314 中的规定进行。将采集的样品混匀后,按四分法缩分至不少于 200 g,分成二份,分别装入清洁干燥的专用样品袋,袋外标明产品名称、批号及取样日期。一份作为检验样品,另一份作为备查样品,保存期不低于 6 个月。覆钴型样品应采用真空密封热塑包装,保存期不低于 6 个月。

6.5 检验结果的判定

6.5.1 产品的化学成分、形貌、晶型、松装密度、振实密度、粒度分布、比表面积和(101)面半高宽的检验结果中如有一项不合格时,则判该批为不合格。

6.5.2 比容量和放电平台率的检验,按附录 B 和附录 C 的方法制作成试验电池后取 8~10 只进行试验,如果有 80%的试验电池两项性能都合格,按批判定合格。否则,按批判定不合格。

6.5.3 产品外观质量检验不合格时,判该批不合格。

7 标志、包装、运输、贮存

7.1 标志

经检验合格的每桶(箱)产品外包装上应有牢固清晰的标志,其上注明:

- a) 产品名称及牌号;
- b) 批号;
- c) 执行标准;
- d) 净含量;
- e) 生产日期;
- f) 生产厂名及厂址;
- g) GB 191 中规定的“防水”、“堆码方向”、“堆码层数”等标志。

7.2 包装

经检验合格的产品内包装采用塑料薄膜袋,厚度不小于 0.05 mm,每件产品净含量负偏差不得超过 0.5%。覆钴产品内包装应使用铝塑包装袋,采用密封包装,然后装入外包装纸箱中,每箱产品净含量负偏差不得超过 0.5%。

7.3 运输和贮存

7.3.1 产品在运输过程中,应防止雨淋、受潮和机械挤压,要轻装轻卸,切勿倒置。

7.3.2 产品应贮存于通风、干燥、阴凉、无腐蚀性物质侵蚀的室内。

7.3.3 在按本标准规定的包装和贮存条件下,产品自生产之日起,保质期为 12 个月。

7.4 质量证明书

每批产品附有质量证明书,其上注明:

- a) 供方名称、地址、电话、传真;
- b) 产品名称及牌号;
- c) 批号;
- d) 净含量及件数;
- e) 本标准编号;
- f) 分析检测结果和质量检验监督部门印记;
- g) 出厂日期。

7.5 订货合同内容

本标准所列材料的订货合同应包括下列内容:

- a) 产品名称;
- b) 牌号;
- c) 数量;
- d) 本标准编号;
- e) 其他。

附录 A
(规范性附录)

球形氢氧化镍化学成分分析方法

本标准所用试剂和水,在没有注明其他要求时,均指分析纯试剂和 GB/T 6682 规定的三级水。

试验中所用标准滴定溶液、杂质标准溶液、制剂及制品,在没有注明其他要求时,均按 GB/T 601、GB/T 602、GB/T 603 规定制备。

A.1 氢氧化镍中镍量的测定

A.1.1 范围

本方法测定范围:40%~60%。

A.1.2 方法提要

在氢氧化铵-氯化铵的微氨性溶液中,镍与丁二酮肟生成红色沉淀。将沉淀在 110℃ 烘干、称重。

A.1.3 试剂

A.1.3.1 硝酸溶液(1+1)。

A.1.3.2 盐酸溶液(1+1)。

A.1.3.3 酒石酸溶液(400 g/L)。

A.1.3.4 氯化铵溶液(250 g/L)。

A.1.3.5 乙醇溶液(1+4)。

A.1.3.6 氨水溶液(1+1)。

A.1.3.7 丁二酮肟乙醇溶液(10 g/L)。

A.1.4 分析步骤

A.1.4.1 称取试样 1.000 0 g 于 250 mL 烧杯中,加 10 mL 盐酸溶液(A.1.3.2),2 mL 硝酸溶液(A.1.3.1),加热至溶解完全,取下冷却,移入 100 mL 容量瓶中用水稀释至刻度,摇匀。

A.1.4.2 移取上述试液 10.00 mL 于 500 mL 三角杯中,加水 250 mL,加入 10 mL 氯化铵溶液(A.1.3.4),加入 10 mL 酒石酸溶液(A.1.3.3),加热煮沸,取下,用水洗涤表皿和杯壁,用氨水溶液(A.1.3.6)调节至 pH 值等于 5 左右,在不断搅拌下(溶液温度控制在 80℃ 左右),缓缓加入 50 mL 丁二酮肟乙醇溶液(A.1.3.7),滴入氨水溶液(A.1.3.6)至 pH 值为 8~9,使丁二酮肟镍沉淀完全,再过量 1 mL~2 mL,在 70℃~80℃ 处保温 30 min,将沉淀用已恒重的 G3 玻璃坩埚抽滤,用乙醇溶液(A.1.3.5)将沉淀全部移入玻璃坩埚内,并洗涤 3~4 次,将带沉淀的坩埚于 115℃±5℃ 烘箱内烘 2 h,置于干燥器中冷却,反复称重至恒重。

A.1.5 分析结果的计算

镍的质量分数按式(A.1)计算,数值以%表示:

$$w(\text{Ni}) = \frac{(m_1 - m_2) \times 0.2031}{m \times 10/100} \times 100 \quad \dots\dots\dots(\text{A.1})$$

式中:

m_1 ——玻璃坩埚与沉淀质量,单位为克(g);

m_2 ——玻璃坩埚质量,单位为克(g);

0.2031——丁二酮肟镍换算成镍的系数;

m ——试样质量,单位为克(g)。

A.1.6 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果的绝对差值不大于 0.50%。

A.2 氢氧化镍中钴量的测定

A.2.1 方法提要

在柠檬酸铵的氨性溶液中,用铁氰化钾将二价钴离子氧化成三价钴离子,过量的铁氰化钾溶液用硫酸钴标准溶液反滴定。

若试样中含有锰,须在磷酸介质中以高氯酸冒烟氧化二价锰为三价,以消除 3 mg 以下锰的干扰,本标准不作详述,钴量的测定可按 GB/T 223.20 的有关规定测定。

A.2.2 试剂

A.2.2.1 硝酸溶液(1+1)。

A.2.2.2 盐酸溶液(1+2)。

A.2.2.3 硫酸($\rho=1.84\text{ g/mL}$)。

A.2.2.4 铵混合溶液

称取硫酸铵 200 g、柠檬酸铵 120 g 溶于水中,加 1 000 mL 浓氨水,稀释至 2 000 mL 混匀。

A.2.2.5 铁氰化钾标准溶液

称取 9.90 g 铁氰化钾溶于水中,再移入 1 000 mL 的容量瓶中,稀释至刻度,混匀。

A.2.2.6 硫酸钴标准溶液

称取硫酸钴($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 8.40 g 溶于少量水中,再移入 2 000 mL 的容量瓶中稀释至刻度,混匀。

A.2.2.7 钴标准溶液(1.0 mg/mL)

称取 0.500 0 g 金属钴(99.99%)于 250 mL 烧杯中,加入硝酸溶液(A.2.2.1)10 mL,低温下溶解完全后,蒸至近干加入 5 mL 浓硫酸(A.2.2.3),加热冒白烟,取下冷却,加水 50 mL 煮沸,使盐类溶解,冷却后移入 500 mL 容量瓶中稀释至刻度,混匀。

A.2.3 仪器及设备

A.2.3.1 D-1 型钴电位滴定仪;

A.2.3.2 加热磁力搅拌器;

A.2.3.3 212 型甘汞电极;

A.2.3.4 213 型铂电极。

A.2.4 分析步骤

A.2.4.1 K 值的确定

准确加入 10.00 mL 铁氰化钾标准溶液(A.2.2.5)于 300 mL 烧杯中,加水 50 mL,加 70 mL 铵混合溶液(A.2.2.4),打开电位滴定仪与磁力搅拌器,立即用硫酸钴标准溶液(A.2.2.6)反滴定至电位指示为零,即指示红灯变亮即为终点。

按公式(A.2)计算 K 值:

$$K = \frac{10.00}{V} \quad \dots\dots\dots(\text{A.2})$$

式中:

K——硫酸钴标准溶液相当于铁氰化钾标准溶液的体积比;

V——滴定所消耗硫酸钴标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

10.00——加入铁氰化钾标准溶液的体积,单位为毫升(mL)。

A.2.4.2 铁氰化钾对钴标液换算值 T 的确定

吸取 10.00 mL 钴标准溶液(A.2.2.7)于 300 mL 烧杯中,加水 50 mL,加 70 mL 铵混合液(A.2.2.4),打开电位滴定仪与磁力搅拌器,立即用铁氰化钾标准溶液(A.2.2.5)滴至电位突跃(即红灯指示灯灭,表头上指针接近满刻度位置)以后,过量 2 mL。再用硫酸钴标准溶液(A.2.2.6)反滴定,至电位为零即

红色指示灯亮为终点。

注：当表头指针开始由满度向零电位移动时，用洗瓶将滴定管下端的硫酸钴标准溶液洗至烧杯内，此时指示灯亮，即为终点。

按公式(A.3)计算 T 值：

$$T = \frac{m}{V - V_1 K} \dots\dots\dots (A.3)$$

式中：

- T ——铁氰化钾对钴标液换算值，单位为毫克每毫升(mg/mL)；
- V ——滴定时加入铁氰化钾标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；
- V_1 ——滴定所消耗硫酸钴标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；
- K ——硫酸钴标准溶液相当于铁氰化钾标准溶液的体积比；
- m ——吸取钴标准溶液相当的钴量，单位为毫克(mg)。

A.2.4.3 试验溶液的制备

称取试样 0.100 0 g~0.500 0 g(称取量视试样含钴量而定，控制钴量在 4 mg~60 mg 之内)于 100 mL 烧杯中，先加水湿润，再加 5 mL 盐酸(A.2.2.2)加热溶解至清亮，冷却至室温。

A.2.4.4 测定

将试液装入 500 mL 烧杯中，加约 200 mL 水，加 70 mL 铵混合溶液(A.2.2.4)置于加热磁力搅拌器上，插入电极，以铁氰化钾标准溶液(A.2.2.5)滴定至钴电位测定仪红色指示灯灭(快接近满度位置)，过量 5 mL。再用硫酸钴标准溶液(A.2.2.6)反滴定至红色指示灯亮即为终点。

- 注 1：反滴定过程中电位突跃很大，当指针向零位移动时，应缓慢加入。
- 注 2：滴定时溶液的温度以 10℃~25℃为宜。
- 注 3：被测定溶液的放置时间不得超过 2 h。

A.2.5 分析结果的计算

钴的质量分数按式(A.4)计算，数值以%表示：

$$w(\text{Co}) = \frac{(V - V_1 K) \times T}{m \times 1\,000} \times 100 \dots\dots\dots (A.4)$$

式中：

- V ——滴定时加入铁氰化钾标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；
- V_1 ——滴定所消耗硫酸钴标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；
- K ——硫酸钴标准溶液相当于铁氰化钾标准溶液的体积比；
- T ——铁氰化钾对钴标液换算值，单位为毫克每毫升(mg/mL)；
- m ——称样量，单位为克(g)。

A.2.6 允许差

含钴量在 1.00%~3.00% 之间时，允许误差为 0.04%。在平行分析二份或二份以上试样时，所得分析数据的极限差值不超过允许差二倍者(即±0.04%以内)，均应认为有效，求其平均值。

A.3 氢氧化镍中锌、镉、铜、铁、锰、铅、钙和镁量的测定

A.3.1 方法提要

试样用盐酸溶解。稀释后的试液于原子吸收分光光度计波长 213.9 nm(锌)、228.8 nm(镉)、324.8 nm(铜)、248.3 nm(铁)、279.5 nm(锰)、283.3 nm(铅)、422.7 nm(钙)、285.2 nm(镁) nm 处，分别测定各吸光值。

A.3.2 试剂

- A.3.2.1 盐酸($\rho=1.19$ g/mL)。
- A.3.2.2 盐酸溶液(1+1)。

A.3.2.3 硝酸($\rho=1.42\text{ g/mL}$)。

A.3.2.4 硝酸溶液(1+1)。

A.3.2.5 镧盐溶液

称取 22.00 g 氯化镧(LaCl_3 、含 La $\geq 45\%$)溶于水中稀释至 500 mL 摇匀,此溶液 1 mL 含镧 20 mg。

A.3.2.6 镍基溶液

称取纯镍(99.99%)1.000 0 g 于 500 mL 的三角烧瓶中,用 10 mL 王水溶解完全后,移入到 500 mL 容量瓶中,稀释至刻度摇匀,此溶液 1 mL 含镍 20 mg。

A.3.2.7 锌溶液

A.3.2.7.1 锌标准贮存溶液

称取 0.250 0 g 纯锌(99.99%以上)置于 300 mL 烧杯中,加入 20 mL 盐酸(A.3.2.2),盖上表皿,置于电热板上低温加热到完全溶解,微沸,取下,用水洗涤杯壁及表皿,冷却到室温,移入 250 mL 容量瓶中,以水稀释到刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 锌。

A.3.2.7.2 锌标准溶液

移取 10.00 mL 锌标准贮存溶液(A.3.2.7.1)于 100 mL 的容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,则此标准溶液 1 mL 含 0.1 mg 锌。

A.3.2.8 镉溶液

A.3.2.8.1 镉标准贮存溶液

称取 0.250 0 g 纯镉(99.99%以上)置于 300 mL 烧杯中,加入少量水和 10 mL 盐酸(A.3.2.1),盖上表皿,置于电热板上低温加热到完全溶解,微沸,取下,用水洗涤杯壁及表皿,冷却到室温,移入 250 mL 容量瓶中,以水稀释到刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 镉。

A.3.2.8.2 镉标准溶液

移取 10.00 mL 镉标准贮存溶液(A.3.2.8.1)于 100 mL 的容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,则此标准溶液 1 mL 含 0.1 mg 镉。

A.3.2.9 铜溶液

A.3.2.9.1 铜标准贮存溶液

称取铜粉(99.99%以上)1.000 0 g 于 300 mL 烧杯中,加少量水,滴加 10 mL 硝酸(A.3.2.3),使其完全溶解加热煮沸赶尽硝酸根,用水洗涤杯壁,冷却至室温,移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,摇匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 铜。

A.3.2.9.2 铜标准溶液

移取 25.00 mL 铜标准贮存溶液(A.3.2.9.1)于 100 mL 的容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,则此标准溶液 1 mL 含 0.25 mg 铜。

A.3.2.10 铁标准溶液

称取 1.000 0 g 纯铁(99.9%以上)于 300 mL 烧杯中,加入少量水和 30 mL 盐酸(A.3.2.1),盖上表皿,置于电热板上低温加热到完全溶解,加入 5 mL 硝酸(A.3.2.3),微沸,取下,用水洗涤杯壁及表皿,冷却到室温,移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,摇匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 铁。

A.3.2.11 锰标准溶液

称取 1.000 0 g 金属锰(99.9%以上)于 300 mL 烧杯中,加入 20 mL 硝酸溶液(A.3.2.4),然后用 1% 盐酸稀释至 1 000 mL,摇匀,此标准溶液 1 mL 含 1.0 mg 锰。

A.3.2.12 铅标准溶液

称取 0.161 5 g 硝酸铅(优级, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$,分子量为 331.21)于 50 mL 烧杯中,加少量水和 1 mL 硝酸(A.3.2.3)完全溶解后,用水洗涤杯壁,移入 100 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,摇匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 铅。

A.3.2.13 钙标准溶液

称取 0.249 7 g 预先在 105℃~110℃ 烘干 1 h 后冷却基准 CaCO_3 于 300 mL 烧杯中,加水 40 mL,然后滴加 5 mL 盐酸(A.3.2.2)至完全溶解,再加 2 mL 盐酸(A.3.2.2)煮沸,除去 CO_2 ,用水洗涤杯壁,冷却到室温,移入 100 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,摇匀。则溶液 1 mL 含 1.0 mg 钙。

A.3.2.14 镁标准溶液

A.3.2.14.1 镁标准贮存溶液

称取 0.414 5 g 氧化镁粉末(99.9%~100%)于 300 mL 烧杯中,加入 10 mL 盐酸(A.3.2.2),低温加热使其完全溶解,用水洗涤杯壁,冷却到室温,移入 250 mL 容量瓶中,稀释到刻度,摇匀,则溶液 1 mL 含 1.0 mg 镁。

A.3.2.14.2 镁标准溶液

移取 10.00 mL 镁标准贮存溶液(A.3.2.14.1)于 100 mL 容量瓶中,用水稀释到刻度,摇匀,则此溶液 1 mL 含 0.1 mg 镁。

A.3.3 仪器

A.3.3.1 原子吸收分光光度计:配有锌、镉、铜、铁、锰、铅、钙、镁各元素的空心阴极灯。

A.3.3.2 原子吸收分光光度计的工作条件见表 A.1。

表 A.1 原子吸收光谱仪测定各元素的工作条件

元 素	波长/nm	狭缝/nm	火 焰	燃烧高度/mm
Ni	232.0	0.2	贫焰	5
Co	240.7	0.2	贫焰	5
Zn	213.9	0.7	富焰	5
Cd	228.8	0.7	贫焰	5
Fe	248.3	0.2	化学计量	5
Cu	324.8	0.7	贫焰	5
Mn	279.5	0.2	化学计量	5
Pb	283.3	0.7	贫焰	5
Ca	422.7	0.7	化学计量	8
Mg	285.2	0.7	化学计量	5

A.3.4 分析步骤

A.3.4.1 测定

A.3.4.1.1 称取 0.100 0 g 试样于 100 mL 烧杯中,先加水湿润,再加 5 mL 盐酸(A.3.2.1),盖上表皿,置于电热板上低温加热,使试样完全溶解,取下,用水洗涤杯壁及表皿,冷却至室温,移入 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 盐酸溶液(A.3.2.2),以水稀释至刻度,摇匀。根据锌、镉、铜、铁、锰、铅、钙、镁含量,需分取部分试液稀释至一定体积。

A.3.4.1.2 在原子吸收分光光度计上分别于波长 213.9 nm(锌)、228.8 nm(镉)、248.3 nm(铁)、324.8 nm(铜)、279.5 nm(锰)、283.3 nm(铅)、422.7 nm(钙)、285.2 nm(镁)处,使用空气-乙炔火焰,以水调零测定各溶液的吸光值。

A.3.4.1.3 从工作曲线上查出相应的锌、镉、铁、铜、锰、铅、钙、镁量。

A.3.4.2 工作曲线绘制

A.3.4.2.1 移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL 锌标准溶液(A.3.2.7.2)分别置于一组 500 mL 容量瓶中,各加入 10 mL 盐酸溶液(A.3.2.2),以水稀释到刻度,摇匀。以下按 A.3.4.1.2 进行。以锌浓度为横坐标,吸光度(减去零浓度溶液的吸光度)为纵坐标,绘制锌的工作曲线。

A.3.4.2.2 移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL 镉标准溶液(A.3.2.8.2)分别置于一组 250 mL 容量瓶中,各加入 5 mL 盐酸溶液(A.3.2.2),以水稀释到刻度,摇匀。以下同 A.3.4.1.2 进行,绘制镉的工作曲线。

A.3.4.2.3 移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL 铜标准溶液(A.3.2.9.2)及铁标准溶液(A.3.2.10)分别置于二组 500 mL 容量瓶中,各加入 10 mL 盐酸溶液(A.3.2.2),以水稀释到刻度,摇匀。以下按 3.4.1.2 进行,并分别绘制铜及铁的工作曲线。

A.3.4.2.4 移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL 锰标准溶液(A.3.2.11)及铅标准溶液(A.3.2.12)分别置于二组 500 mL 容量瓶中,各加入 10 mL 盐酸溶液(A.3.2.2),以水稀释到刻度,摇匀。以下按 A.3.4.1.2 进行,并分别绘制锰及铅的工作曲线。

A.3.4.2.5 移取 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL 钙标准溶液(A.3.2.13)及镁标准溶液(A.3.2.14.2)分别置于二组 500 mL 容量瓶中,各加入 10 mL 硝酸溶液(A.3.2.4)、5 mL 镧盐溶液(A.3.2.5)和 25 mL 镍基溶液(A.3.2.6),以水稀释到刻度,摇匀。以下按 A.3.4.1.2 进行,并分别绘制钙及镁的工作曲线。

A.3.5 分析结果的计算

被测元素的质量分数按式(A.5)计算,数值以%表示:

$$w(x) = \frac{c \times V}{m \times 10^6} \times 100 \dots\dots\dots (A.5)$$

式中:

c——自工作曲线上查得的试样溶液的元素浓度,单位为微克每毫升(μg/mL);

V——被测溶液体积,单位为毫升(mL);

m——分取试样量,单位为克(g)。

A.4 氢氧化镍中硫酸根含量的测定

A.4.1 方法提要

在盐酸介质中,硫酸根与氯化钡生成硫酸钡沉淀,用已恒重的 G3 型砂芯漏斗过滤,洗涤,烘干,称重而计算出硫酸根含量。

A.4.2 试剂

A.4.2.1 盐酸(ρ=1.19 g/mL)。

A.4.2.2 BaCl₂ 溶液(100 g/L)。

A.4.2.3 AgNO₃ 溶液(10 g/L)。

A.4.3 仪器

A.4.3.1 电热鼓风干燥箱。

A.4.3.2 G3 型砂芯漏斗。

A.4.4 分析步骤

A.4.4.1 称取试样 10.000 0 g 于 500 mL 烧杯中,加 50 mL 水及 25 mL 盐酸(A.4.2.1),加热溶解完后补水至 350 mL~400 mL,继续加热煮沸,在不断搅拌下,加入 20 mL BaCl₂ 溶液(A.4.2.2),继续煮沸约 5 min,取下冷却放置过夜。

A.4.4.2 将此溶液(A.4.4.1)倾去部分上层清液,余下溶液用已洗净恒重的砂芯漏斗(A.4.3.2)过滤,用热水洗涤至 AgNO₃ 溶液(A.4.2.3)检验无氯根为止,放入电热鼓风干燥箱(A.4.3.1)中 120℃ 烘 6 h 左右,取出冷却至常温,称重。

A.4.5 分析结果的表述

SO₄²⁻ 的质量分数按式(A.6)计算,数值以%表示:

$$w(SO_4^{2-}) = \frac{96(m_1 - m_2)}{233.33m} \times 100 \dots\dots\dots (A.6)$$

式中：

m_1 ——沉淀及砂芯漏斗重，单位为克(g)；

m_2 ——砂芯漏斗重，单位为克(g)；

m ——样品重量，单位为克(g)。

A.5 氢氧化镍中氯根的测定

A.5.1 方法提要(标准加入法)

在稀硝酸溶液中，加硝酸银与氯化物形成氯化银混浊，在 440 nm 波长下，用分光光度计测量其吸光度。

A.5.2 试剂

A.5.2.1 硝酸溶液(1+1)。

A.5.2.2 硝酸银溶液(100 g/L)。

A.5.2.3 氯标准溶液(0.1 mg/mL)：称取 0.164 9 g 优级纯氯化钠于 500 mL 烧杯中，加 50 mL 水，加热溶解，冷却后移入 1 000 mL 容量瓶中，定容。此溶液 1 mL 含 1 mg 氯。

A.5.3 仪器

分光光度计

A.5.4 分析步骤

A.5.4.1 准确称取 1.500 0 g 试样，置于 100 mL 烧杯中，加入 6 mL 硝酸溶液(A.5.2.1)，加热使其完全溶解，冷却后移至 100 mL 容量瓶中，稀释定容。分别移取 15 mL 上述溶液于 25 mL 容量瓶中，分别加入 2 mL 硝酸溶液(A.5.2.1)和 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL 氯标准溶液(A.5.2.3)，再各加硝酸银溶液(A.5.2.2)0.10 mL，加水定容。

空白溶液：同上，不加氯标准溶液(A.5.2.3)。

A.5.4.2 于分光光度计 440 nm 波长下测量上述溶液的吸光度，以加入氯标准溶液的浓度为横坐标、相应的吸光值为纵坐标绘制曲线。

A.5.5 分析结果的表述

Cl^- 的质量分数按式(A.7)计算，数值以%表示：

$$w(\text{Cl}^-) = \frac{c \times V_2 \times 10^{-3} \times V_0}{m \times V_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots (\text{A.7})$$

式中：

c ——曲线与横坐标相交点读数，单位为毫克每毫升(mg/mL)；

V_0 ——试液总体积，单位为毫升(mL)；

V_1 ——分取试液体积，单位为毫升(mL)；

V_2 ——测试液体积，单位为毫升(mL)；

m ——试样质量，单位为克(g)。

A.6 氢氧化镍中硝酸根的测定

A.6.1 方法提要

在硫酸和氯化钠存在下，硝酸根与酸性靛兰形成络合物，于分光光度计波长 410 nm 处测量其吸光度。

A.6.2 试剂

A.6.2.1 硫酸($\rho=1.84$ g/mL)。

A.6.2.2 氯化钠溶液(100 g/L)。

A.6.2.3 酸性靛兰溶液(0.001 mol/L)。

A.6.2.4 盐酸溶液(1+1)。

A.6.2.5 硝酸根标准液:准确称取 0.163 1 g KNO_3 定容于 1 000 mL 容量瓶中,摇匀,称为 B 液,再取 10 mL B 液稀释于 100 mL 水中,此溶液 1 mL 含硝酸根 0.01 mg。

A.6.3 仪器

分光光度计。

A.6.4 分析步骤

A.6.4.1 准确称量 1.000 0 g 试样于 250 mL 三角瓶中,用少量纯水润湿,加入 5 mL 盐酸(A.6.2.4),加热使氢氧化镍完全溶解,冷却,移入 100 mL 容量瓶中,用纯水定容,摇匀,备用,此液为待测液。

A.6.4.2 工作曲线的绘制

A.6.4.2.1 分别移取 3.00 mL、2.00 mL、1.00 mL、0.50 mL、0.30 mL、0.10 mL 硝酸根标准液于 6 个比色管中,各加 7.0 mL、8.0 mL、9.0 mL、9.5 mL、9.7 mL、9.9 mL 水使其体积相等,再分别加入 1 mL 氯化钠溶液(A.6.2.2)、1 mL 酸性靛兰溶液(A.6.2.3),在摇动下 10 s~15 s 内各加 10 mL 硫酸(A.6.2.1)于比色管中(不能稀释),放置 10 min。备用。

A.6.4.2.2 移取 10 mL 纯水,加 1 mL 氯化钠溶液(A.6.2.2),在摇动下 10 s~15 s 内加 10 mL 硫酸(A.6.2.1)于比色管中(不能稀释),放置 10 min。作为工作曲线调零液。

A.6.4.2.3 以工作曲线调零液作为比较液,用 3 cm 比色皿,在波长 410 nm 处测量各标准液的吸光度。然后以吸光度为纵坐标,以硝酸离子浓度为横坐标,绘制工作曲线。

A.6.4.3 测定待测液吸光度

A.6.4.3.1 移取 5.00 mL 待测液于 25 mL 比色管中,加入 5 mL 纯水,加 1 mL 氯化钠溶液(A.6.2.2),摇匀,加 1 mL 酸性靛兰(A.6.2.3),在摇动下 10 s~15 s 内加 10 mL 硫酸(A.6.2.1)于比色管中(不能稀释),放置 10 min,与标准溶液作比色用。此步并列三个。

A.6.4.3.2 移取待测液 5 mL 于比色管中,加入 6 mL 纯水,加 1 mL 氯化钠溶液(A.6.2.2),摇匀,摇动下 10 s~15 s 内加 10 mL 硫酸(A.6.2.1)于比色管中(不能稀释),放置 10 min。作为样品调零液。

A.6.4.3.3 以样品调零液作为比较液,在波长 410 nm 处测待测液的吸光度。取三个样品的平均值。

A.6.5 分析结果的表述

NO_3^- 的质量分数按式(A.8)计算,数值以%表示:

$$w(\text{NO}_3^-) = \frac{V_0 \times m_1}{1\,000 V_1 \times m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (\text{A.8})$$

式中:

V_0 ——待测溶液总体积,单位为毫升(mL);

V_1 ——分取待测溶液体积,单位为毫升(mL);

m_1 ——自工作曲线上查得的试样溶液的 NO_3^- 量,单位为毫克(mg);

m ——实际称取试样量,单位为克(g)。

附录 B
(规范性附录)

加锌型球形氢氧化镍比容量及放电平台率测试方法

B.1 范围

本附录适用于镍系列可充电电池用加锌型(含加锌覆钴型)球形氢氧化镍产品。

B.2 方法提要

根据镍氢电池负极过量、容量由正极活性材料决定的特点,将产品氢氧化镍制成 AA 型镍氢电池,采用电池性能检测装置测试电化学性能。

B.3 试剂和原料

B.3.1 泡沫镍

B.3.1.1 正极用:面密度 $430\text{ g/m}^2 \pm 25\text{ g/m}^2$,厚度 $1.6\text{ mm} \pm 0.1\text{ mm}$,孔数 100 PPI~110 PPI。

B.3.1.2 负极用:面密度 $320\text{ g/m}^2 \pm 25\text{ g/m}^2$,厚度 $1.6\text{ mm} \pm 0.1\text{ mm}$,孔数 100 PPI~110 PPI。

B.3.2 氧化亚钴(级别:电池级)。

B.3.3 CMC(羧甲基纤维素)水溶液(浓度:1%)。

B.3.4 PTFE(聚四氟乙烯)溶液(浓度:60%和 48%)。

B.3.5 贮氢合金粉(级别:电池级)。

B.3.6 镍粉(级别:电池级)。

B.3.7 隔膜。

B.3.8 电解液($6.8\text{ mol/L KOH} + 15\text{ g/L LiOH}$)。

B.3.9 电池配件。

B.3.9.1 钢壳: $\phi_{\text{外}} = 13.9\text{ mm}$, $\phi_{\text{内}} = 13.5\text{ mm}$, $h = 49.0\text{ mm} \pm 0.05\text{ mm}$ 。

B.3.9.2 配套密封圈和防爆盖等。

B.4 试验电池的制备

B.4.1 电池型号:AA 型镍氢可充电电池。

B.4.1.1 标称容量:1 300 mAh。

B.4.1.2 测试正样数量:8~10 只。

B.4.2 正极片基本要求。

B.4.2.1 浆料质量配比:氢氧化镍:氧化亚钴:PTFE(60%):CMC 水溶液(1%)=93:7:3.5:22。

注:加锌覆钴型产品的浆料配比为 98.5:1.5:3.5:22。

B.4.2.2 烘干温度及时间: $120^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ 下烘干约 25 min。

B.4.2.3 极片尺寸(成形后): $(40.5\text{ mm} \pm 0.5\text{ mm}) \times (82.0\text{ mm} \pm 0.5\text{ mm}) \times (0.65\text{ mm} \pm 0.01\text{ mm})$ 。

B.4.2.4 极耳尺寸: $20\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 0.12\text{ mm}$ 。

B.4.2.5 干粉重量: $5.8\text{ g/片} \pm 0.1\text{ g/片}$ 。

B.4.3 负极片基本要求

B.4.3.1 湿粉配比:贮氢合金粉:PTFE 溶液(48%)=100:5。

B.4.3.2 正负极干粉质量比:1:1.3。

B.4.3.3 烘干温度及时间: $48^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ 下烘干约 5 min。