



中华人民共和国有色金属行业标准

YS/T 1509. 1—2021

硅碳复合负极材料化学分析方法 第 1 部分：硅含量的测定 重量法和分光光度法

Methods for chemical analysis of silicon-carbon composite anode materials—Part 1: Determination of silicon content—
Gravimetric method and spectrophotometric method

2021-12-02 发布

2022-04-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 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 YS/T 1509—2021《硅碳复合负极材料化学分析方法》的第1部分。YS/T 1509—2021《硅碳复合负极材料化学分析方法》已经发布了以下部分：

- 第1部分：硅含量的测定 重量法和分光光度法；
- 第2部分：碳含量的测定 高频加热红外吸收法；
- 第3部分：铁、镍、钴、钙、铅、铝、镉含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法。

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)、全国半导体设备和材料标准化技术委员会材料分技术委员会(SAC/TC 203/SC 2)提出并归口。

本文件起草单位：国合通用测试评价认证股份公司、国标(北京)检验认证有限公司、有色金属技术经济研究院有限责任公司、中铝材料应用研究院有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、北矿检测技术有限公司、有研工程技术研究院有限公司、酒钢(集团)有限责任公司、广东奥天美数字科技有限公司。

本文件主要起草人：李甜、田新、张力久、孙海峰、李素青、张金娥、陈映纯、苏玉龙、董学光、黄葡英、唐清、郝俊、蒋文全、王林虎、刘绪方。

引 言

在硅碳复合负极材料体系中,硅颗粒作为活性物质,提供储锂容量;碳既能缓冲充放电过程中硅负极的体积变化,又能改善硅的导电性,避免硅颗粒在充放电循环中发生团聚现象。硅碳复合负极材料综合了二者的优点,表现出比容量高、导电性能好、循环寿命长等优点,突破了石墨作为负极的固有局限性,成为一种潜力巨大的新一代锂离子电池负极材料。随着硅碳复合负极材料在电池行业应用越来越广泛,需求量也在扩大。现阶段,国内外尚无硅碳复合负极材料的检验标准,YS/T 1509—2021 旨在通过实验研究建立一套完整且切实可行的硅碳复合负极材料分析方法标准。

《硅碳复合负极材料化学分析方法》由 3 个部分组成,具体如下:

- 第 1 部分:硅含量的测定 重量法和分光光度法。
- 第 2 部分:碳含量的测定 高频加热红外吸收法。
- 第 3 部分:铁、镍、钴、钙、铅、铝、镉含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法。

其中,本文件采用重量法和分光光度法测定硅碳复合负极材料中硅的含量,测定范围为 1.00%~30.00%。本文件填补了我国硅碳复合负极材料检测方法标准的空白,完善了硅碳复合负极材料的产业链,有利于市场公平交易环境的形成,对于研究产品的理化性能、把控产品质量等具有十分重要的意义。在一定程度上能够加强产品质量基础,为质量升级提供技术支撑,具有较大的社会效益。

硅碳复合负极材料化学分析方法

第1部分:硅含量的测定

重量法和分光光度法

1 范围

本文件规定了重量法和分光光度法测定硅碳复合负极材料中硅含量的方法。

本文件适用于硅碳复合负极材料中硅含量的测定。高氯酸脱水重量法测定范围(质量分数)为10.00%~30.00%,钼蓝分光光度法测定范围(质量分数)为1.00%~10.00%。

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 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备

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

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 方法一 重量法

4.1 原理

试料在马弗炉中900℃高温下灼烧将碳除尽,用碱熔融,熔融物以酸溶解并用高氯酸使硅转化为不溶性硅酸。过滤洗涤后将沉淀物灼烧至恒重,加入氢氟酸使硅呈四氟化硅挥发除去,再灼烧至恒重,并根据氢氟酸处理前后质量之差,计算硅的含量,并用电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定滤液中残余的硅,以沉淀出的硅和滤液中残留硅的质量分数之和,计算样品中硅的含量。

4.2 试剂

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和符合GB/T 6682规定的二级水。

4.2.1 氢氧化钠,优级纯。

4.2.2 氢氟酸($\rho=1.14\text{ g/mL}$)。

4.2.3 硫酸($\rho=1.86\text{ g/mL}$)。

4.2.4 高氯酸($\rho=1.67\text{ g/mL}$)。

4.2.5 盐酸(1+1)。

4.2.6 硅标准贮存溶液:采用国内外可以量值溯源的有证标准样品或按照 GB/T 602 配制的标准溶液,其质量浓度为 1000 $\mu\text{g/mL}$ 。

4.2.7 硅标准溶液:移取 10.00 mL 硅标准贮存溶液于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度混匀。此溶液 1 mL 含 100 μg 硅。

4.3 仪器设备

4.3.1 电感耦合等离子体原子发射光谱仪。

4.3.2 电子天平:分度值 0.0001 g。

4.3.3 电热板:工作温度不小于 350 $^{\circ}\text{C}$ 。

4.3.4 马弗炉:工作温度不小于 1000 $^{\circ}\text{C}$ 。

4.3.5 镍坩埚:30 mL。

4.3.6 铂坩埚:30 mL。

4.4 样品

样品在 105 $^{\circ}\text{C}$ ~110 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘干 2 h,于干燥器中放置至室温。

4.5 试验步骤

4.5.1 试料

称取 0.20 g 样品(4.4),精确至 0.0001 g。

4.5.2 测定次数

平行做两份试验,取其平均值。

4.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

4.5.4 测定

4.5.4.1 将试料置于镍坩埚中,于 900 $^{\circ}\text{C}$ 马弗炉中灼烧至无黑色物质(约 1.0 h),取出冷却至室温后加入 2.0 g 氢氧化钠(4.2.1),混匀,于 700 $^{\circ}\text{C}$ 马弗炉中熔融 15 min 至试料溶解完全。

4.5.4.2 将镍坩埚取出,冷却约 15 min 后,置于 400 mL 聚四氟乙烯烧杯中,加入约 200 mL 水加热至熔块溶解完全后取下,将镍坩埚洗净取出,盖上表面皿,稍移开表面皿,缓慢加入 50 mL 盐酸(4.2.5)和 30 mL 高氯酸(4.2.4),转移至 400 mL 玻璃烧杯中,盖上表面皿,于 220 $^{\circ}\text{C}$ 左右电热板上加热蒸发至高氯酸浓白烟沿烧杯内壁产生回流,再继续加热约 15 min。

4.5.4.3 取下烧杯,冷却约 10 min 后,加入 20 mL 盐酸(4.2.5)和 100 mL 水,于电热板上加热搅拌溶解盐类,取下,过滤,滤液收集于 500 mL 容量瓶中,用水洗沉淀至滤液不少于 400 mL,用水定容摇匀后待测。保留滤纸和沉淀。

4.5.4.4 将沉淀连同滤纸置于铂坩埚中,在电热板上灼烧至烟冒尽后放入 900 $^{\circ}\text{C}$ 马弗炉中灼烧 1 h,取出置于干燥器内冷却至室温,称量。反复灼烧并称量至恒重。

4.5.4.5 向铂坩埚中滴加少量水润湿,加入 5 mL 氢氟酸(4.2.2),滴加 4 滴~5 滴硫酸(4.2.3),于 350 $^{\circ}\text{C}$ 电热板上加热蒸发至硫酸烟冒尽。移入 900 $^{\circ}\text{C}$ 马弗炉中灼烧 1 h,取出置于干燥器内冷却至室温,称量。反复灼烧并称量至恒重。

4.5.4.6 移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 硅标准溶液(4.2.7),于一系列

我们是谁？
我们是广州仪云科技有限公司，为材料行业客户提供**碳硫分析仪**、**氧氮氢分析仪**、以及**标准物质**、**耗材**等**整体实验室解决方案**，专业，专注，是材料企业实验室运营的最佳合作伙伴。

电 话(微信同号)：
18502066696 / 18602072636 / 15622269286



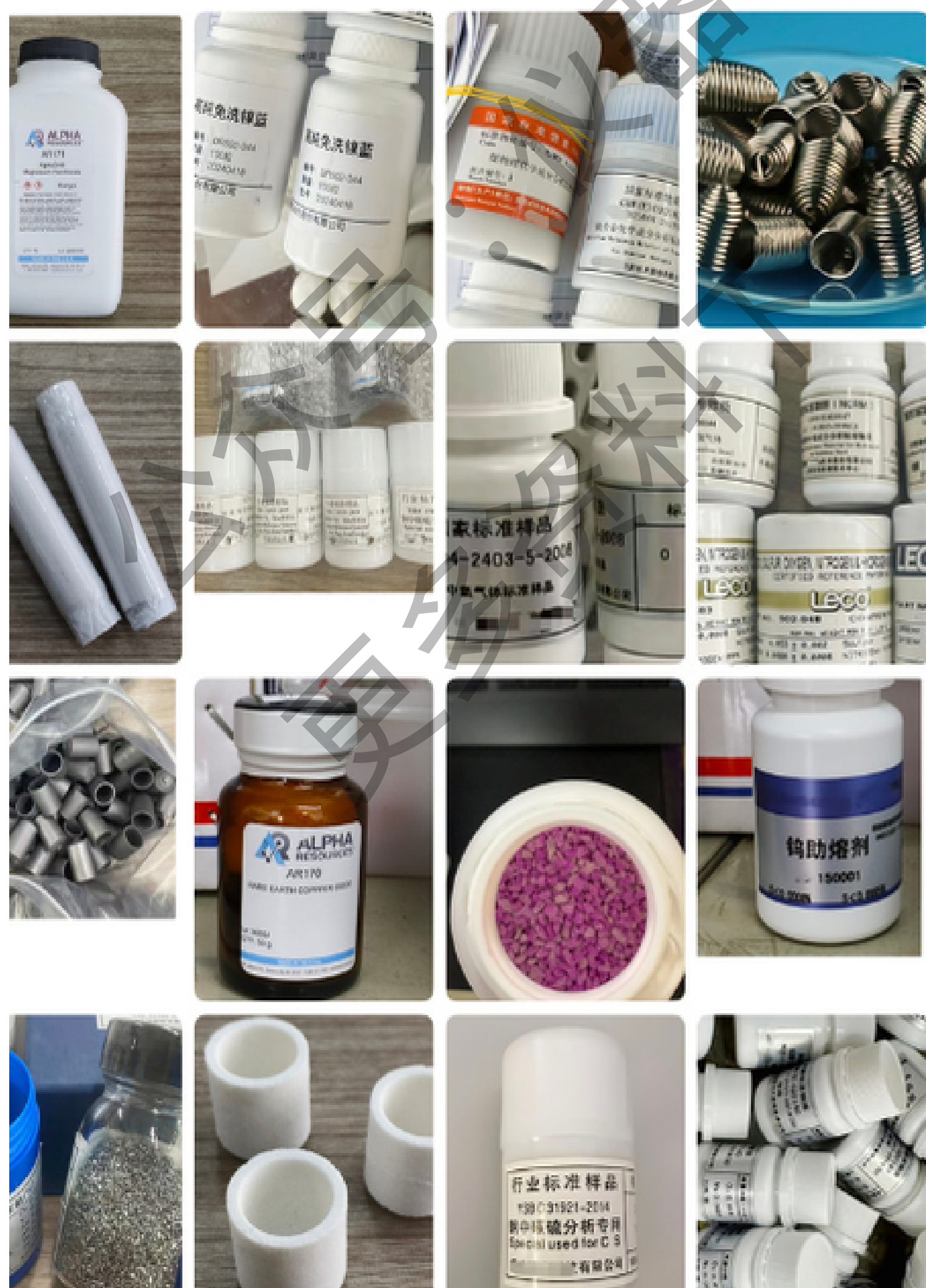
氧氮氢分析仪系列

仪器适用范围：黑色金属、有色金属、合金、超导材料、半导体材料、稀土材料、陶瓷材料、耐火材料、电池材料等金属非金属固体材料中的氧氮氢含量的测定。



高频红外碳硫分析仪系列

仪器适用范围：黑色金属、有色金属、合金、稀土金属、矿石、耐火材料、陶瓷材料、电池材料等金属非金属固体材料中的碳硫含量测定。



提供齐全的标样耗材：

石墨坩埚 陶瓷坩埚
稀土氧化铜 钨助熔剂
无水高氯酸镁 铁助熔剂
二氧化碳吸收剂
镍箔、镍囊、镍蓝等
各种碳硫分析仪和氧氮氢分析仪需要用到的标样耗材

100 mL 塑料容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

4.5.4.7 将系列标准溶液(4.5.4.6)引入电感耦合等离子体原子发射光谱仪中,选择合适的仪器分析条件,在元素选定的波长(推荐波长 251.6 nm)处,测量系列标准溶液中硅元素的强度。当工作曲线的线性相关系数 ≥ 0.999 时,即可进行滤液(4.5.4.3)的测定。

4.6 试验数据处理

硅的含量以元素的质量分数 w_{Si} 计,按式(1)计算:

$$w_{\text{Si}} = \frac{[(m_1 - m_2) - (m_3 - m_4)] \times 0.4674 + cV \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \quad \text{.....(1)}$$

式中:

- m_1 —— 氢氟酸处理前铂坩埚和沉淀的质量,单位为克(g);
- m_2 —— 氢氟酸处理后铂坩埚和残渣的质量,单位为克(g);
- m_3 —— 氢氟酸处理前铂坩埚和随同试样的空白的质量,单位为克(g);
- m_4 —— 氢氟酸处理后铂坩埚和随同试样的空白的质量,单位为克(g);
- 0.4674 —— 二氧化硅换算成硅的换算因子;
- c —— 滤液中硅的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);
- V —— 滤液的体积,单位为毫升(mL);
- m —— 试料的质量,单位为克(g)。

计算结果保留到小数点后两位,根据 GB/T 8170 进行数值修约。

4.7 精密度

4.7.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值,在表 1 给出的平均值范围内,这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限(r),超过重复性限(r)的情况不超过 5%,重复性限(r)按照表 1 数据采用线性内插法或外延法求得。精密度试验原始数据见附录 A。

表 1 重复性限(方法一)

$w_{\text{Si}}/\%$	12.93	19.67	29.42
$r/\%$	0.09	0.12	0.15

4.7.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值,在以下给出的平均值范围内,这两个测试结果的绝对差值不超过再现性限(R),超过再现性限(R)的情况不超过 5%,再现性限(R)按表 2 数据采用线性内插法或外延法求得。精密度试验原始数据见附录 A。

表 2 再现性限(方法二)

$w_{\text{Si}}/\%$	12.93	19.67	29.42
$R/\%$	0.20	0.30	0.40

5 方法二 分光光度法

5.1 原理

试料在马弗炉中 900 °C 高温预处理,将试料中碳灼烧除尽,灼烧后的试料用氢氟酸-硝酸溶解完全,

以硼酸络合氟离子,在酸性介质中,使硅与钼酸铵生成硅钼黄杂多酸,用抗坏血酸将硅钼黄还原成硅钼蓝,于分光光度计波长 660 nm 处测量其吸光度。

5.2 试剂

除非另有说明,在分析中仅使用确认为优级纯的试剂和符合 GB/T 6682 规定的二级水。

- 5.2.1 硝酸($\rho=1.42\text{ g/mL}$)。
- 5.2.2 氢氟酸(1+2)。
- 5.2.3 硫酸(1+1)。
- 5.2.4 硼酸饱和溶液。
- 5.2.5 氢氧化钠溶液(300 g/L)。
- 5.2.6 钼酸铵溶液(100 g/L),贮存于塑料瓶中。
- 5.2.7 抗坏血酸溶液(50 g/L)。
- 5.2.8 硅标准贮存溶液:采用国内外可以量值溯源的有证标准样品或按照 GB/T 602 配制的标准溶液,其质量浓度为 1000 $\mu\text{g/mL}$ 。
- 5.2.9 硅标准溶液:移取 10.00 mL 硅标准贮存溶液于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 100 μg 硅。
- 5.2.10 2,4-二硝基酚溶液:称取 0.10 g 2,4-二硝基酚溶于 100 mL 水。

5.3 仪器设备

- 5.3.1 分光光度计:工作波长 660 nm。
- 5.3.2 电子天平:分度值 0.0001 g。
- 5.3.3 马弗炉:工作温度不小于 1000 $^{\circ}\text{C}$ 。
- 5.3.4 铂坩埚:30 mL。
- 5.3.5 塑料容量瓶:100 mL 和 250 mL。
- 5.3.6 移液管:5.00 mL 和 10.00 mL。

5.4 样品

样品在 105 $^{\circ}\text{C}$ ~110 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘干 2 h,于干燥器中放置至室温。

5.5 试验步骤

5.5.1 试料

按表 3 称取试料,精确至 0.0001 g。

表 3 称取试样量与分取试液体积

硅的质量分数 %	试样量 g	定容体积 mL	分取试液体积 mL
1.00~5.00	0.10	250	10.00
>5.00~10.00	0.10	250	5.00

5.5.2 测定次数

平行做两份试验,取其平均值。

5.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

5.5.4 测定

5.5.4.1 将试料置于铂坩埚中于 900 ℃ 马弗炉中灼烧至无黑色物质(约 1.0 h),吹入少量水,加入 10 mL 氢氟酸(5.2.5),滴加 6 滴~8 滴硝酸(5.2.1),在 70 ℃~80 ℃ 左右水浴中加热溶解至溶液清亮,加入 50 mL 硼酸饱和溶液(5.2.4),混匀,移入 250 mL 塑料容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。

5.5.4.2 按表 3 移取部分溶液于 100 mL 塑料容量瓶中,加入 3 滴 2,4-二硝基酚溶液(5.2.10),滴加氢氧化钠溶液(5.2.5)至溶液恰变成黄色,滴加硫酸(5.2.3)至溶液黄色消失,加入 0.5 mL 硫酸(5.2.3)。加水至体积约为 60 mL,加入 5 mL 钼酸铵溶液(5.2.6),混匀,放置 20 min,再加入 10 mL 硫酸(5.2.3),混匀,加入 3 mL 抗坏血酸溶液(5.2.7),用水稀释至刻度,混匀,放置 30 min。

5.5.4.3 将溶液移入 1 cm 比色皿中,以随同试料的空白溶液为参比,于分光光度计波长 660 nm 处测量其吸光度,从工作曲线中计算硅的质量。

5.5.5 工作曲线的绘制

5.5.5.1 移取 0 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL、2.50 mL 硅标准溶液(5.2.9),于一系列 100 mL 塑料容量瓶中,用水稀释至约 20 mL,按 5.5.4.2 步骤进行。

5.5.5.2 将溶液移入 1 cm 比色皿中,以硅质量为零的溶液为参比,于分光光度计波长 660 nm 处测量其吸光度,从相应的工作曲线中计算硅的质量。当工作曲线的线性相关系数 ≥ 0.999 时,即可进行测定。

5.6 试验数据处理

硅的含量以元素的质量分数 w_s 计,按式(2)计算:

$$w_s = \frac{m_1 \cdot V_0 \times 10^{-6}}{m_0 \cdot V_1} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

m_1 ——从工作曲线计算得到试液中硅的质量,单位为微克(μg);

V_0 ——试液总体积,单位为毫升(mL);

m_0 ——试料的质量,单位为克(g);

V_1 ——分取试液体积,单位为毫升(mL)。

计算结果表示到小数点后两位,根据 GB/T 8170 进行数值修约。

5.7 精密度

5.7.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值,在表 4 给出的平均值范围内,这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限(r),超过重复性限(r)的情况不超过 5%,重复性限(r)按照表 4 数据采用线性内插法或外延法求得。精密度试验原始数据见附录 A。

表 4 重复性限(方法二)

$w_s/\%$	1.49	4.03	4.74	9.02
$r/\%$	0.04	0.07	0.08	0.12

5.7.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值,在表 5 给出的平均值范围内,这两个测试结果的绝对差值不超过再现性限(R),超过再现性限(R)的情况不超过 5%,再现性限(R)按表 5 数据采用线性内插法或外延法求得。精密度试验原始数据见附录 A。

表 5 再现性限(方法二)

$w_{\text{S}}/\%$	1.49	4.03	4.74	9.02
$R/\%$	0.05	0.12	0.15	0.20

6 质量保证与控制

分析时,用标准样品或控制样品进行校核,或每年至少用标准样品或控制样品对分析方法校核一次。当过程失控时,应找出原因。纠正错误后,重新进行校核。

7 试验报告

试验报告应至少包含以下几个方面的内容:

- a) 试验对象;
- b) 本文件编号;
- c) 使用的方法;
- d) 分析结果及其表示;
- e) 与基本分析步骤的差异;
- f) 观察的异常现象;
- g) 试验日期。

附 录 A
(资料性)
精密度试验原始数据

精密度数据是在 2020 年由 5 家实验室对硅含量的 7 个不同水平样品进行共同试验确定的。每个实验室对每个水平的硅含量在重复性条件下独立测定 11 次。测定的原始数据见表 A.1。

表 A.1 精密度试验原始数据

元素	实验室	样 品						
		分光光度法				重量法		
Si	1	1.47	4.04	4.77	9.02	12.91	19.44	29.14
		1.51	3.99	4.72	9.05	12.79	19.67	29.69
		1.52	3.97	4.74	9.11	12.94	19.72	29.22
		1.48	4.02	4.72	8.99	13.02	19.51	29.29
		1.49	4.03	4.69	8.97	12.95	19.81	29.55
		1.49	4.03	4.73	9.01	12.86	19.59	29.61
		1.51	4.08	4.81	9.04	12.98	19.73	29.33
		1.50	4.05	4.68	8.97	13.04	19.78	29.47
		1.48	4.07	4.75	8.98	12.87	19.61	29.58
		1.49	3.98	4.81	9.03	13.04	19.84	29.35
		1.49	4.02	4.72	9.01	12.88	19.62	29.44
	2	1.51	4.04	4.72	9.03	12.87	19.57	29.46
		1.50	3.95	4.73	9.02	12.88	19.73	29.32
		1.49	3.97	4.64	8.98	12.82	19.74	29.5
		1.48	3.94	4.72	8.97	12.88	19.67	29.47
		1.51	4.03	4.69	9.06	12.99	19.46	29.39
		1.50	3.98	4.73	9.07	12.97	19.51	29.43
		1.49	4.03	4.81	9.01	12.87	19.47	29.53
		1.49	4.05	4.68	9.07	12.9	19.48	29.38
		1.50	4.07	4.75	9.06	12.87	19.56	29.42
		1.51	3.98	4.65	9.01	12.85	19.62	29.45
		1.50	3.98	4.69	8.99	12.7	19.55	29.39
	3	1.45	3.91	4.77	9.04	12.76	19.63	29.16
		1.47	3.95	4.62	9.05	12.88	19.45	29.38
		1.50	4.09	4.67	8.97	12.97	19.79	29.57
		1.48	4.08	4.79	8.94	12.92	19.56	29.28
		1.53	4.01	4.71	9.01	13.06	19.68	29.45
		1.49	4.05	4.74	9.03	12.85	19.48	29.51

表 A.1 精密度试验原始数据(续)

元素	实验室	样 品						
		分光光度法				重量法		
Si	3	1.48	3.96	4.65	9.02	12.98	19.65	29.41
		1.49	4.11	4.79	8.95	13.01	19.72	29.59
		1.47	4.06	4.71	9.08	12.94	19.63	29.28
		1.48	3.96	4.68	8.99	12.83	19.58	29.48
		1.47	3.94	4.69	9.01	12.87	19.77	29.24
	4	1.40	3.79	4.60	9.02	—	—	—
		1.35	4.05	4.68	8.78	—	—	—
		1.38	3.97	4.58	8.88	—	—	—
		1.45	4.09	4.45	8.98	—	—	—
		1.51	3.97	4.65	9.05	—	—	—
		1.38	3.86	4.66	8.94	—	—	—
		1.42	3.88	4.77	8.89	—	—	—
		1.40	3.79	4.43	8.75	—	—	—
		1.45	3.79	4.82	8.75	—	—	—
		1.30	3.82	4.85	8.80	—	—	—
		1.45	3.82	4.52	8.78	—	—	—
	5	1.47	4.05	4.69	8.99	12.76	19.51	29.45
		1.48	3.97	4.75	8.90	12.91	19.63	29.25
		1.51	4.02	4.69	8.96	12.92	19.67	29.38
		1.42	3.99	4.65	8.95	12.88	19.73	29.40
		1.49	3.98	4.70	9.40	12.97	19.58	29.52
		1.47	4.01	4.71	9.05	12.98	19.75	29.42
		1.48	4.06	4.71	9.03	12.94	19.72	29.28
		1.49	4.04	4.72	8.97	12.87	19.59	29.56
		1.50	3.97	4.73	8.94	12.84	19.65	29.54
		1.50	4.02	4.74	9.06	12.92	19.63	29.32
		1.51	3.97	4.67	8.98	13.06	19.59	29.36

公众号：仪器与检测云助理
更多资料下载、仪器产品 欢迎关注

中华人民共和国有色金属
行 业 标 准
硅碳复合负极材料化学分析方法
第 1 部分：硅含量的测定
重量法和分光光度法
YS/T 1509.1—2021

*

冶金工业出版社出版发行
北京市东城区嵩祝院北巷 39 号
邮政编码：100009
北京建宏印刷有限公司印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 23 千字
2022 年 3 月第一版 2022 年 3 月第一次印刷

*

统一书号：155024·3197 定价：60.00 元

155024·3197



9 715502 431979 >