

团 体 标 准

T/CNIA XXXXX—XXXX

钠离子电池用正极材料焦磷酸磷酸铁钠

Sodium iron phosphate pyrophosphate cathode material for Sodium ion
battery

(讨论稿)

20XX - XX - XX 发布

20XX - XX - XX 实施

中国有色金属工业协会
中国有色金属学会

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。

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。

本文件由中国有色金属工业协会提出。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）归口。

本文件起草单位：湖北万润新能源科技股份有限公司、武汉大学、广东邦普循环科技有限公司、北京当升材料股份有限公司、宁波容百新能源科技股份有限公司、西安泰金工业电化学技术有限公司、中伟新材料有限公司等。

本文件主要起草人：

钠离子电池用正极材料焦磷酸磷酸铁钠

1 范围

本文件规定了钠离子电池用正极材料焦磷酸磷酸铁钠的术语和定义、技术要求、试验方法、检验规则、包装、标志、运输、储存内容。

本文件适用于钠离子电池用正极材料焦磷酸磷酸铁钠。

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/T602	化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备
GB/ T 2828.1	计数抽样检验程序 第1部分：按接收质量限(AQL)检索的逐批检验抽样计划
GB/T 5314	粉末冶金用粉末 取样方法
GB/T 9724	化学试剂pH值测定通则
GB T 11133	石油产品、润滑油和添加剂中水含量的测定卡尔费休库仑滴定法
GB/T 19077.1	粒度分析 激光衍射法 第1部分_通则
GB/T 19587	气体吸附BET法测定固态物质比表面积
GB/T 20123	钢铁 总碳硫含量的测定 高频感应炉燃烧后红外吸收法(常规方法)
GB/ T 24533	锂离子电池石墨类负极材料
GB/T 30902	无机化工产品 杂质元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-OES）
GB/T 41704	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
JCPDS (89-0579)	焦磷酸磷酸铁钠X射线粉末衍射标准图谱
IEC 62321	电子电器产品中限用的六种物质（铅、镉、汞、六价铬、多溴联苯、多溴二苯醚）浓度的测定程序

3 术语和定义

焦磷酸磷酸铁钠正极材料 Sodium Ferric Phosphate pyrophosphate materials for Sodium ion battery

分子式， $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)/\text{C}$ 。具有原位碳包覆NASICON结构复合物正极材料，该材料属于正交晶系， $\text{Pn}21a$ 空间群，钠离子可以在3D通道内自由脱嵌，其理论比容量为129mAh/g。

4 技术要求

4.1 化学成分

产品的化学成分应符合表1的规定。

表1 化学成分 % (质量分数)

主元素含量	Na	14±3.0
	Fe	25±3.0
	P	19±3.0
	C	3±2.0
杂质元素含量	Ni	≤0.005
	Cr	≤0.005
	Cu	≤0.005
	Zn	≤0.01
	Ca	≤0.01
	K	≤0.01

4.2 水分含量

产品的水分含量应不大于0.2%。

4.3 外观质量

产品的外观应为灰黑色粉末，颜色均一，无硬结块。

4.4 压实密度

产品的压实密度应不小于1.8g/cm³。

4.5 粒度分布

产品的粒度D50应不大于25μm。

4.6 比表面积

产品的比表面积应不大于30.0 m²/g。

4.7 pH 值

产品的pH值应在9.0-11.0。

4.8 游离钠

产品的游离钠含量应不大于0.1%。

4.9 磁性物质

产品的磁性物质应不大于0.0003%。

4.10 电化学性能

4.10.1 0.2C 首次放电比容量

产品的0.2C首次放电比容量应不小于90mAh/g。

4.10.2 0.2C 首次充放电效率

产品的0.2C首次充放电效率应不小于88%。

4.10.3 循环寿命

产品的容量保持率在80%时循环寿命应不低于2000周。

5 试验方法

5.1 化学成分

产品化学成分的测定按附录A的规定进行的规定进行。其中C元素含量的测定按GB/T 20123的规定进行。

5.2 水分含量

产品水分含量的测定按GB/T 11133的规定进行，样品烘干温度为170℃。

5.3 外观质量

产品的外观用目视检查。

5.4 压实密度

产品压实的测定按GB/T 24533附录L的规定进行。

5.5 粒度分布

产品粒度分布的测定按GB/T 19077.1的规定进行。

5.6 比表面积

产品比表面积的测定按GB/T 19587的规定进行。

5.7 pH值

产品pH值的测定按GB/T 9724的规定进行。

5.8 游离钠

产品游离钠测定按照GB/T 41704规定的测定方法进行测定。

5.9 电化学性能

产品电化学性能的测定按照附录B的规定进行。

6 检验规则

6.1 检查和验收

产品应由供方进行检验。保证产品质量符合本标准及合同（或订货单）的规定，并填写质量证明书。

6.2 组批

产品应成批提交验收，每批重量不超过12000kg。需方有特殊要求时，双方可协商确定。

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) 出厂检验；
- b) 型式检验。

6.3.2 出厂检验

每批产品进行出厂检验。出厂检验项目中有一项不合格，允许加倍抽取样品复检；若仍不合格，则判产品不合格。

6.3.3 型式检验

本标准规定的所有项目为型式检验。

有下列情况之一时，应进行型式检验。

产品长期停产后恢复生产时；

在正常生产情况下，每个月应进行一次；

检验结果与上次检验结果有较大误差时；

当原材料、设备或生产工艺发生重大变化时；

国家质量监督检验部门提出型式检验要求时。

6.4 取样方法

产品的取样方法按GB/T 5314的规定进行。每批取样总量不得少于5kg。

6.5 检验规则

6.5.1 检验取样方式

抽检。

6.5.2 检验计划

抽检方式按GB/T 2828.1进行。

6.5.3 抽样方式及允收水准

理化指标：每批 A类AQL=0 AC=0 RE=1 零缺陷。

产品外观、标识：全数检验 A类AQL=0 AC=0 RE=1 零缺陷。

产品包装：全数检验 A类AQL=0 AC=0 RE=1 零缺陷。

产品重量：每批1包 A类AQL=0 AC=0 RE=1 零缺陷。

产品防护：全数检验 A类AQL=0 AC=0 RE=1 零缺陷。

6.5.4 检验严重程度

正常检验。

6.5.5 抽样批量

每个批号作为一个检验批次。

6.5.6 检验方法要求

6.5.6.1 外观、包装：目视 自然光或日光灯下，距离样品30cm。

6.5.6.2 重量：用电子秤、地磅测量。

7 标志、包装、运输、贮存和随行文件

7.1 标志

本产品标示应清晰，准确，完整。铝塑吨袋表面应粘贴有合格证、ROHS 章及标签，标签上标明：

- a) 公司商标及名称；
- b) 产品名称；
- c) 生产批号；
- d) 净重；
- e) 检验日期；
- f) 质量监督部门的检印。

7.2 包装

内包装用铝塑吨袋真空包装，热塑密封后装入塑料卡板上。经检验合格的产品按净重430kg为一包装单位（也可按合同约定包装单位）。保持产品及包装物清洁，包装袋无破损，脏污且内无异物，包装整齐有序，不得歪斜，倾倒。

7.3 运输、贮存

产品运输、贮存时，应防止碰撞、受潮和活性化学物质的腐蚀。产品应储存在通风、干燥、阴凉的地方，应防潮、防雨淋。产品自生产之日起，在所要求包装条件下，保质期为2年。

7.4 随行文件

每批产品应附有出厂检验报告，其上标明：

- a) 供方名称、地址、电话；
- b) 产品名称和型号；
- c) 产品批号；
- d) 净重和件数；
- e) 本标准编号；
- f) 出厂日期（或包装日期）；
- g) 各项分析检验结果和质量检验部门印记。

7.5 订货单内容

订购本文件所列材料的订货单内应包括以下内容：

- a) 产品名称；
- b) 牌号；
- c) 状态；
- d) 技术指标；
- e) 重量或包数；
- f) 本文件编号；
- g) 其他。

附录A

(规范性)

焦磷酸磷酸铁钠化学分析方法 焦磷酸磷酸铁钠中钠、铁、磷、
镍、铬、铜、锌、钙、钾等含量测定

A.1 范围

本标准规定了焦磷酸磷酸铁钠中钠、铁、磷、镍、铬、铜、锌、钙、钾等含量的分析方法。

A.2 引用标准

GB/T 30902 无机化工产品 杂质元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES)

GB/T 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备

A.3 钠、铁、磷、镍、铬、铜、锌、钙、钾含量的测定

A.3.1 方法提要

试料经硝酸、硫酸、盐酸溶解后,按仪器优化后的工作条件及分析谱线,采用单点多元素混合标准溶液,用电感耦合等离子体发射光谱仪测定样品中钠、铁、磷、镍、铬、铜、锌、钙、钾等的含量;各元素的推荐分析谱线波长见表A.1。

表A.1 元素波长选择

元素名称	波长nm
Na	589.592
Fe	259.940
P	214.914
Ni	231.604
Cr	206.158
Cu	327.395
Zn	206.200
Ca	393.366
K	766.491

A.3.2 试剂

A.3.2.1 盐酸: GR;

A.3.2.2 硫酸: GR;

A.3.2.3 硝酸: GR;

A.3.2.4 单元素标准溶液钠Na: 1000ug/mL;

A.3.2.5 ICP分析用多元素标准溶液Fe、P: 1000ug/mL;

A.3.2.6 ICP分析用多元素标准溶液镍、铬、铜、锌、钙、钾: 1000ug/mL。

A.3.3 仪器

电感耦合等离子体发射光谱仪,测定参数如下表A.2:

A.2 元素测定参数

条件	功率 w	频率 MHz	冷却气 L/min	辅助气 L/min	雾化气 L/min	分析泵速 rpm	观测高度 mm
选择参数	1200	27.12	12	1.0	0.7	15	8

A.3.4 测定顺序

A.3.4.1 空白试验

随同试料做空白试验。

A.3.4.2 试料

称取约0.4g物料于100mL烧杯中(精确至0.0001g),加超纯水湿润,加一定体积的硝酸和硫酸,小火溶解至乳白色悬浊液,冷却至室温,然后加入一定体积的盐酸,继续小火加热溶解,至溶液澄清,无沉淀,转移入100mL容量瓶,以超纯水定容混匀,取1mL试液于100mL容量瓶中,以超纯水定容,混匀测试钠元素。再移取1mL试液于100mL容量瓶中,以超纯水定容,混匀测试铁、磷元素。剩余试液混匀测试镍、铬、铜、锌、钙、钾元素。

A.3.4.3 测试

当仪器运行稳定后,应用仪器操作分析软件,按仪器优化的工作条件及优化的分析谱线波长,按选定方法,选用对应的标准溶液进行标准曲线的测试,然后测试待测试液。

A.3.5 分析结果的计算

仪器根据标准化及设定的参数,自动进行数据处理,计算并输出各测定元素百分含量。

A.3.6 允许差

实验室间分析结果的差值应不大于下表所列差值。

表 A.3 实验室间分析结果的差值要求

元素	元素含量(质量分数)/%	允许差/%
Na	14±3.0	±0.30
Fe	25±3.0	±0.50
P	19±3.0	±0.50

A.3.7 质量保证和控制

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。

附录 B
(规范性)

焦磷酸磷酸铁钠首次充放电比容量及首次充放电效率测试方法

B.1. 试剂和原料

B.1.1 电解液：1mol/L 六氟磷酸钠 (NaPF₆) 与乙二醇二甲醚 (DME) 组成的钠离子电池电解液。

B.1.2 N-甲基吡咯烷酮 (电池级)。

B.1.3 聚偏二氟乙烯 (PVDF)。

B.1.4 乙炔黑。

B.1.5 厚度为 10 μm-25 μm 的铝箔。

B.1.6 厚度为 0.10mm-0.25mm 的金属钠片。

B.1.7 聚丙烯微孔隔膜 (钠电池专用)。

B.2. 正极片的制备

在正极材料中焦磷酸磷酸铁钠的质量分数为 85%—95%，用乙炔黑作为导电剂，其质量分数 2%—10%，聚偏二氟乙烯 (PVDF) 为粘合剂，其质量分数为 2%—10%，质量精确到 0.001g。正极片采用铝箔做集流体。将焦磷酸磷酸铁钠、乙炔黑、PVDF 和 N-甲基吡咯烷酮搅拌调浆，将浆料均匀涂覆在铝箔上，100℃烘箱干燥，切成直径 10 mm~25mm、厚度为 0.08mm~0.12mm 的电极片，电极片称重，质量精确到 0.0001g。严格控制混料和涂覆的工艺过程，被测极片面积、厚度要保持一致，避免这些因素影响测试结果。

B.3. 电池的组装

在水和氧气含量均 ≤0.0005% 的惰性气体手套箱中，以金属钠片作为负极材料，用聚丙烯微孔薄膜作为隔膜，1mol/L 高氯酸钠 (NaClO₄) 与混合的碳酸酯基有机溶剂 [碳酸乙烯酯 (EC)/碳酸二乙酯 (DEC)/氟代碳酸乙烯酯 (FEC) (EC 与 DEC 体积比为 1: 1 在 5%FEC 中)] 组成的钠离子电池电解液，将它们装配成试验电池，电池密封后，用钠离子电池电化学性能测试仪测试。

B.4. 电池的测试

将制作的试验电池在 25℃ 条件下，在钠离子电池电化学性能测试仪上进行充电-放电循环，充放电制度如下：

a) 0.2C 倍率电流充电，充电限制电压 4.0V；

b) 0.2C 倍率电流放电，放电终止电压 2.0V。

B. 5. 计算方法

记录测试数据，计算焦磷酸磷酸铁钠的首次放电比容量和首次充放电效率。

B. 5. 1 试样的首次放电比容量和首次库仑效率，按式 (B. 1)、式 (B. 2) 和式 (B. 3) 计算。

$$Q_{C0.2} = C_{C0.2} / m \dots \dots \dots (B.1)$$

$$Q_{D0.2} = C_{D0.2} / m \dots \dots \dots (B.2)$$

$$E_{0.2} = Q_{D0.2} / Q_{C0.2} \times 100\% \dots \dots \dots (B.3)$$

式中：

$Q_{C0.2}$ — 以 0.2C 倍率电流充放电时首次充电比容量，单位为毫安时每克 (mAh/g)；

$C_{C0.2}$ — 以 0.2C 倍率电流充放电时首次充电容量，单位为毫安时 (mAh)；

m — 电池中活性物质焦磷酸磷酸铁钠的质量，单位为克 (g)。

$Q_{D0.2}$ — 以 0.2C 倍率电流充放电时首次放电比容量，单位为毫安时每克 (mAh/g)；

$C_{D0.2}$ — 以 0.2C 倍率电流充放电时首次放电容量，单位为毫安时 (mAh)；

$E_{0.2}$ — 首次充放电效率，单位为百分比 (%)；

附录 C (规范性)

焦磷酸磷酸铁钠循环寿命测试方法

C.1. 试剂和原料

C.1.1 电解液：1mol/L 六氟磷酸钠（NaPF₆）与乙二醇二甲醚（DME）组成的钠离子电池电解液。

C.1.2 N-甲基吡咯烷酮（电池级）。

C.1.3 聚偏二氟乙烯（PVDF）。

C.1.4 乙炔黑。

C.1.5 厚度为 10 μm-25 μm 的铝箔。

C.1.6 厚度为 0.10mm-0.25mm 的金属钠片。

C.1.7 玻璃纤维隔膜（钠电池专用）。

C.2. 正极片的制备

在正极材料中焦磷酸磷酸铁钠的质量分数为 85%—95%，用乙炔黑作为导电剂，其质量分数 2%—10%，聚偏二氟乙烯（PVDF）为粘合剂，其质量分数为 2%-10%，质量精确到 0.001g。正极片采用铝箔做集流体。将焦磷酸磷酸铁钠、乙炔黑、PVDF 和 N-甲基吡咯烷酮搅拌调浆，将浆料均匀涂覆在铝箔上，100℃烘箱干燥，切成直径 10 mm~25mm、厚度为 0.08mm~0.12mm 的电极片，电极片称重，质量精确到 0.0001g。严格控制混料和涂覆的工艺过程，被测极片面积、厚度要保持一致，避免这些因素影响测试结果。

C.3. 电池的组装

在水和氧气含量均≤0.0005%的惰性气体手套箱中，以金属钠片作为负极材料，用玻璃纤维隔膜，1mol/L 六氟磷酸钠（NaPF₆）与乙二醇二甲醚（DME）组成的钠离子电池电解液，将它们装配成试验电池，电池密封后，用钠离子电池电化学性能测试仪测试。

C.4. 电池的测试

将制作的试验电池在 25℃条件下，在钠离子电池电化学性能测试仪上进行 1C 充电-放电循环，电压范围 2.0V-4.0V。

C. 5. 计算方法

记录试验电池循环过程中不同循环次数下的充放电容量，其中，第 1 次循环放电至终止电压时的放电容量记为 Q₁，第 n 次循环放电至终止电压时的放电容量记为 Q_n。

C. 5. 1 磷酸铁锂第 n 次循环放电容量与第 1 次循环放电容量之比，按式（C.1）计算：。

$$\eta_n = \frac{Q_n}{Q_1} \times 100\% \dots\dots\dots (C.1)$$

式中：

η_n — 第 n 次循环放电容量与第 1 次循环放电容量比率；

Q_n — 第 n 次循环放电容量，单位为毫安时（mAh）；

Q₁ — 首次放电容量，单位为毫安时（mAh）。

焦磷酸磷酸铁钠的循环寿命按以下方法确定：当 $\eta_n \geq 80\%$ ， $\eta_{n+1} < 80\%$ 时的循环次数 n ，即为测试样品的循环寿命。
