团体标准

T/CNIA XXXXX—XXXX

|  |
| --- |
|       |

钠离子电池用正极材料磷酸钒钠

**Sodium vanadium phosphate as a cathode material for sodium ion battery**

|  |
| --- |
| （征求意见稿) |
|  |

20XX - XX - XX发布

20XX - XX - XX实施

发布

ICS 77.160

中国有色金属工业协会

中国有色金属学会

CCS H 01

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等。

本文件主要起草人：

钠离子电池用正极材料磷酸钒钠

1. 范围

本文件规定了钠离子电池用正极材料磷酸钒钠的技术要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输、贮存和随行文件、订货单内容。

本文件适用于钠离子电池用正极材料磷酸钒钠。

1. 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 5162 金属粉末 振实密度的测定

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 6283 化工产品中水分含量的测定 卡尔.费休法（通用方法）

GB/T 19077 粒度分析 激光衍射法

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 高频感应炉燃烧红外吸收法(常规方法)

GT/T 20252 钴酸锂

GB/T 24533 锂离子电池石墨类负极材料

GB/T xxxx 锂离子电池正极材料 粉末压实密度的测定

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(00-53-0018) 磷酸钒钠X射线粉末衍射标准图谱

1. 术语和定义

GB/T 20252中界定的术语和定义适用于本文件。

1. 技术要求
	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 | 15±1.5 |
| V | 20±1.5 |
| P | 19±1.5 |
| C | 3±2 |
| 杂质元素含量 | Ca | ≤0.03 |
| Cu | ≤0.01 |
| Cr | ≤0.03 |
| K | ≤0.05 |
| Zn | ≤0.01 |
| Ni | ≤0.01 |

* 1. 水分含量

产品的水分含量应不大于0.2％。

* 1. 外观质量

产品的外观应为灰黑色粉末，颜色均一，无硬结块。

* 1. 粉末压实密度

产品的压实密度应不小于1.4 g/cm3。

* 1. 振实密度

产品的振实密度应不小于0.45 g/cm3。

* 1. 粒度分布

产品的粒度分布特征值应符合表2的要求。

表2 粒度分布要求

|  |  |
| --- | --- |
| 粒度分布 | 要求（μm） |
| *D*10 | ≤2.0 |
| *D*50 | ≤5.0 |
| *D*90 | ≤25.0 |
| *D*99 | ≤50.0 |

* 1. 比表面积

产品的比表面积应不大于45 m2/g。

* 1. pH值

产品的pH值应在8±2范围内。

* 1. 残余钠

产品的残余钠含量应不大于0.5％。

* 1. 晶体结构

产品的晶体结构应符合JCPDS(00-53-0018)图谱。

* 1. 电化学性能
		1. 0.1C首次放电比容量

产品在电压范围2.0 V～4.0 V，0.1C充放电倍率条件下的首次放电比容量应不小于100 mAh/g。

* + 1. 0.1C首次充放电效率

产品在电压范围2.0 V～4.0 V，0.1C充放电倍率条件下的首次充放电效率应不小于90％。

1. 试验方法
	1. 化学成分

产品化学成分的测定参照GB/T 30902的规定进行。

其中C元素含量的测定按GB/T 20123的规定进行。

* 1. 水分含量

产品水分含量的测定按GB/T 6283的规定进行，样品烘干温度为150～200 ℃。

* 1. 外观质量

产品的外观用目视检查。

* 1. 粉末压实密度

产品压实密度的测定按GB/T xxxx的规定进行。

* 1. 振实密度

产品振实密度的测定按GB/T 5162的规定进行。

* 1. 粒度分布

产品粒度分布的测定按GB/T 19077的规定进行。

* 1. 比表面积

产品比表面积的测定按GB/T 19587的规定进行。

* 1. pH值

产品pH值的测定按GB/T 9724的规定进行。

* 1. 残余钠

产品残余钠的测定参照GB/T 41704规定的测定方法进行测定。

* 1. 晶体结构

产品的晶体结构用X射线粉末衍射仪检查。

* 1. 电化学性能

产品电化学性能的测定按照附录A的规定进行。

1. 检验规则
	1. 检查和验收
		1. 产品应由供方进行检验，保证产品质量符合本文件及订货单的规定。
		2. 需方可对收到的产品按照本文件的规定进行检验。如检验结果与本文件及订货单的规定不符时，应在收到产品之日起15日内以书面的形式向供方提出，由供需双方协商解决。如需仲裁，应由供需双方在需方共同取样或协商解决。
	2. 组批

产品应成批提交验收，每批重量由供需双方协商确定。

* 1. 检验项目及取样
		1. 检验分类

检验分为逐批检验、周期检验。

* + 1. 逐批检验

每批产品进行逐批检验。

* + 1. 周期检验

周期检验在正常生产情况下，每半年进行1次，需方有特殊要求时，可由供需双方协商确定。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。

* + 1. 检验项目及取样

检验项目及取样推荐按照表3的规定实施。

表3 检验项目及取样

| 检验项目 | 取样数量 | 要求的章条号 | 试验方法章条号 | 检验类别 |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 化学成分 | 每批1份 | 4.1 | 5.1 | 逐批检验 |
| 水分含量 | 每批1份 | 4.2 | 5.2 | 逐批检验 |
| 外观质量 | 逐包 | 4.3 | 5.3 | 逐批检验 |
| 压实密度 | 每批1份 | 4.4 | 5.4 | 逐批检验 |
| 振实密度 | 每批1份 | 4.5 | 5.5 | 逐批检验 |
| 粒度分布 | 每批1份 | 4.6 | 5.6 | 逐批检验 |
| 比表面积 | 每批1份 | 4.7 | 5.7 | 逐批检验 |
| pH值 | 每批1份 | 4.8 | 5.8 | 逐批检验 |
| 残余钠 | 每批1份 | 4.9 | 5.9 | 逐批检验 |
| 晶体结构 | 每批1份 | 4.10 | 5.10 | 周期检验 |
| 首次放电比容量 | 每批1份 | 4.11.1 | 5.11 | 周期检验 |
| 首次充放电效率 | 每批1份 | 4.11.2 | 5.11 | 周期检验 |

* 1. 取样方法

产品的取样方法按GB/T 5314的规定进行。

* 1. 检验结果判定
		1. 产品的化学成分、水分含量、压实密度、粒度分布、比表面积、pH值和晶体结构的检验中有一项不合格时，则从该批产品中另取双倍试样,对不合格项目进行重复检验，如有任一试样不合格时,则判该批产品不合格。
		2. 外观质量检验不合格，判该批产品不合格。
		3. 按附录A规定的方法制成6支试验电池，任取其中3支电池做首次放电比容量和首次充放电效率的检验，若有2支性能达不到本标准要求，判不合格；但允许另取3支电池做重复试验，若有2支性能都达到本标准要求，判该批产品合格。
		4. 按附录A规定的方法制成6支试验电池，任取其中3支电池做电池循环寿命的检验。若有2支性能达不到本标准要求，判不合格；但允许另取3支电池做重复试验，若有2支性能都达到本文件要求，判该批产品合格。
1. 标志、包装、运输、贮存和随行文件
	1. 标志

产品包装上应注明：

1. 供方名称、商标、地址、电话；
2. 产品名称；
3. 生产批号；
4. 净重；
5. 检验日期；
6. 本文件编号。
	1. 包装

经检验合格的产品按净重25 kg为一包装单位。内包装用复合铝塑袋真空包装，热塑密封后装入纸箱或纸桶中。特殊的包装要求由供需双方协商确定。

* 1. 运输

产品可用各种方式运输，但应避免损坏包装，使产品受潮。凡漏出包外的产品，不得返入包内。严禁与可使产品变质或使包装袋损坏的物品混运。

* 1. 贮存

产品在贮存过程中应避免受潮和受腐蚀。产品自生产之日起，保质期为2年。

* 1. 随行文件

每批产品应附有随行文件，其中除应包括供方信息、产品信息、本文件编号、出厂日期或包装日期外，还宜包括：

1. 产品质量保证书：
	* 产品的主要性能及技术参数；
	* 产品特点（包括制造工艺及原材料的特点）；
	* 对产品质量所负的责任；
	* 产品获得的质量认证及带供方技术监督部门检印的各项分析检验结果。
2. 产品合格证：
	* 检验项目及其结果或检验结论；
	* 批量或批号；
	* 生产日期；
	* 检验日期；
	* 检验员签名或盖章。
3. 产品质量控制过程中的检验报告及成品检验报告；
4. 产品使用说明：正确搬运、使用、贮存方法等；
5. 本文件编号；
6. 其他。
7. 订货单内容

需方可根据自身的需要，在订购本文件所列产品的订货单（或合同）内，列出如下内容：

订购本文件所列材料的订货单内应包括以下内容：

1. 产品名称；
2. 净重；
3. 本文件编号；
4. 其他。

附 录 A

（规范性）

磷酸钒钠电化学性能测试方法

* 1. 试剂和原料
		1. 电解液：1±0.5 mol/L六氟磷酸钠（NaPF6）与乙二醇二甲醚（DME）或碳酸酯类或同等性能添加剂组成的钠离子电池电解液。
		2. N－甲基吡咯烷酮（NMP）：电池级。
		3. 聚偏二氟乙烯（PVDF）。
		4. 乙炔黑。
		5. 厚度为10 μm～25 μm的铝箔。
		6. 厚度为0.10 mm～0.25 mm的金属钠片。
		7. 隔膜：玻璃纤维、聚乙烯、聚丙烯或同等性能隔膜。
	2. 正极片的制备

在正极材料中磷酸钒钠的质量分数为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％，前述原料质量称量精确到0.0001 g。正极片采用铝箔做集流体。将磷酸钒钠、乙炔黑、PVDF和NMP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～20 mm、厚度为0.08 mm～0.12 mm的电极片，电极片称重，质量精确到0.0001 g。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。

* 1. 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，电解液（A.1.1）,隔膜（A.1.7），将它们装配成试验电池，电池密封后，用电化学性能测试仪测试。

* 1. 电池的测试
		1. 首次放电比容量及首次充放电效率

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0.1C倍率电流充电-放电循环，电压范围为2.0 V～4.0 V。记录首次放电容量$C\_{D0.1}$，首次充电容量$C\_{C0.1}$。

* 1. 结果计算与数据处理
		1. 首次放电比容量

磷酸钒钠的首次放电比容量按式（A.1）计算：

$$Q\_{D0.1}=\frac{C\_{D0.1}}{m}\cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots (A.1)$$

式中：

$Q\_{D0.1}$——以0.1C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）；

$C\_{D0.1}$——以0.1C倍率电流充放电时首次放电容量，单位为毫安时（mAh）；

$m$ ——电池中活性物质试样的质量，单位为克（g）。

* + 1. 首次充放电效率

磷酸钒钠的首次充放电效率按式（A.2）计算：

$$E\_{0.1}=\frac{C\_{D0.1}}{C\_{C0.1}}×100\cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots (A.2)$$

式中：

$E\_{0.1}$ ——首次充放电效率，（％）；

$C\_{D0.1}$——以0.1C倍率电流充放电时首次放电容量，单位为毫安时（mAh）；

$C\_{C0.1}$——以0.1C倍率电流充放电时首次充电容量，单位为毫安时（mAh）；

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

**有色金属协会标准《钠离子电池用正极材料磷酸钒钠》调研表**

**填表须知：**

1. 《钠离子电池用正极材料磷酸钒钠》为2023年有色金属工业协会下达的第一批协会标准制定项目。为确保该标准中技术指标的代表性和适用性，《钠离子电池用正极材料磷酸钒钠》标准编制工作组现广泛征求相关企业、研究机构等的意见，此表信息仅作为《钠离子电池用正极材料磷酸钒钠》标准编制相关技术指标提供参考依据，标准编制工作组承诺对此表中的信息保密，不作其他用途，不对外公布。
2. 填表单位可根据自身实际情况自行增加、修改表格中的内容项目或补充文字说明（可在本文档中或另附页）。
3. 为确保有色金属协会标准的严谨性，请保证所填信息的真实性和准确性。
4. 请于2024年3月22日前将完成后的调研表反馈至标准编制工作组邮箱 yzjie@hbwanrun.com。

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **标准牵头单位** | 湖北万润新能源科技股份有限公司 | **所在地** | 湖北省十堰市 |
| **联系人** | 余志杰  | **联系电话** | 15827077550（同微信） | **邮箱** | yzjie@hbwanrun.com |

1. **填表单位基本信息**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **单位名称** |  | **所在地** |  | **能否供样** |  |
| **填表人** |  | **联系电话** |  | **邮箱** |  |

1. **产品主要技术指标**

**若填表单位检测时未使用推荐的检测方法请在备注中注明实际使用的检测方法**

| **一级指标** | **二级指标** | 单位 | 推荐检测方法 | 指标要求（范围） | 备注 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **化学成分** | **主元素含量**（质量百分比） | Na | % | 参照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） |  |  |
| V | % |  |  |
| P | % |  |  |
| C | % | GB/T 20123 钢铁 总碳硫含量的测定 高频感应炉燃烧红外吸收法(常规方法) |  |  |
| **杂质含量**（质量百分比） | Ca | % | 参照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） |  |  |
| Cu | % |  |  |
| Cr | % |  |  |
| K | % |  |  |
| Zn | % |  |  |
| Ni | % |  |  |
| **物理指标** | **pH值** | - | GB/T 9724 化学试剂pH值测定通则 |  |  |
| **磁性异物**（质量百分比） | % | 参照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 |  |  |
| **残余钠含量**（按Na元素计，质量百分比） | % | 参照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 |  |  |
| **粉末压实密度** | g/cm3 | 有色国标（正在报批）GB/T xxxx 锂离子电池正极材料 粉末压实密度的测定 |  |  |
| **粒度分布**（检测项可根据实际进行调整） | D10 | μm | 参照GB/T 19077 粒度分析 激光衍射法 |  |  |
| D50 |  |  |
| D90 |  |  |
| D99 |  |  |
| **比表面积** | m2/g | GB/T 19587 气体吸附BET法测定固态物质比表面积 |  |  |
| **水分含量**（质量百分比） | % | GB/T 6283 化工产品中水分含量的测定 卡尔.费休法（通用方法） |  |  |
| **粉末振实密度** | g/cm3 | GB/T 5162 金属粉末 振实密度的测定 |  |  |
| **晶体结构** | - | XRD |  |  |
| **外观质量（颜色）** | - | 目视 |  |  |
| **......** |  |  |  |  |
| **充电截止电压** | V |  |  |  |
| **放电截止电压** | V |  |  |  |
| **0.1C首次放电比容量** | mAh/g |  |  |  |
| **0.1C首次充放电效率** | % |  |  |  |
| **循环寿命**（默认1C倍率，80%，其它倍率请备注） | 次 |  |  |  |
| **......** |  |  |  |  |

1. **产品其他信息**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **批次重量范围** |  | **产品保质期** |  | **包装和运输要求** |  |

1. **关于标准编制的其他建议**

| **编制内容** | **建议内容（删除、修改或增加等）** | **理由** |
| --- | --- | --- |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
| 注：对标准编制有其他建议，如增加/删除指标项，请说明理由，增加的指标项需要同步提供数据和检测方法； |