**协会标准**

**《钠离子电池用正极材料镍铁锰酸钠》**

**编**

**制**

**说**

**明**

**（预审稿）**

**《钠离子电池用正极材料镍铁锰酸钠》编制组**

**编写单位：广东邦普循环科技有限公司**

**2024年4月**

一、工作简况

1.1 任务来源

1.1.1 标准立项计划情况

根据中国有色金属工业协会《关于下达2023年第一批协会标准制修订计划的通知》（中色协科字[2023]14号）的文件精神，团体标准《钠离子电池用正极材料镍铁锰酸钠》制定项目获得立项，由全国有色金属标准化技术委员会归口，项目计划编号2023-011-T/CNIA，项目周期为24个月，计划完成年限为2025年。

团体标准《钠离子电池用正极材料镍铁锰酸钠》由广东邦普循环科技有限公司、浙江钠创新能源有限公司、蜂巢能源科技有限公司、宁波容百新能源科技股份有限公司、浙江华友钴业股份有限公司、湖北万润新能源科技股份有限公司、中伟新材料股份有限公司、天津国安盟固利新材料股份有限公司、北京当升材料科技股份有限公司、格林美股份有限公司、湖南长远锂科股份有限公司、江门科恒实业股份有限公司、湖南邦普循环科技有限公司负责起草。

1.1.2 编制组单位变化情况

技术审查会前，根据标准编制工作任务量，重新调整了编制组构成，具体为：广东邦普循环科技有限公司、北京当升材料科技股份有限公司、天津国安盟固利新材料科技股份有限公司、浙江钠创新能源有限公司、江门科恒实业股份有限公司、贝特瑞新材料集团股份有限公司、湖北万润新能源科技股份有限公司、天津巴莫科技有限责任公司、厦门厦钨新能源材料股份有限公司、格林美（无锡）能源材料有限公司、南通金通储能动力新材料有限公司、中伟新材料股份有限公司、湖南长远锂科新能源有限公司、广东佳纳能源科技有限公司、合肥国轩高科动力能源有限公司、湖南力合厚浦科技有限公司。

1.2 标准制定目的和意义

随着全球新能源汽车产业的发展，带动了锂离子电池正极材料的需求，锂作为锂离子电池必备元素，需求量持续增加。中国既是全球最大的锂电池生产国，也是全球最大的锂消费国，然而国内的锂资源储量却明显跟不上市场需求。我国对锂的需求全球第一，然而70%都要依靠进口。随着新能源汽车行业的快速增长，未来我国的锂资源缺口将持续增加，自给率持续走低，我国电池行业面临卡脖子及不可持续发展的挑战。为保障我国电池行业发展需求，研究替代锂离子电池的新型电池成为一种重要方式。地壳中钠储量达2.74%，而锂储量仅为0.0065%，是锂资源的440倍，钠储藏量要比锂丰富，具有更好的可持续发展性，而且钠离子电池的原理与锂离子电池相似。因此，使用钠离子电池成为锂离子电池的替代或备选储能技术，具有重要的经济价值和战略意义。

目前钠离子电池在正极材料主要有过渡金属氧化物、聚阴离子型化合物和普鲁士蓝类化合物等种类。层状氧化物钠离子电池正极材料镍铁锰酸钠和镍钴锰酸锂相比，其结构、合成工艺相似。由于不含钴、锂金属，其成本只有镍钴锰酸锂的35%左右。因此成为钠离子电池正极材料的热点之一。其中镍铁锰酸钠是层状氧化物中的镍基材料，与三元锂电池材料类似，在层状氧化物材料中具有极高的比容量，其比容量可达150 mAh/g，可实现150 Wh/kg和高达3000-4000次的循环寿命的电芯开发，满足动力电池的运用条件，快速成为目前钠离子电池材料的主流，主要用于动力电池领域。

随着我国钠离子电池中试线、量产线预计将陆续落地，小批量产品陆续下线，以宁德时代为首的各电池厂均已逐渐实现钠离子动力电池的量产。奇瑞汽车、雅迪电动车、思皓新能源等多家乘用车和两轮电动车企业宣布钠离子电池上车，行业进入爆发期，各企业产能逐步释放，据财联社调查显示，2023年钠离子电池需求量约为5.90 GWh，预计到2025年，我国钠离子动力电池领域需求量预计将达到60~80GWh。在此背景下，作为主流正极材料之一的镍铁锰酸钠具有广阔的市场前景，并且由于能够适配三元锂电池产线实现快速转型，市场需求量也在不断攀升，镍铁锰酸钠在钠离子电池产业已极具发展前景。因此，为了促进产品的技术发展，提高产品品质，方便厂家与客户对标，制定出适合生产厂家和客户需求的镍铁锰酸钠行业标准迫在眉睫，也可弥补行业空白。对加快新产品，新技术转化为标准的步伐，促进新型钠离子电池行业的良性发展具有重要意义。

1.3 主要参加单位和工作成员及其所作的工作

1.3.1 主要参加单位情况

广东邦普循环科技有限公司，作为标准的牵头单位，负责组织开展标准的研制工作，包括前期调研、文献查询、框架内容调整、技术分析、样品收集和试验验证等工作，同时积极组织标准的任务落实、讨论、预审、审查等会议，根据专家提出的意见，能够带领编制组成员单位认真细致修改标准文本，对标准的研制过程具有决定性贡献。

北京当升材料科技股份有限公司、天津国安盟固利新材料科技股份有限公司、浙江钠创新能源有限公司、江门科恒实业股份有限公司、贝特瑞新材料集团股份有限公司，作为标准的主要参与单位，积极参与产品数据调研工作，同时提供样品并参与了产品的试验验证，针对试验方法的确定提供了大量宝贵的建议，对标准的研制过程具有十分重要的贡献。

湖北万润新能源科技股份有限公司、天津巴莫科技有限责任公司、厦门厦钨新能源材料股份有限公司、格林美（无锡）能源材料有限公司、南通金通储能动力新材料有限公司、中伟新材料股份有限公司、湖南长远锂科新能源有限公司、广东佳纳能源科技有限公司，积极参与第一和第二阶段的调研反馈，为标准技术要求的确定提供了大量数据支撑，针对标准的各阶段文本的修改提出大量建议，对标准的研制过程具有重要贡献。

合肥国轩高科动力能源有限公司、湖南力合厚浦科技有限公司，作为产品的上下游相关方积极参加标准各阶段会议，参与了第二阶段的数据反馈，为标准的研制提供有力保障。

1.3.2 主要工作成员所负责的工作情况

本标准主要起草人及工作职责，见下表1。

1. 主要起草及工作职责

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 起草人 | 单位 | 工作职责 |
|  |  | 主导开展标准研制，负责标准文本、标准编制说明的撰写，意见汇总处理，参加标准讨论和审定会议 |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  | 积极参与标准研制工作，开展标准数据收集和整理，对标准技术进行审核，参加标准工作会议等 |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |

1.4 主要工作过程

1.4.1 立项阶段

2022年10月，广东邦普循环科技有限公司向全国有色金属标准化技术委员会粉末冶金分会（SAC/TC243/SC4）提交团体标准《钠离子电池用正极材料镍铁锰酸钠》项目建议书、标准草案及标准立项说明等材料。

2022年11月，在厦门召开的全国有色金属标准化技术委员会论证会上通过专家论证。

2023年2月13日，有色金属工业协会印发《关于下达2023年第一批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》（中色协科字[2023]14号），团体标准《钠离子电池用正极材料镍铁锰酸钠》获得立项，项目计划编号2023-011-T/CNIA，项目周期为24个月，技术归口单位为全国有色金属标准化技术委员会。。

1.4.2 起草阶段

2023年3月，广东邦普循环科技有限公司接到项目下达任务后，积极组织相关人员成立标准编制工作组，确认了各成员的工作任务和职责，起草了工作计划和进度安排，确定了制定原则。标准编制工作组通过查找、分析相关标准及文献，对目前国内的镍铁锰酸钠产品情况进行了充分研究。

2023年4~5月，标准主编单位对钠电行业开展镍铁锰酸钠产品第一阶段的调研工作，共11家单位反馈了调研数据，编制组内部于2023年5月25日于线上对技术指标进行充分讨论和核实后，确定了《钠离子电池用正极材料镍铁锰酸钠》的主要技术指标，并于2023年6月底，逐步完善《钠离子电池用正极材料镍铁锰酸钠》产品标准，形成了标准讨论稿1。

2023年7月17日～19日，全国有色金属标准化技术委员会组织在湖北省十堰市召开标准讨论会，来自全国有色金属标准化委员会粉末冶金分技术委员会、广东邦普循环科技有限公司、湖北万润新能源科技股份有限公司、浙江华友钴业股份有限公司、天津巴莫科技有限责任公司、江门科恒实业股份有限公司、厦门厦钨新能源股份有限公司、国轩高科股份有限公司、湖南长远锂科股份有限公司等80余名企业150余位参会代表对标准编制思路和具体技术内容进行了探讨，提出了建议及工作方案，并对各项工作任务及工作进度做了详细的安排，与会代表一致认为需要细化电化学性能测试（电解液体系）、水分含量、pH测试等内容。

2023年8月，标准编制组根据湖北十堰会议的会议精神，组织开展了第二阶段的调研工作，共7家单位反馈了调研数据，编制组根据讨论的意见对标准进行修改，形成了标准讨论稿2。

2023年9月~10月，标准主编单位针对标准文本编制了试验方案，并组织了6家单位提供了样品开展实验室间交叉的产品试验方案验证，并对各单位在试验过程中遇到的问题进行多次讨论协调。根据两个阶段的调研、工作会议及产品验证结果，编制组及时修改标准文本，形成标准征求意见稿及编制说明。

1.4.3 征求意见阶段

2023年12月~2024年3月，本编制组通过发函、在中国有色金属标准质量信息网上公开和会议讨论等形式对《钠离子电池用正极材料镍铁锰酸钠》标准征求意见稿进行意见征询。共发函单位XX家，回函单位XX家，回函有意见的单位XX家，回函无意见的单位XX家，编制组根据回函意见，经讨论研究，提出具体的修改意见和采纳情况。

2024年4月，全国有色金属标准化技术委员会在江西省南昌市召开了有色金属标准工作会议，来自全国有色金属标准化委员会粉末冶金分技术委员会、广东邦普循环科技有限公司、湖北万润新能源科技股份有限公司、浙江华友钴业股份有限公司、天津巴莫科技有限责任公司、江门科恒实业股份有限公司、厦门厦钨新能源股份有限公司、国轩高科股份有限公司、湖南长远锂科股份有限公司等XX多家单位的XX余名专家代表参加了工作会议，对《钠离子电池用正极材料镍铁锰酸钠》进行了预审。会议上对标准文本表述不当的地方进行了修改，讨论了产品技术要求和试验方法。此次会议得到各参与单位的认可，一致认为经过修改后具备审定的条件。

2024年5月~XX月，本编制组根据标准征求意见稿意见汇总处理表和预审会议纪要对标准文本进行完善，形成《钠离子电池用正极材料镍铁锰酸钠》标准送审稿及其编制说明。

1.4.4 审查阶段

……

1.4.5 报批阶段

……

二、标准编制原则和依据

2.1 编制原则

2.1.1 符合性

本文件严格按照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》的要求进行编制。

2.1.2 适用性

作为新能源电池材料的重点产品，钠离子电池正极材料目前主要有过渡金属氧化物、聚阴离子型化合物和普鲁士蓝类化合物三大类型，其中层状氧化物钠离子电池正极材料镍铁锰酸钠和镍钴锰酸锂相比，其结构、合成工艺相似，但不含钴、锂金属，其成本只有镍钴锰酸锂的35%左右。因此，使用钠离子电池成为锂离子电池的替代或备选储能技术，具有重要的经济价值和战略意义。

国家发改委、国家能源局、财政部等九部门联合发布《“十四五”可再生能源发展规划》中提出：研发储备钠离子电池、液态金属电池等高能量密度储能技术。国家发改委、国家能源局联合发布《十四五”新型储能发展实施方案》中提出：开展钠离子电池、新型锂离子电池等关键核心技术、装备和集成优化设计研究。科技部、发改委、工信部等九部门联合印发《科技支撑碳达峰碳中和实施方案（2022-2030年）》中提出：研究固态锂离子、钠离子电池等更低成本、更安全、更长寿命、更高能量效率、不受资源约束的前沿储能技术。本文件的制定符合国家政策导向，符合目前国内镍铁锰酸钠的生产和用户需求情况。

2.1.3 先进性

本文件规定的内容遵循充分满足市场要求原则、指导生产的原则，可以提高镍铁锰酸钠的生产技术水平，促进相关技术的进步，为国内相关产业提供技术指导，满足用户的需求，促进锂电正极材料行业的不断发展。

2.2 企业生产情况

目前，钠离子电池已逐步开始了从实验室走向实用化应用的阶段，国内外已有超过二十家企业正在进行钠离子电池产业化的相关布局，并取得了重要进展，主要包括英国FARADION公司、法国NAIADES计划团体、美国Natron Energy公司、日本岸田化学、丰田、松下、三菱化学，以及我国的北京中科海钠科技有限公司、浙江钠创新能源有限公司、辽宁星空钠电电池有限公司、广东邦普、宁德时代、容百科技、湖北万润、蜂巢能源等。近年来层状氧化物产能不断增长，已成为目前钠离子电池的主流正极材料，目前各企业已公开宣布的产能已达18万吨以上，具体产能如下表2。

1. 各主要生产企业产能情况

| **生产企业** | **产能（t）** |
| --- | --- |
| 华阳股份 | 2000 |
| 容百科技 | 36000 |
| 多氟多 | 5000 |
| 中科海纳 | 25000 |
| 钠创新能源 | 40000 |
| 格林美 | 30000 |
| 邦普 | 30000 |
| 振华新材 | 15000 |

2.3 主要指标质量情况

对国内镍铁锰酸钠产品开展调研，共收集到11家生产企业的数据反馈，相关产品的主要指标质量情况见表3和表4。

1. 主要生产企业产品的化学成分指标质量情况

| **化学成分（wt.%）** | **企业1** | **企业2** | **企业3** | **企业4** | **企业5** | **企业6** | **企业7** | **企业8** | **企业9** | **企业10** | **企业11** |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **主含量** | **Ni** | 17-19 | 17.28 | 16.44 | 16-18 | 16.64 | 21.6 | 17.4 | 14.19 | 17.9 | 17±1.5 | / |
| **Fe** | 15-18 | 16.45 | 17.19 | 15-17 | 16.7194 | 17.5 | 16.2 | 17.7 | 17.17 | 16±1.5 | / |
| **Mn** | 15-18 | 16.31 | 16.19 | 15-17 | 16.02 | 16.7 | 15.8 | 17.96 | 16.64 | 15±1.5 | / |
| **Ni+Mn+Fe** | 47-55 | 50.04 | 49.82 | 46-52 | 49.3794 | 55.8 | 49.4 | 49.85 | 51.71 | 43.5-52.5 | 48.0-52.0 |
| **Na** | 17-22 | 20.37 | 20.05 | 19-21 | 16.7283 | 21.6 | 21 | 15.43 | 19.5 | 20.00±1.5 | 19.5-20.5 |
| **杂质含量** | **Cu** | ≤0.001 | / | / | 0.005 | ＜0.003 | 0.0003 | ≤0.0002 | / | 0.0003 | ≤0.005 | ≤0.0020 |
| **Ca** | / | 0.0001 | 0..001 | 0.01 | ＜0.01 | 0.0064 | 0.0085 | / | 0.0005 | ≤0.005 | ≤0.0300 |
| **Zn** | ≤0.05 | 0.0001 | / | 0.01 | ＜0.01 | 0.0001 | ≤0.0002 | / | 0.0001 | ≤0.005 | ≤0.0020 |
| **Mg** | ≤0.1 | 0.0117 | 0.001 | 0.01 | ＜0.02 | 0.0044 | 0.0068 | / | 0.0007 | ≤0.005 | ≤0.0200 |
| **Cr** | ≤0.01 | 0.0001 | 0.001 | 0.01 | ＜0.01 | 0.0065 | ≤0.0002 | / | 0.0004 | ≤0.005 | ≤0.0020 |
| **Cd** | / | 0.0001 | / | 0.01 | ＜0.003 | 0.0001 | ≤0.0002 | / | 0.0001 | ≤0.005 | ≤0.0020 |
| **Pb** | / | 0.0001 | / | 0.01 | ＜0.01 | 0.0001 | ≤0.005 | / | 0.0001 | ≤0.005 | ≤0.0020 |
| **SO42-** | / | 0.0836 | / | 0.008 | ＜0.01 | 0.3003 | 0.48 | / | 0.0055 | ≤0.500 | ≤2.000 |

1. 主要生产企业产品的物理性能指标质量情况

| **物理性能** | **单位** | **企业1** | **企业2** | **企业3** | **企业4** | **企业5** | **企业6** | **企业7** | **企业8** | **企业9** | **企业10** | **企业11** |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **pH值** | **/** | ＜12 | / | 11.8 | 11-13 | / | 13.3 | 13.18 | / | 13.07 | ≤13.20 | 12.8 |
| **MI** | **ppb** | / | / | >2000 | >3000 | / | / | / | / | 148 | >150 | >1000 |
| **残钠** | **%** | ＜1.45 | 0.12 | 0.04 | 0.2 | / | ≤2.0 | 1.88 | / | 1.50% | ≤2.0 | 0.3-1.0 |
| **振实密度** | **g/cm3** | ＞1.5 | / | 1.5 | 1.6 | / | 2.4 | // | / | 1.9 | 1.5~2.0 | 2.0-2.2 |
| **D0** | **μm** | / | 1.043 | 0.6 | / | 2.222 | / | / | 0.278 | 6.409 | ≥0.5 | >2.0 |
| **D10** | **μm** | ＞2.0 | 2.109 | 2.91 | 3±1 | 3.926 | 3.4 | 4.02 | 0.742 | 10.62 | ≥2.0 | / |
| **D50** | **μm** | 4-7 | 3.852 | 5.56 | 6±2 | 6.658 | 12 | 11.4 | 1.737 | 17.33 | 4.5±1.5 | 4.5~5.5 |
| **D90** | **μm** | ＜20 | 6.844 | 10.08 | ≤15 | 11.856 | 20 | 25.15 | 3.608 | 28.99 | ≤8.50 | / |
| **D100** | **μm** | / | 11.238 | 14.25 | ≤25 | 508.548 | 29.4 | / | 21.108 | 50.7 | ≤20.00 | <16.0 |
| **比表面积** | **m2/g** | 0.5~0.9 | 0.563 | 0.7 | 0.5-3 | 0.6471 | 0.4 | 0.58 | // | 0.212 | 0.3~0.9 | 0.5~0.8 |

三、标准主要内容及说明

3.1 范围

本文件规定了镍铁锰酸钠的术语和定义、技术要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输、贮存、随行文件和订货单（或合同）内容。

本文件适用于钠离子电池用正极材料O3相晶体结构的镍铁锰酸钠。

【条文说明】目前，常见镍铁锰酸钠的构型有O3型和P2型两种，如下图所示，经过调研，目前调研结果显示绝大部分单位产品均为O3型产品，因此规定标准适用范围为：适用于钠离子电池用正极材料O3相晶体结构的镍铁锰酸钠。



图1 两种晶体结构示意图

3.2 规范性引用文件

在标准的编制过程中，工作组成员查阅了大量的标准及文献资料，根据文本内容的编制需要，对下列文件进行了规范性引用：

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 6283 化工产品中水分含量的测定 卡尔·费休法（通用方法）

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

GB/T 9724 化学试剂 pH值测定通则

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 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（09-0063） 镍酸锂X射线粉末衍射标准图谱

3.3 术语和定义

**O3相镍铁锰酸钠 Sodium nickel iron manganese oxide of octahedron 3 phase**

具有碱性阳离子八面体配位、晶胞内含有3个过渡金属层的面心立方堆积晶体结构的镍铁锰酸钠。钠和镍铁锰合量的摩尔比一般为0.8~1.2。

【条文说明】参照《钠离子电池符号和命名》和《钠离子电池术语和词汇》行业标准，为方便更好理解，定义了“O3相镍铁锰酸钠”术语，同时根据调研结果，给出其一般的摩尔比范围。

1. 镍铁锰酸钠中钠元素和镍铁锰合量的摩尔比

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 企业A | 企业B | 企业C | 企业D | 企业E | 企业F |
| 晶体构型 | O3 | O3 | P2 | O3 | O3 | O3 | O3 |
| Na：( Ni+Mn+Fe) | 0.93-1.05 | 0.95-1.02 | 0.6-0.8 | 0.88-1.15 | 0.9-1.05 | 0.8-0.95 | 0.90~1.00 |

3.4 技术要求

3.4.1 化学成分

产品的化学成分应符合表4的规定。

1. 镍铁锰酸钠的化学成分调研数据

| 化学成份 | 含量（质量分数）/% |
| --- | --- |
| 主元素含量 | Na | 14.0~22.0 |
| Ni+Mn+Fe | 43.0~56.0 |
| 杂质元素含量 | Ca | ≤0.01 |
| Zn | ≤0.05 |
| Cd | ≤0.01 |
| Pb | ≤0.01 |
| S | ≤0.6 |
| 需方有特殊要求时，按供需双方协商的杂质元素种类进行测试。 |

【条文说明】根据调研结果显示，镍、铁、锰三类主元素中，11家单位中8家企业的产品镍铁锰含量相近，但存在两家单位产品分别存在镍元素较高（企业6）和钴锰元素较高（企业8）的情况，还有一家企业只以镍铁锰合量控制产品质量，存在部分分歧，考虑后续钠离子电池发展，镍锰铁比例会类似镍钴锰酸锂类锂电正极材料存在多种产品类型，因此本标准仅以镍铁锰合量作为控制指标。根据调研显示绝大部分单位产品均为O3型产品，整体比例根据调研结果定为0.8~1.2，综合比例和钠含量的调研结果，规定钠含量的要求为14.0~24.0。各单位反馈的结果中共包含Cu、Ca、Zn、Mg、Cr、Cd、Pb、SO42-，其中共计7家企业对全部8种杂质元素均作出要求，考虑到其中Mg、Cu、Cr等可能作为掺杂元素用以改善产品质量，同时SO42-为以ICP测定硫元素后折算为SO42-，因此将Mg、Cu、Cr从杂质元素中剔除，只规定了Ca、Zn、Cd、Pb、S这5种杂质元素在本文件内制定指标。

3.4.2 外观质量

产品的外观一般为灰黑色粉末，颜色均一，无结块。

3.4.3 水分含量

产品中的水分含量应不大于0.3 %。

【条文说明】水分对电池极片制备和电池性能影响较大。材料水分超标，会引起浆料团聚，极片涂覆性能差，极片掉粉等问题，多余的水分带入电池中，会和电解液反应产生氢氟酸，腐蚀电池引发安全问题，所以应严格控制产品水分含量。行业内各家企业的水分控制指标如表所示，各企业控制的水分指标差异较大，半数企业在0.1%以下，半数在0.1%以上，因此选取最大值0.3%作为本文件的控制指标。

1. 镍铁锰酸钠的水份含量调研数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 企业A | 企业B | 企业C | 企业D | 企业E | 企业F | 企业G |
| 水分含量 | <0.05% | <0.30% | ≤0.03% | ≤0.02% | ≤0.40% | <0.040% | ≤0.10% |

3.4.4 残余钠含量

产品中的残余钠含量应不大于2 %。

【条文说明】与残余锂含量类似，产品中的残余钠会影响极片制浆、电池首次充放电效率和产气等电池产品质量控制，需要对残余钠含量的上限做出限制，目前11家企业中仅2家无残余钠含量要求，行业内对该指标普遍有质量控制要求。由于残余钠测试使用水溶剂和乙醇溶剂结果可相差10倍以上，例如企业1、6、7、9、10采用水溶剂测试，残余钠指标均大于1%，其余4家企业采用乙醇做溶剂，残余钠指标均小于1%。考虑到行业内暂缺统一的钠离子电池残余钠含量测试方法，因此考虑与残余锂测试方法的统一，本文件采用水溶剂体系下的残余钠含量指标，要求残余钠含量不高于2%。

3.4.5 磁性异物

产品中的磁性异物含量应不大于0.000 3%。

【条文说明】由于镍铁锰酸钠中含有铁元素，极易与磁性异物混淆，因此约半数单位暂无反馈磁性异物含量要求，但是考虑到磁性异物是影响电池安全性能的关键指标之一，按照反馈单位的最大值设定要求，应不大于0.0003%。

3.4.6 物理性能

3.4.6.1 晶体结构

产品的晶体结构应符合JCPDS标准（09-0063），与标准图谱相比无杂质相检出。

3.4.6.2 振实密度

产品的振实密度应不小于1.5 g/cm3。

3.4.6.3 粒度分布

产品的粒度分布要求呈正态分布，D50应为1.5 μm～18 μm。

3.4.6.4 比表面积

产品的比表面积应为0.2~1.4 m2/g。

3.4.6.5 pH值

产品的pH值应不大于13.5。

【条文说明】根据调研结果显示，影响产品质量的物理性能指标主要包括振实密度、粒度分布、比表面积、pH值。振实密度是衡量活性材料的一个重要指标，因为锂离子电池的体积是有限的，振实密度不能过低，而振实密度上限则与产品种类有关，因此振实密度以单边下限控制，根据调研结果要求不小于1.5 g/cm3。粒度分布指标包含D0、D10、D50、D90和D100，但是除D50外，各单位其余粒度分布指标差异过大，难以统一标准，且D50是粒度分布的核心指标，因此只对D50作要求，根据调研结果定为1.5 μm~18 μm。其余pH和比表面积均按照调研结果进行设定。

3.4.7 电化学性能

3.4.7.1 首次放电比容量

产品在电压范围2 V～4 V，0.1 C 充放电倍率条件下的首次放电比容量应不小于120 mAh/g。

3.4.7.2 首次充放电效率

产品在电压范围2 V～4 V，0.1 C 充放电倍率条件下的首次充放电效率应不小于90%。

3.4.7.3 循环寿命

产品在电压范围2 V～4 V，1 C 充放电倍率条件下，放电容量达到首次循环放电容量的80%时，循环次数应不低于100次。

【条文说明】目前，正极材料电性能的评价指标主要包括首次放电比容量、首次充放电效率和循环寿命。其中首次放电比容量和充放电电压范围息息相关，根据调研数据显示，11家单位中8家的电压范围均为2~4V，两家单位接近2~4V（企业2为2~4.1V，企业10为2~4.05V），仅有一家企业（企业4）电压范围更宽为1.5~4V，电池容量为活性物质所能放出的电量，计算方法为一定电压范围内电流随时间的积分，因此同等条件下充放电电压范围越宽，比容量越高，而比容量一般只做最低要求，因此电压范围按照2~4V设定，不会引起1.5~4V企业的比容量无法满足要求，因此电性能的电压范围均按2~4V进行规定。

首次放电比容量和首次充放电效率均按参照调研数据进行设定。循环寿命不同企业产品之间差异较大，少数企业（企业3、企业4、企业10）能够达到1000周以上的循环，但是大部分企业循环寿命在200周以下，综合考虑行业发展现状和调研数据，定为循环次数应不低于100次。

1. 镍铁锰酸钠的电化学性能调研数据

| **电性能** | **单位** | **企业1** | **企业2** | **企业3** | **企业4** | **企业5** | **企业6** | **企业7** | **企业8** | **企业9** | **企业10** | **企业11** |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 电压范围 | V | 2~4 | 2~4.1 | 2~4 | 1.5~4 | 2~4 | 2~4 | 2~4 | 2~4.05 | 2~4 | 2~4 | 2~4 |
| 首次放电比容量 | mAh/g | ≥125 | 144 | 137.8 | ≥120 | 146.89 | 140 | 135.6 | 125.97 | 142 | 138 | ≥120 |
| 首次充放电效率 | % | ≥92 | 91 | 94.1 | ≥95.5 | 94.76 | ≥93.0 | 95 | 90.4 | 90 | 95 | ≥90 |
| 循环寿命 | / | 200 | 100th(82%) | 3000 | ≥1500 | 100th(89.36%) | 80th(90%) |  | 100th(94.29%) | 50th(88%) | 2000 | 100 |

3.5 试验方法的确定

3.5.1 化学成分

产品化学成分按附录A和附录B提供的方法进行测试。

【条文说明】化学成分的测定主要参考YS/T 1006《镍钴锰酸锂化学分析方法》使用ICP-OES进行测定元素含量并合量，但是镍铁锰酸钠中钠是主含量，合量和钠元素含量均与YS/T 1006系列标准存在差异，因此在附录中补充适用于镍铁锰酸钠ICP-OES分析方法。

3.5.2 外观质量

产品外观在自然光下采用目视法检验。

3.5.3 水分含量

产品的水分测定按GB/T 6283的规定进行。

【条文说明】化工产品中水分含量的测定常采用“GB/T 6283《化工产品中水分含量的测定 卡尔•费休法（通用方法）》和GB/T 6284《化工产品中水分测定的通用方法 干燥减量法》。干燥减量法对设备要求较低，但是误差较大，水分含量较高的样品宜采用此方法。卡尔•费休法比干燥减量法精度更高、误差小，更适用水分含量较低的样品中水分含量的测定。本文件中规定水分含量应不大于0.3 %，所以应选用卡尔•费休法。

3.5.4 残余钠含量

产品的残余钠含量测定按GB/T 41704的规定进行。

【条文说明】钠离子电池中的残余钠和锂离子电池中残余锂都是大都以碳酸盐形式存在，具有相同的阴离子，而目前GB/T 41704中对于残余锂含量的测定采用的是电位滴定法，通过碳酸根含量折算残余锂含量，目前存在水和乙醇两种溶剂体系的测试方案，测试结果可差10倍以上。根据调研结果显示，行业主要检测手段仍为水体系，和残余锂含量可以采用同一套分析方法。因此本标准的残余钠含量直接引用锂电正极材料的残余锂含量的测试方法。

3.5.5 磁性异物

产品的磁性异物含量测试按供需双方协商的方法进行。

【条文说明】目前锂离子电池中磁性异物含量的测试需要按主元素是否含铁分为两类，主元素不含铁的直接采用磁棒吸附后溶解并用ICP-OES测试即可，但如果主元素含铁则需要额外测定锂元素含量扣除正极材料中Fe的影响。目前对于主元素含铁的正极材料其磁性异物含量主要参考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》，镍铁锰酸钠产品中含有主元素铁，但主元素不含锂，因此无法参照GB/T 41704测定磁性异物含量，目前行业内缺乏可以参照的统一的分析方法标准，暂定以供需双方协商的方法进行测试。

3.6.6 物理性能

3.6.6.1 晶体结构

产品的晶体结构用X射线粉末衍射仪检测。

3.6.6.2 振实密度

产品振实密度的测定按GB/T 5162的规定进行。

3.6.6.3 粒度分布

产品粒度分布的测定按GB/T 19077的规定进行。

3.6.6.4比表面积

产品比表面积的测定按GB/T 19587的规定进行。

【条文说明】锂离子正极材料产品标准中的物理性能大都以通用方法进行测试，包括GB/T 5162-2021《金属粉末 振实密度的测定》、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》等，本标准液参考锂离子电池正极材料产品的物理性能测试方法，采用有关通用方法进行测试

3.6.6.5 pH值

产品pH值的测定按GB/T 9724的规定进行。

【条文说明】常规的正极材料pH测试均是使用水做溶剂，由于镍铁锰酸钠在水中易析出碱性物质，导致pH值偏高，因此实际测试过程中部分企业采用乙醇溶剂的测试方式，详细的调研结果如表 所示，大部分企业仍以水为测试溶剂，且pH指标仅约束了最高值，而有机溶剂测试结果较水更低，不会与本文件内设定的指标发生冲突，因此本文件采用常规的水溶剂测试法，按照GB/T 9724的规定进行测试。

1. 镍铁锰酸钠pH值测试方法调研

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 企业A | 企业B | 企业C | 企业D | 企业E | 企业F | 企业G |
| 溶剂种类 | 水 | 水 | 水 | 有机溶剂 | 有机溶剂 | 水 | 水 |

3.7.7 电化学性能

产品首次放电比容量、首次充放电效率及循环寿命按附录C的规定进行的测定。

【条文说明】钠离子电池和锂离子电池电化学性能测试流程基本一致，都是制浆、涂片、干燥、电池装配和采用电池测试系统测试，只是电池装配过程中材料使用和电化学测试参数存在少许差异，因此本标准的电化学性能测试整体参照GB/T 23365《钴酸锂电化学性能测试方法 首次放电比容量及首次充放电效率测试方法》和 GB/T 23366《钴酸锂电化学性能测试方法 放电平台容量比率及循环寿命测试方法》进行改写作。但是钠离子电池扣式电池对电极需要改成钠片，电解液也需要同步调整为六氟磷酸钠；由于钠离子半径大于锂离子，隔膜需要采用孔更大、离子传导率更好的玻璃纤维隔膜；电压范围按照镍铁锰酸钠的需求改为2~4V。

四、产品验证结果

为保证标准内规定的产品理化指标符合实际生产需要，我们选择市面上6家主流的钠离子电池正极材料生产企业选择了其生产的主要正极材料产品进行产品验证试验，试验由5家单位按照标准内规定对所有涉及的理化和电性能指标进行交叉测试，由于循环性能测试时间较长，与各单位协调后不进行验证，详细测试结果如下表。结果显示，5个参与验证的产品指标均满足标准内规定的有关要求。

1. 化学成份验证结果

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **指标** | **主含量质量分数/%** | **杂质元素质量分数/%** |
| **Na** | **合量** | **Na:合量** | **Ca** | **Zn** | **Cd** | **Pb** | **S** |
| **1#样品** | 19.04 | 50.08 | 0.93 | 0.0077 | 0.0258 | 0.0018 | / | 0.3625 |
| **2#样品** | 19.86 | 45.47 | 1.06 | 0.0117 | 0.0002 | 0.0001 | / | 0.0947 |
| **3#样品** | 19.47 | 50.54 | 0.94 | 0.0047 | 0.0001 | 0.0003 | 0.0038 | 0.1515 |
| **4#样品** | 23.64 | 47.80 | 1.20 | 0.0008 | 0.0016 | 0.0006 | 0.0016 | 0.0844 |
| **5#样品** | 19.39 | 50.59 | 0.93 | 0.0080 | 0.0006 | 0.0003 | 0.0006 | 0.1129 |
| **6#样品** | 19.56 | 50.48 | 0.93 | 0.00324 | 0.0025 | 0.0008 | 0.0055 | 0.2533 |

1. 物理性能和电化学性能验证结果

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **指标** | **物理性能** | **电化学性能** |
| **水分/%** | **残钠/%** | **pH** | **振实密度/****g cm-³** | **比表面积/㎡g-1** | **D50/μm** | **0.1C首次放电比容量/mAh g-1** | **0.1C首次充放电效率/%** |
| **1#样品** | 0.02 | 1.49 | 11.63 | 1.83 | 0.56 | 8.48 | 149 | 91.83 |
| **2#样品** | 0.01 | 1.86 | 12.15 | 1.59 | 0.52 | 8.68 | 135 | 94.10 |
| **3#样品** | 0.03 | 0.53 | 13.13 | 1.74 | 0.67 | 5.13 | 142 | 94.53 |
| **4#样品** | 0.01 | 1.73 | 12.72 | 2.07 | 0.32 | 14.16 | 139 | 96.41 |
| **5#样品** | 0.01 | 1.24 | 12.78 | 2.53 | 0.39 | 7.06 | 122 | 91.97 |
| **6#样品** | 0.02 | 1.68 | 12.81 | 1.91 | 0.55 | 8.53 | 136 | 93.45 |

五、明确标准中涉及专利的情况

本文件不涉及专利问题。

六、采用国际标准和国外先进标准的情况，与国际、国内同类标准水平的对比情况

该标准项目是首次制定，本文件没有采用国际标准。本文件在制定过程中未检测到同类国际标准。

本文件在制定过程中，以钠离子电池生产企业实际需求为依据，标准客观反应了目前镍铁锰酸钠使用现状，具有适用性、准确性、指导性和先进性。

本文件填补了国内外相关标准的空白。

七、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

本文件不存在与相关法律、法规、规章相抵触之处，也不与其它标准相冲突。

八、重大分歧意见的处理经过和依据

无。

九、标准作为强制性标准或推荐性标准的建议

建议团体标准《钠离子电池用正极材料镍铁锰酸钠》作为推荐性标准颁布实施。

十、贯彻标准的要求和措施建议

建议本文件在批准发布即实施。

十一、废止现行有关标准的建议

无。

1. 其他应予说明的事项

无。

《钠离子电池用正极材料镍铁锰酸钠》标准编制组

2024年4月