**钠离子电池用正极材料 铜铁锰酸钠**

**编**

**制**

**说**

**明**

（征求意见稿）

**天津巴莫科技有限责任公司**

**2024年4月**

**钠离子电池用正极材料 铜铁锰酸钠**

**协会标准编制说明**

**（征求意见稿）**

**一、工作简况**

**1.1 任务来源**

根据工信部《关于下达2023年第四批协会标准制修订计划的通知》（中色协科字〔2023)95号）精神，由天津巴莫科技有限责任公司负责起草制定《钠离子电池用正极材料 铜铁锰酸钠》行业标准，项目计划号：2023-034-T/CNIA，计划完成年限2024年。

**1.2 主起草单位简介**

天津巴莫科技有限责任公司（简称“巴莫科技”）成立于2002年8月，注册资本20731.9289万元，是主要从事高端绿色环保锂离子电池正极材料的研究、开发与产业化的科技领军企业。历经二十余年的发展，公司已成为技术力量领先、生产规模较大、国内综合实力较强的锂离子电池材料研发、生产中心，总体产能达到10万吨/年，产能及销量均位于国内正极材料行业领先水平。巴莫科技建有国家企业技术中心、博士后科研工作站、天津市先进锂离子电池材料企业重点实验室、天津市工程研究中心等科研平台，研发实力雄厚；并荣获国家高新技术企业、国家技术创新示范企业、国家工业产品绿色设计示范企业、国家知识产权示范企业、国家专精特新“小巨人”企业等荣誉和资质；公司在天津市高新技术产业园区和四川成都成阿工业园区两地拥有国内智能化水平高、综合实力强的锂离子电池材料产业化基地。公司主要产品为锂离子电池正极材料，包括高镍正极材料、三元正极材料及氧化钴锂正极材料，被广泛应用于新能源汽车、无人机、电动工具、高端智能手机及便携式电子设备等领域。公司目前累积获得专利274件，负责和参加起草制订国家标准、行业标准17余项。公司牵头或参与起草《锂离子电池电极材料导电性测试方法》、《锂离子电池电极材料电化学性能测试方法》、《锂离子电池正极材料游离锂的测试方法》、《钠离子电池正极材料电化学性能测试 首次放电比容量和首次充放电效率测试方法》等标准，成为行业技术标准的重要制订者。

**1.3 主要参加单位和工作组成员及其工作**

本文件起草单位有：天津巴莫科技有限责任公司、格林美股份有限公司、湖南中伟新能源科技有限公司、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、广东邦普循环科技有限公司、蜂巢能源科技有限公司、浙江华友钴业股份有限公司、湖南长远锂科股份有限公司等。

其中天津巴莫科技有限责任公司负责调研钠电行业对铜铁锰酸钠的各项指标控制、生产和用户需 求情况，根据了解的实际情况编写标准文本和标准编制说明，同时将标准在行业内广泛征求意见，并对收 集的意见进行汇总处理，综合比较后形成科学统一的产品技术要求，带领编制组完成标准的编制工作。

格林美股份有限公司、湖南中伟新能源科技有限公司、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、广东邦普循环科技有限公司、蜂巢能源科技有限公司、浙江华友钴业股份有限公司、湖南长远锂科股份有限公司等积极参与本标准的调研工作，为标准编制提供了大量的实测数据，并对标准的征求意见稿 提出了修改意见，为本标准的编制工作提供有力支撑。

**1.4 主要工作过程**

天津巴莫科技有限责任公司在接到本文件制订任务后，立即组织骨干人员成立了标准编制组，制定了该产品的各项指标调研表并初步确认范围。主要工作过程经历以下阶段：

**1.4.1立项阶段**

2023年3月，天津巴莫科技有限责任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)提交行业标准《钠离子电池用正极材料 铜铁锰酸钠》项目建议书。

2023年8月28日，工业和信息化部办公厅印发《工信部《关于下达2023年第四批协会标准制修订计划的通知》（中色协科字〔2023)95号），行业标准《钠离子电池用正极材料 铜铁锰酸钠》成功立项。

**1.4.2 起草阶段**

2024 年 4 月10 日，全国有色金属标准化技术委员会在组织召开了有色金属标准工作会议。来自天津巴莫科技有限责任公司、格林美股份有限公司、湖南中伟新能源科技有限公司、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、广东邦普循环科技有限公司、蜂巢能源科技有限公司、浙江华友钴业股份有限公司、湖南长远锂科股份有限公司的代表参加了会议。会议明确了由天津巴莫科技有限责任公司落实《钠离子电池用正极材料 铜铁锰酸钠》修订编制工作，组织成立了行业标准编制组，对目标任务进行了分解，明确成员的任务要求，制定工作计划和进度安排。标准编制组工作成员通过各种渠道收集国内外锂电行业对铜铁锰酸钠的需求和使用情况，查阅了大量的国内外相关文献资料，同时结合目前国内外铜铁锰酸钠的生产和用户需求情况，于2024年4月形成了标准的讨论稿草案和编制说明。

**1.4.3 征求意见阶段**

2024年X月X日，全国有色金属标准化技术委员会组织召开有色金属标准工作会议，对本标准进行了讨论。会议中各单位代表就标准讨论稿和编制说明进行讨论。

同时，全国有色金属标准化技术委员会通过工作群、邮件向委员单位征求意见，并将征求意见资料在网站上发布，向社会公开征求意见。征求意见的单位包括主要生产、经销、使用、科研、检验等单位及大专院校，征求意见单位广泛且具有代表性，征求意见时间大于2个月。

**1.4.4 审查阶段**

……

**1.4.5 报批阶段**

……

**二、标准编制原则**

**2.1 符合性**

本标准按照 GB/T 1.1-2020《 标准化工作导则 第 1 部分：标准的结构和编写规则》要求编写。

**2.2 适用性和先进性**

铜铁锰酸钠正极材料是钠离子电池重要组成部分，其生产工艺与锂离子电池正极材料生产工艺相类似。需要铜铁锰三元素复合前驱体与钠源经过混合、焙烧、粉碎过筛、除磁等工艺合成。经查询相关资料，发现国内尚无铜铁锰三元素正极材料相关的国家标准或行业标准，行业内无规范统一的铜铁锰酸钠三元素正极材料的指标要求，这不仅会导致产品质量不一，市场流通不便，更会影响到后续生产钠离子电池的推广应用。综上所述，在产业发展，标准先行的引导下，急需制定铜铁锰酸钠三元素正极材料产品标准，以规范统一铜铁锰酸钠三元素正极材料质量指标控制要求，从而为钠电行业下游生产企业提供选择和标准指导，增加贸易双方保障，削弱供求企业间的不同产品指标差异的问题，更好地促进钠电行业发展，提升企业和社会经济效益。2021年10月工信部对《关于在我国大力发展钠离子电池的提案》的答复，将在“十四五”相关规划等政策文件中加强布局，从促进前沿技术攻关、完善配套政策、开拓市场应用等多方面着手，做好顶层设计，健全产业政策，统筹引导钠离子电池产业高质量发展。2022年4月能源局和科技部发布的《“十四五”能源领域科技创新规划》中“针对电网削峰填谷、集中式可再生能源并网等储能应用场景，开展大容量长时储能器件与系统集成研究，研发钠离子电池新一代高性能储能技术”的要求。2022年6月发改委、能源局、财政部等九部委发布《“十四五”可再生能源发展规划》中“加强前瞻性研究，加快可再生能源前沿性、颠覆性开发利用技术攻关。研发储备钠离子电池高能量密度储能技术”的要求。2022年科技部发布的《“十四五”国家重点研发计划“储能与智能电网技术”重点专项2022年度项目申报指南》中将钠离子电池技术列为研发任务的要求。本文件的制定符合国家政策导向，符合目前国内铜铁锰酸钠的生产和用户需求情况。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，可以提高铜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，以规范行业的产品标准，促进钠电正极材料行业的不断发展。

**三、确定标准主要内容的依据**

**3.1 国内主要研发及生产企业、科研单位的产品主要指标情况**

标准的主要技术要求根据铜铁锰酸钠研发及生产企业、科研单位的产品主要指标情况进行确定。

铜铁锰酸钠主要研发及生产企业产品主要指标情况见表1，单位名称由字母表示，征求意见过程持续调研。

**表1 铜铁锰酸钠产品主要指标调研情况**

| **一级指标** | **二级指标** | | 单位 | A |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **化学成分** | **主元素含量**  （质量百分比） | Cu | % | - |
| Fe | % | - |
| Mn | % | - |
| 合量 | % | 49.1~52.1 |
| Na | % | - |
| **Na/合量 摩尔比** | | % | - |
|  | Cd | % | ≤0.1 |
| Cr | % | ≤0.1 |
| Pb | % | ≤0.1 |
| Si | % | ≤0.1 |
| S | % | ≤0.1 |
| Cl | % | ≤0.1 |
| **物理指标** | **pH值** | | - | ≤13 |
| **磁性异物** | | ppb | ≤300 |
| **残余钠含量**  （按Na元素计，质量百分比） | | % | ≤1.5 |
| **粒度分布** | D10 | μm | ＜1 |
| D50 | 2～15 |
| D90 | ＜15 |
| D99 | ＜20 |
| **比表面积** | | m2/g | ≤3 |
| **粉末振实密度** | | g/cm3 | ≥1.5 |
| **水分含量**（质量百分比） | | % | ≤1 |
| **晶体结构** | | - | O3 |
| **外观质量（颜色）** | | - | 黑色粉末 |
| **电化学性能** | **充电截止电压** | | V | 4 |
| **放电截止电压** | | V | 2 |
| **0.1C首次放电比容量** | | mAh/g | 110 |
| **0.1C首次充放电效率** | | % | 88 |
| **循环寿命**  （默认0.1C倍率，80%） | | 次 | 500 |
| **......** | |  |  |

**3.2 技术要求**

**3.2.1 化学成分**

本标准根据市场现有的铜铁锰酸钠，规定了主元素含量范围。各类产品中基体成分含量同时采用基体中各元素合量和物质的量分数两种方式来计。基体中各元素合量是质量分数之和，应满足49.1~52.1%。基体中各元素物质的量分数，根据需方对产品各元素比例的具体要求，物质的量分数值公差应不大于±1。需方有特殊要求时，由供需双方协商确定。

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。

产品的化学成分应符合表2的规定。

**表2 化学成分**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 化学成分 | | 含量，质量分数/% |
| 主元素含量 | 铜（Cu） | 0~10 |
| 铁（Fe） | 8~18.8 |
| 锰（Mn） | 15.5~26.0 |
| Cu+Fe+Mn | 23.0~44.8 |
| 钠（Na） | 17~23 |
| 其他元素含量 | 镉（Cd） | ≤0.02 |
| 铬（Cr） | ≤0.02 |
| 铅（Pb） | ≤0.02 |
| 硅（Si） | ≤0.02 |
| 硫（S） | ≤0.02 |
| 氯（Cl-） | ≤0.25 |

**3.2.2 水分含量**

水分对电池极片制备和电池性能影响较大。材料水分超标，会影响电池极片涂覆工艺，若多余水分进入电池中易引发安全问题，故应严格控制产品水分含量。考虑生产企业产品情况及使用企业要求，产品的水分含量应不大于0.5%。

**3.2.3 外观质量**

产品的外观应为灰黑色粉末，颜色均一，无硬结块。

**3.2.4 晶体结构**

产品的晶体结构应符合JCPDS标准(00-53-0018)。

**3.2.5 磁性异物**

磁性异物对电池性能影响很大，正极材料中残留的磁性异物在电池中可能会刺穿隔膜，造成短路、自放电现象，严重降低电池的安全性，因此要严格控制正极材料中磁性异物的含量，根据客户需要，铜铁锰酸钠中磁性异物含量应不大于300ppb。

**3.2.6 残余钠**

正极材料在制备过程中通常采用较高的钠配比，反应后残余碱以氢氧化钠和碳酸钠等形式存在，对材料的性能和电池制备工艺有着重要的影响。材料中氢氧化钠、碳酸钠含量高时，制浆时粘度大，将影响材料的加工性能；与此同时，氢氧化钠、碳酸钠含量过高时制成的电池在高温存储时容易出现鼓胀现象从而导致材料容量下降和安全问题，因此需控制材料的氢氧化钠、碳酸钠含量的上限。考虑使用企业要求以及生产企业目前的工艺水平，规定铜铁锰酸钠中残余钠含量应不大于2%。

**3.2.7 振实密度**

产品的压实密度会影响电池的能量密度，是行业普遍关注的重要指标，产品的振实密度应不小于1.5g/cm3。

**3.2.8 粒度分布**

产品的粒度分布应符合正态分布，体积分布的D50应为3μm~15μm。

**3.2.9 比表面积**

产品的比表面积会影响产品的加工性能，根据行业需求，设定比表面积指标，产品的比表面积应不大于3m2/g。

**3.2.10 pH值**

根据行业普遍需求，设定pH值指标，产品的pH值应不大于13。

**3.2.11 电化学性能**

根据行业及市场的普遍需求，设定电化学性能指标。

**3.2.12 0.1C首次放电比容量**

产品在电压范围2 V～4 V，0.1C充放电倍率条件下的首次放电比容量应不小于110mAh/g。

**3.2.13 0.1C首次充放电效率**

产品在电压范围2 V～4 V，0.1C充放电倍率条件下的首次充放电效率应不小于85%。

**3.2.14 循环寿命**

产品在电压范围2 V～4 V，1C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300次。

**3.3 试验方法确定依据**

* + 1. **化学成分**
    2. **产品化学成分的测定按以下的规定进行。**
       1. 产品中锰含量的测定按照GB/T 1506的规定执行。
       2. 产品中铁含量的测定按照GB/T 6730.70的规定执行。
       3. 产品中铜含量的测定按照GB/T 3884.1的规定执行。
       4. 产品中钾含量的测定按照HG/T 3816的规定执行。
       5. 产品中铅、镉、铬含量的测定按照HG/T 4826中5.2.2的规定执行。
       6. 产品中其他元素，例如：钠、钙、镁、锌、硅含量的测定按照YS/T928.4执行。
       7. 产品中硫含量的测定按照GB/T 24533中附录J的规定执行。
       8. 产品中氯离子含量的测定按照HG/T 4506中6.9的规定执行。
    3. **水分含量**

参照锂离子电池正极材料水分含量的测试方法，本文件中产品水分含量的测定按GB/T 6283-2008 化工产品中水分含量的测定 卡尔•费休法（通用方法）的规定进行。

* + 1. **外观质量**

产品的外观用目视检查。

* + 1. **晶体结构**

产品的晶体结构用X射线粉末衍射仪检测。

* + 1. **磁性异物**

参照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试方法，本文件中产品中磁性异物的测定按GB/T 41704的规定进行。

* + 1. **残余钠**

参照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试方法，本文件中产品中残余钠的测定按GB/T 41704的规定进行。

* + 1. **振实密度**

参照锂离子电池正极材料振实密度含量的测试方法，本文件中产品压实密度的测定按GB/T 5162 的规定进行。

* + 1. **粒度分布**

参照锂离子电池正极材料粒度分布的测试方法，本文件中产品粒度分布的测定按GB/T 19077的规定进行。

* + 1. **比表面积**

参照锂离子电池正极材料比表面积的测试方法，本文件中产品比表面积的测定按GB/T 19587的规定进行。

* + 1. **pH值**

根据实际生产检测情况，本文件中产品pH值的测定按GB/T 9724的规定进行。

* + 1. **首次放电比容量**

产品的首次充电比容量的测定按GB/T 23365规定进行。

* + 1. **首次充放电效率**

产品的首次充电比容量的测定按GB/T 23365规定进行。

* + 1. **循环寿命**

产品的循环寿命的测定按GB/T39861规定进行。

**四、标准中涉及的专利情况**

本文件不涉及专利问题。

**五、标准预期达到的社会效益等情况**

**5.1 标准编写的目的和意义**

随着人们对高性能、低成本电池技术的迫切需求日益显现，钠离子电池作为一种充电时间短、能量密度高、成本低廉、可循环使用等优点明显的储存技术，正越来越受到市场的追捧。相比锂电池，钠电池的材料成本较低，因为钠是地壳中丰富的元素，相对于锂来说更容易获取，这也意味着钠电池的成本更低，通常而言钠离子电池的成本比锂电池低30%-40%。并且钠电池的化学性质更为稳定，内阻较高，这使得它们在安全性方面具有一定的优势，同时钠电池可以完全放电至0V再进行运输，这降低了运输过程中的安全风险。

近年来，我国在钠离子电池的关键性技术研发、材料制备、电池生产及其应用等领域均跻身世界前列。与此同时，今年以来，我国钠电池领域延续了2023年的高景气度，装机、订单、合作、项目开工签约等消息不断。与此同时，2023年钠电池便已经进入到了两轮电动车行业当中，包括雅迪、新日、台铃等品牌都相继发布了钠电池的电动车，并且已经开始上市销售。如果推广使用钠电池的两轮车，至少在两轮车安全上会有较大的提升

由于钠离子电池产业前景广阔，我国一直都高度重视钠离子电池的研发和应用。2021年，国家发展改革委、国家能源局在《新型储能发展指导意见》中，提出了加快钠离子电池等技术的规模化试验示范；2022年，我国将钠离子电池列入《“十四五”能源领域科技创新规划》，支持钠离子电池前沿技术和核心技术装备攻关；2023年1月，工信部等六部门联合发布《关于推动能源电子产业发展的指导意见》，明确加强新型储能电池产业化技术攻关，研究突破超长寿命高安全性电池体系、大规模大容量高效储能等关键技术，加快研发钠离子电池等新型电池。

展望未来，随着规模量产落地，钠离子电池产业发展有望复制锂离子电池的高速发展路径。总体来看，钠离子电池百分之九十的工艺过程与锂离子电池大体相同，因此未来其大规模应用并不会面临太大的挑战。相反，由于钠离子电池稳定性高、成本低廉，在不远的将来，其甚至有望成为电动汽车等领域的主流动力源之一。正极材料是钠离子电池最核心的关键材料，决定了电池的能量密度和成本。因此，开发高性能、低成本、高安全的正极材料是推动钠离子电池产业化和市场快速应用的关键。

**5.2 标准预期的作用和效益**

铜铁锰酸钠作为钠离子电池用正极材料，众多新能源企业及科研院所均在研发，有部分企业已实现商业化，但目前没有统一的标准可以参考。制定《钠离子电池用正极材料 铜铁锰酸钠》产品标准，有利于钠离子电池正极材料铜铁锰酸钠的规范生产、质量统一、广泛应用，将推进我国新能源产业更好更快发展。

**六、采用国际标准和国外先进标准的情况**

本文件为我国首次制定，经查询，本文件与国内外现行标准及制定中的标准无重复交叉情况。

**七、与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准协调配套情况**

本文件与有关的现行法律、法规和强制性国家标准没有冲突。标准涉及内容全面、条款详细、在编制过程中吸纳了国内相关先进技术，整体达到先进水平。

**八、重大分歧意见的处理经过和依据**

无。

**九、标准作为强制性或推荐性标准的建议**

建议本文件为推荐性国家标准，供相关组织参考采用。

**十、贯彻标准的要求和措施建议**

建议向钠离子电池正极材料铜铁锰酸钠研发、生产、销售、检测等相关企业和单位积极贯彻本文件的内容。

**十一、废止现行有关标准的建议**

无。

**十二、其他应予说明的事项**

无。

**《钠离子电池用正极材料 铜铁锰酸钠》标准编制组**

**2024年4月**

标准（讨论稿）\_意见汇总处理表

标准项目名称：《钠离子电池用正极材料 铜铁锰酸钠》

标准起草单位：天津巴莫科技责任有限公司

承办人：XX；电话：XXXX；邮箱：XXXXXXXXX 2024年4月10日填写

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 标准  章条编号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 |
| 1 |  |  |  |  |
| 2 |  |  |  |  |