**协会标准**

**《钠离子电池用正极材料铜铁锰酸钠》**

**编**

**制**

**说**

**明**

**（预审稿）**

**《钠离子电池用正极材料 铜铁锰酸钠》编制组**

**编写单位：天津巴莫科技有限责任公司**

**2024年6月**

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》团体标准，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。公司目前累计获得专利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、巴斯夫杉杉电池材料有限公司等。

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、湖南中伟新能源科技有限公司、巴斯夫杉杉电池材料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)提交团体标准《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《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），团体标准《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、巴斯夫杉杉电池材料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4月10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。

2024年5月-6月，本编制组根据标准征求意见稿意见汇总处理表和讨论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 铜铁锰酸钠》标准预审稿及其编制说明。

**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

在钠离子电池层状氧化物正极材料中，铁和锰元素不仅价格低廉，而且具有高的理论比容量；铜和铁元素协同作用可以提高材料的平均放电电位。铜铁锰酸钠三元正极材料因其具有优异的电化学循环性能和存储稳定性，是目前钠离子电池正极材料的热点之一。在钠离子电池层状氧化物正极材料中，镍元素对提高材料的比容量和能量密度具有重要作用；铁和锰元素不仅价格低廉，而且具有高的理论比容量；铜和铁元素协同作用可以提高材料的平均放电电位。铜铁锰酸钠四三元正极材料因其具有优异的电化学循环性能和存储稳定性，是目前钠离子电池正极材料的热点之一制备铜铁锰酸钠正极材料需使用氧化铜、氧化铁和氧化锰作为前驱体，碳酸钠为钠源，通过高温固相法合成。经查询相关资料，发现国内尚无铜铁锰酸钠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。因此，在产业发展，标准先行的引导下，急需制定铜铁锰酸钠正极材料产品标准，以规范统一铜铁锰酸钠正极材料质量指标控制要求，从而为钠电正极材料行业生产企业提供选择和标准指导，以便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。

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，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。

2.3 主要指标质量情况

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、表2，单位名称由字母表示，征求意见过程持续调研。

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** |
| --- | --- | --- |
| **Cu** | 0-10 |
| **Fe** | 8.0-18.0 |
| **Mn** | 15.5~26.0 |
| **Cu+Fe+Mn** | 23.0~44.8 |
| **Na** | 17.0~23.0 |
| **杂质含量** | **Cd** | ≤0.02 |
| **Cr** | ≤0.02 |
| **Pb** | ≤0.02 |
| **Si** | ≤0.02 |
| **SO42-** | ≤0.25 |

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** |
| --- | --- | --- |
| **pH值** | **/** | ≥13 |
| **MI** | **%** | 0.0003 |
| **残钠** | **%** | 2.0 |
| **振实密度** | **g/cm3** | ≥1.4 |
| **D10** | **μm** | / |
| **D50** | **μm** | 3~15 |
| **D90** | **μm** | / |
| **D100** | **μm** | / |
| **比表面积** | **m2/g** | 0.1~1.0 |

三、标准主要内容及说明

3.1 范围

本文件规定了铜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铜铁锰酸钠。

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

YS/T 1006 镍钴锰酸锂化学分析方法

3.3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

3.4 技术要求

3.4.1 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23.0-44.8%。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3的规定。

1. 铜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 | 17~23 |
| Ni+Cu+Fe+Mn | 23.0~44.8 |
| 杂质元素含量 | Cd | ≤0.02 |
| Cr | ≤0.02 |
| Pb | ≤0.02 |
| Si | ≤0.02 |
| SO42- | ≤0.25 |
| 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】考虑后续钠离子电池发展，铜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，因此本标准仅以铜铁锰合量作为控制指标。规定钠含量的要求为17.0~23.0%。

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0.05 %。

【条文说明】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。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，1个在0.1%以上，考虑生产企业产品情况及使用企业要求，因此选取最大值0.05%作为本文件的控制指标。

3.4.4 残余钠含量

产品中的残余钠含量应不大于2.0%。

【条文说明】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2.0%或由供需双方协商确定。

3.4.5 磁性异物

产品中的磁性异物含量应不大于0.0003%。

【条文说明】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（50-6053），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1.4g/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3.0 μm～15.0 μm。

3.4.6.4 比表面积

产品的比表面积应为0.1~1.0 m2/g。

3.4.6.5 pH值

产品的pH值应不大于13.0。

【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，要求不小于1.4 g/cm3。粒度分布指标包含D0、D10、D50、D90和D100，但是除D50外，其余粒度分布指标难以统一标准，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3.0 μm～15.0 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115 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85%。

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300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，因此电性能的电压范围均按2~4V进行规定。

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，但是铜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铜铁锰酸钠ICP-OES分析方法，或按照供需双方协商认可的方法进行。

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0.05 %，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。需方有特殊要求时，按供需双方协商的测试方法进行。

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》，铜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，由于铜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。

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；电压范围按照铜铁锰酸钠的需求改为2~4V。

四、明确标准中涉及专利的情况

本文件不涉及专利问题。

五、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铜铁锰酸钠使用现状，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。

六、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。

七、重大分歧意见的处理经过和依据

无。

八、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铜铁锰酸钠》作为推荐性标准颁布实施。

九、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、废止现行有关标准的建议

无。

十一、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6月