



中华人民共和国国家标准化指导性技术文件

GB/Z XXXXX—XXXX

钠离子电池正极材料通则

General principles of sodium ion battery cathode materials

(点击此处添加与国际标准一致性程度的标识)

(工作组讨论稿)

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 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。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）提出并归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

钠离子电池正极材料通则

1 范围

本文件规定了钠离子正极材料的术语和定义、分类、命名及代号、有害元素限定、技术要求、试验方法、检验规则和标志、包装、运输、贮存及随行文件和订货单内容。

本文件适用于钠离子电池用正极材料。

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/T 23365 钴酸锂电化学性能测试 首次比容量及首次充放电效率测试方法

GB/T 23366 钴酸锂电化学性能测试 放电平台容量比率及循环寿命测试方法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

钠离子电池 sodium ion battery

基于钠离子在电解质中迁移及其在正负极材料中可逆嵌入/脱出的电化学电池。

3.2

钠离子电池正极材料 sodium ion battery cathode materials

钠离子电池中以含钠的化合物为正极活性物质的材料。

3.3

过渡金属氧化物类正极材料 transition metal oxide cathode materials

由过渡金属和氧的多面体层与碱金属和氧的多面体层通过规律性交替排布形成的化合物。

3.4

普鲁士蓝类正极材料 prussian blue cathode materials

由普鲁士蓝结构 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_4^-$ 中引入其他金属离子组成的具有开放型三维通道结构的化合物。

3.5

聚阴离子类正极材料 polyanionic cathode materials

由一系列阴离子四面体 $(\text{XO}_4)^n$ 或其衍生基团 $(\text{X}_m\text{O}_{3m+1})^{n-}$ ($\text{X}=\text{B}, \text{S}, \text{P}, \text{Si}, \text{As}, \text{Mo}, \text{W}$ 等)与过渡金属-氧多面体 (MO_x) 构成的化合物。

3.6

层状结构 layered structure

层与层以一定的间隔依次排列形成的结构。

3.7

隧道结构 tunnel structure

由多个不规则的多面体和独特的S型通道连接而成的结构。

3.8

橄榄石结构 olivine structure

六方最密堆积的体系中，一半的正八面体空隙被金属阳离子占据，另有八分之一的正四面体空隙被非金属阴离子占据的结构。

3.9

钠超离子导体结构 sodium superconductor structure

三方晶系，晶格中的八面体和四面体通过顶点相连组成的三维结构骨架。

3.10

钙钛矿 (ABO₃) 结构 perovskite structure

立方体晶形，面心立方格子，由O离子和半径较大的A离子共同组成立方最紧密堆积，而半径较小的B离子则填于1/4的八面体空隙中。

3.11

有害元素 baneful elements

使用过程中会对人体健康造成伤害或危害环境的化学元素的统称。本文件主要指砷、六价铬、镉、铅、汞等。

3.12

比容量 specific capacity

单位质量的活性物质在规定条件下充电或放电的电化学容量，单位为毫安时每克 (mAh/g)。

3.13

充放电效率 efficiency

活性物质在规定条件下的放电容量和充电容量的比值。

3.14

倍率性能 rate capability

活性物质在某一电流下放电容量与某一小电流下放电容量的比值。

3.15

平台容量比率 plateau capacity ratio

活性物质在规定条件下的放电平台容量与放电至终止电压时的放电容量的比值。

3.16

平台容量保持率 plateau capacity retention

活性物质在规定循环次数下的放电平台容量与首次的放电平台容量的比值。

3.17

循环寿命 cycle life

活性物质在规定条件下充电-放电循环，当放电容量与首次放电容量的比值达到规定值时的循环次数。

3.18

磁性异物 magnetic impurities content

活性物质中可以被磁性吸附的杂质。

4 分类

4.1 类别

4.1.1 钠离子电池正极材料包括过渡金属氧化物类正极材料、普鲁士蓝类正极材料、聚阴离子类正极材料。过渡金属氧化物以 Tr 表示，聚阴离子型化合物以 Po 表示，普鲁士蓝类化合物以 Pr 表示。

4.1.2 过渡金属氧化物按结构的差异，主要分为层状结构、隧道结构等两种类别：层状结构以 l 表示，隧道结构以 t 表示。

4.1.3 聚阴离子型化合物按化学成分的差异，主要分为磷酸盐、氟磷酸盐、焦磷酸盐、硫酸盐等四种类别：磷酸盐以 h 表示、氟磷酸盐以 f 表示、焦磷酸盐以 r 表示、硫酸盐以 s 表示。

4.2 过渡金属氧化物类正极材料

过渡金属氧化物类正极材料包括层状过渡金属氧化物材料和隧道型过渡金属氧化物材料，通常用 Na_xM'O₂ 表示，M'为过渡金属，代表钴 (Co)、铁(Fe)、锰 (Mn)、钛 (Ti) 和镍 (Ni) 等。过渡金属氧化物类正极材料的分类如表 1 所示。

表1 过渡金属氧化物类正极材料分类

主金属数量分类	正极材料化学式	名称	代号
一元材料	Na_xCoO_2	钴酸钠正极材料	C
	Na_xMnO_2	锰酸钠正极材料	M
	Na_xVO_2	钒酸钠正极材料	V
	Na_xFeO_2	铁酸钠正极材料	F
二元材料	$\text{Na}[\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}]\text{O}_2$	镍钴酸钠正极材料	NC
	$\text{Na}[\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}]\text{O}_2$	镍铁酸钠正极材料	NF
	$\text{Na}[\text{Ni}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_2$	镍钛酸钠正极材料	NT
	$\text{Na}[\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}]\text{O}_2$	铁钴酸钠正极材料	FC
	$\text{Na}_{2/3}[\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}]\text{O}_2$	铁锰酸钠正极材料	FM
	$\text{Na}_{2/3}[\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{2/3}]\text{O}_2$	锰钴酸钠正极材料	MC
	$\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$	镍锰酸钠正极材料	NM
三元材料	$\text{Na}[\text{Ni}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-x-y}]\text{O}_2$	镍铁锰酸钠正极材料	NTM
	$\text{Na}[\text{Cu}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-x-y}]\text{O}_2$	铜铁锰酸钠正极材料	CFM
	$\text{Na}[\text{Ni}_x\text{Cu}_y\text{Mn}_{1-x-y}]\text{O}_2$	镍铜锰酸钠正极材料	NCM
四元材料	$\text{Na}[\text{Ni}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_z\text{Cu}_{1-x-y-z}]\text{O}_2$	镍铁锰铜酸钠正极材料	NFMC
注：多元材料根据具体金属元素命名			

4.3 普鲁士蓝类正极材料

普鲁士蓝类正极材料的通式为 $\text{Na}_x\text{M}'[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{1-y}\cdot\Box_y\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，其中 M' 为铁 (Fe)、钴 (Co)、镍 (Ni)、锰 (Mn) 等过渡金属元素， \Box 为空位缺陷， $0 < x < 2$ ， $0 < y < 1$ 。 $x > 1$ 称为富态钠或普鲁士白， $x \leq 1$ 为贫态钠。普鲁士蓝类正极材料的分类如表 2 所示。

表2 普鲁士蓝类正极材料分类

主金属元素分类	化学式	名称	代号
锰基	$\text{Na}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{1-y}\cdot\Box_y\cdot n\text{H}_2\text{O}$	锰基普鲁士蓝类正极材料	M-HCF
铁基	$\text{Na}_x\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{1-y}\cdot\Box_y\cdot n\text{H}_2\text{O}$	铁基普鲁士蓝类正极材料	F-HCF
镍基	$\text{Na}_x\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{1-y}\cdot\Box_y\cdot n\text{H}_2\text{O}$	镍基普鲁士蓝类正极材料	N-HCF
铜基	$\text{Na}_x\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{1-y}\cdot\Box_y\cdot n\text{H}_2\text{O}$	铜基普鲁士蓝类正极材料	C-HCF

4.4 聚阴离子类正极材料

聚阴离子类正极材料是由聚阴离子多面体和过渡金属离子多面体通过强共价键连接形成的具有三维网络结构的化合物，钠离子占据其中的通道位置，化学式为 $\text{Na}_x\text{M}'_y(\text{XaOb})_c$ ，其中， M' 为钒 (V)、铁 (Fe)、钛 (Ti)、铬 (Cr)、锰 (Mn)、镍 (Ni) 中的一种或几种；X 为磷 (P)、硅 (Si)、硫 (S)、氟 (F) 等。聚阴离子类正极材料的分类如表 3 所示。

表3 聚阴离子类正极材料分类

分类	化学式	名称	代号
磷酸盐	NaFePO_4	磷酸铁钠正极材料	N'FP
	$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$	磷酸钒钠正极材料	N'VP
	$\text{NaFe}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_3$	磷酸锰铁钠正极材料	N'MFP
硫酸盐	$\text{NaFe}(\text{SO}_2)_2$	硫酸铁钠正极材料	N'FS
焦磷酸盐	$\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	焦磷酸铁钠正极材料	N'FJ
	$\text{Na}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$	焦磷酸钴钠正极材料	N'CJ
氟取代	$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$	氟磷酸钒钠正极材料	N'VPf
	$\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$	氟磷酸铁钠正极材料	N'FPf
氟氧取代	$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{O}_2\text{F}$	氟氧磷酸钒钠正极材料	N'VPfO

5 命名及代号

5.1 过渡金属氧化物类正极材料命名

过渡金属氧化物类正极材料命名用主金属、电池类别元素表示。代号用主金属元素的代号表示。

示例：主金属为镍、铁、锰、铜的过渡金属氧化物类正极材料命名为镍铁锰铜酸钠正极材料，代号为：NFMC。

5.2 普鲁士蓝类正极材料命名

普鲁士蓝类正极材料命名为主金属元素、体系名称表示。代号用主金属元素代号加体系名称代号表示。

示例：主金属元素为锰的普鲁士蓝类正极材料命名为锰基普鲁士蓝正极材料，代号为：M-HCF。

5.3 聚阴离子类正极材料命名

聚阴离子类正极材料命名用主元素、阴离子以及电池类别元素表示。代号用主元素代号、阴离子代号以及电池类别元素对应的代号表示。

示例：主元素为钒，阴离子为磷酸根的正极材料命名为磷酸钒钠正极材料，代号为：NVP。

6 有害元素限定

正极材料中砷、汞、铬（六价）、铅、镉等有害元素的含量应满足表2的要求。

表4 有害元素限定

序号	有害元素	质量分数 (%)
1	砷 (As)	≤ 0.0020
2	汞 (Hg)	≤ 0.0005
3	铬 (Cr^{6+})	≤ 0.0005
4	铅 (Pb)	≤ 0.0020
5	镉 (Cd)	≤ 0.0005

7 技术要求

7.1 总体要求

产品的化学成分、物理性能、电化学性能由具体产品标准规定，7.2~7.7列出了产品的最低要求。

7.2 外观质量

产品的外观应满足表5的要求。

表5 外观

序号	正极材料类别	外观
1	过渡金属氧化物类 (Tr)	灰色、灰黑色或棕灰色粉末，颜色均匀，无结块
2	普鲁士蓝类 (Pr)	蓝色或白色粉末，颜色均匀，无结块
3	聚阴离子型化合物类 (Po)	灰色或灰黑色粉末，颜色均匀，无结块

7.3 水分含量

产品的水分含量应满足表6的要求。

表6 水分含量

序号	正极材料类别	水分含量 (%)	
1	过渡金属氧化物类 (Tr)	≤0.05%	
2	普鲁士蓝类 (Pr)	结晶水≤10%	游离水≤0.5%
3	聚阴离子型化合物类 (Po)	≤0.2%	

7.4 压实密度

产品的压实密度应满足表7的要求。

表7 压实密度

序号	正极材料类别		压实密度 (g/cm ³)
1	过渡金属氧化物类 (Tr)	P2型	≥2.6
2		O3型	≥3.0
3	普鲁士蓝类 (Pr)	锰基	≥0.6
4		铁基	
5		镍基	≥0.5
6		铜基	
7	聚阴离子型化合物类 (Po)	磷酸盐型	≥1.5
8		硫酸盐型	≥2.0
9		焦磷酸盐型	≥1.8
10		氟磷酸盐型	≥2.0

7.5 粒度分布

钠离子电池正极材料的粒度分布D50应在 $1\ \mu\text{m}\sim 5\ \mu\text{m}$ 之间。

7.6 pH值

产品的pH值应满足表8的要求。

表8 pH值

序号	正极材料类别		pH
1	过渡金属氧化物类 (Tr)		9.0~13.5
2	普鲁士蓝类 (Pr)		6.0~10.0
3	聚阴离子型化合物类 (Po)	磷酸盐型、焦磷酸盐型、氟磷酸盐型	7.0~11.0
4		硫酸盐型	3.0~5.0

7.7 电化学性能

产品的电化学性能应满足表9的要求。

表9 电化学性能

序号	正极材料类别		0.1C首次放电比容量 (mAh/g)	0.1C首次充放电效率 (%)	循环寿命 (次)
1	过渡金属氧化物类 (Tr)	P2型	≥ 100	≥ 90	≥ 1000
2		03型	≥ 120	≥ 90	≥ 1000
3	普鲁士蓝类 (Pr)	锰基	≥ 120	≥ 95	≥ 1000
4		铁基	≥ 130	≥ 95	≥ 1000
5		镍基	≥ 120	≥ 95	≥ 1000
6		铜基	≥ 130	≥ 95	≥ 1000
7	聚阴离子型化合物类 (Po)	磷酸盐型	≥ 95	≥ 90	≥ 3000
8		硫酸盐型	≥ 80	≥ 90	≥ 1000
9		焦磷酸盐型	≥ 90	≥ 85	≥ 3000
10		氟磷酸盐型	≥ 100	≥ 90	≥ 3000

8 试验方法

8.1 外观质量

产品外观质量用目视检查。

8.2 水分含量

产品水分含量的测定按GB/T 6283的规定进行。

8.3 pH值

产品pH值的测定按GB/T 5211.6的规定进行。

8.4 其他指标

产品化学成分、物理性能、电化学性能的测定按照产品标准规定的方法或供需双方认可的方法进行。

9 检验规则

9.1 检查与验收

9.1.1 产品应由供方或第三方进行检验，保证产品质量符合本文件及订货单的规定。

9.1.2 需方可对收到的产品按照本文件及订货单的规定进行检验。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3个月内向供方提出，由供需双方协商解决。如需仲裁，仲裁取样在需方，由供需双方共同进行。

9.2 组批

产品应成批提交验收，每批应由同一牌号、同一生产周期、同一化学成分的产品混合组成，每批重量不超过6 t。需方有特殊要求时，由供需双方协商确定。

9.3 检验项目与取样

9.3.1 检验分类

本文件规定的产品检验分为：

- a) 逐批检验；
- b) 周期检验。

9.3.2 逐批检验

每批产品应进行逐批检验。

9.3.3 周期检验

周期检验在正常生产情况下，每1个月应进行1次。当原材料或生产工艺发生重大变化时或长期停产恢复生产时应进行周期检验。

9.3.4 每批产品的检验项目

逐批检验和周期检验的项目及取样数量按产品标准的要求执行。

9.3.5 取样数量

产品的取样方法按GB/T 5314的规定进行。每批取样总量2~3 kg。

9.4 检验结果的判定

检验结果的判定按产品标准的规定执行。

10 标志、包装、运输、贮存和随行文件

10.1 标志

产品外包装宜附有以下内容：

- a) 产品名称；
- b) 批号；
- c) 净重；
- d) 供方名称；
- e) 厂址；
- f) “防雨”标识。

10.2 包装

10.2.1 产品采用内衬铝塑袋包装，密封后装入外包装桶中，每桶净重 25 kg。

10.2.2 产品采用内衬铝塑袋的编织袋包装，密封，每袋净重 500 kg 或 1000kg。

10.2.3 需方对包装有特殊要求时，由供需双方协商确定。

10.3 运输、贮存

10.3.1 产品在运输过程中应避免损坏包装。

10.3.2 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。

10.4 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：

- a) 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。
- b) 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。
- c) 产品质量控制过程中的检验报告及成品检验报告；
- d) 产品使用说明：正确搬运、使用、贮存方法等；
- e) 其他。

11 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内，列出如下内容：

- a) 产品名称；
- b) 牌号；
- c) 化学成分（特殊要求）；
- d) 净重和件数；
- e) 本文件编号；
- f) 其他。