



# 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、化学成分、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

由过渡金属元素（如镍、钴、锰、铁等）与氧元素组成的化合物，作为钠离子电池的正极材料活性物质。

### 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 $(\text{MO}_x)$ 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。

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。

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。

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。

### 3.8

#### 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）。

### 3.9

#### 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。

## 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。

4.1.3 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 P 表示、氟磷酸盐以 f 表示、焦磷酸盐以 J 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  $\text{Na}_x\text{M}'\text{O}_2$  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	$\text{Na}_x\text{CoO}_2$	钴酸钠正极材料	C
	$\text{Na}_x\text{MnO}_2$	锰酸钠正极材料	M
	$\text{Na}_x\text{VO}_2$	钒酸钠正极材料	V
	$\text{Na}_x\text{FeO}_2$	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	NFM
	$\text{Na}[\text{Cu}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-x-y}]\text{O}_2$	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	N'CM
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

主金属数量分类	正极材料化学式	名称	代号
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  $\text{Na}_x\text{M}'[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{1-y}\cdot\text{O}_y\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，其中  $\text{M}'$  为铁 (Fe)、钴 (Co)、镍 (Ni)、锰 (Mn) 等过渡金属元素， $\square$  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	$\text{Na}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{1-y}\cdot\text{O}_y\cdot n\text{H}_2\text{O}$	锰基普鲁士蓝类正极材料	M-HCF
铁基	$\text{Na}_x\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{1-y}\cdot\text{O}_y\cdot n\text{H}_2\text{O}$	铁基普鲁士蓝类正极材料	F-HCF
镍基	$\text{Na}_x\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{1-y}\cdot\text{O}_y\cdot n\text{H}_2\text{O}$	镍基普鲁士蓝类正极材料	N-HCF
铜基	$\text{Na}_x\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{1-y}\cdot\text{O}_y\cdot n\text{H}_2\text{O}$	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， $\text{M}'$  为钒 (V)、铁 (Fe)、钛 (Ti)、铬 (Cr)、锰 (Mn)、镍 (Ni) 等中的一种或几种；X 为磷 (P)、硅 (Si)、硫 (S)、氟 (F) 的一种或几种等。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	$\text{NaFePO}_4$	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
	$\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$	磷酸焦磷酸铁钠正极材料	N'FJP
硫酸盐	$\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$	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 技术要求

## 6.1 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。

## 6.2 化学成分

产品的化学成分应符合表4的规定。

表4 化学成分

正极材料类别	化学成分	含量（质量分数）/%
过渡金属氧化物类（Tr）	Na	17.00~23.00
	主金属元素之和	39.00~70.00
	Cd	≤0.02
	Cr	≤0.02
	Pb	≤0.02
	Si	≤0.02
	S	≤0.1
聚阴离子型化合物类（Po）	Na	11.00~17.00
	主元素	15.00~28.00
	阴离子	16.00~25.00
	C	1.00~6.00
	Ca	≤0.03
	Cu	≤0.01
	Zn	≤0.01
	Ni	≤0.01
	K	≤0.03
	Cr	≤0.03

注：普鲁士蓝类（Pr）化学成分按照供需双方协商确定。

## 6.3 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

#### 6.4 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%	

#### 6.5 压实密度

粉末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 <sup>3</sup> )
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

#### 6.6 粒度分布

钠离子电池正极材料的粒度分布D50应满足表8的要求。

表 8 粒度分布 D50

序号	正极材料类别	粒度分布D50 (μm)
1	过渡金属氧化物类 (Tr)	5.0~10.0
2	普鲁士蓝类 (Pr)	1.0~3.0
3	聚阴离子型化合物类 (Po)	5.0~10.0

## 6.7 pH 值

产品的pH值应满足表8的要求。

表 9 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

## 6.8 电化学性能

产品的电化学性能应满足表9的要求。

表 10 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 (%)
1	过渡金属氧化物类 (Tr)	P2型	≥100	≥90
2		O3型	≥120	≥90
3	普鲁士蓝类 (Pr)	锰基	≥120	≥95
4		铁基	≥130	≥95
5		镍基	≥120	≥95
6		铜基	≥130	≥95
7	聚阴离子型化合物类 (Po)	磷酸盐型	≥95	≥90
8		硫酸盐型	≥80	≥90
9		焦磷酸盐型	≥90	≥85
10		氟磷酸盐型	≥100	≥90

## 7 试验方法

### 7.1 化学成分

过渡金属氧化物类正极材料、聚阴离子型化合物类正极材料化学成分测定分别参考附录A、B的规定进行。普鲁士蓝类正极材料化学成分测定根据双方协商一致的方法进行。

### 7.2 外观质量

产品外观质量用目视检查。

### 7.3 水分含量

产品水分含量的测定按GB/T 6283的规定进行。

### 7.4 压实密度

产品粉末压实密度测定参考附录C的规定进行。

## 7.5 粒度分布 D50

产品粒度分布D50按GB/T 19077的规定进行。

## 7.6 pH 值

产品pH值的测定按GB/T 5211.6的规定进行。

## 7.7 电化学性能

过渡金属氧化物类正极材料、普鲁士蓝类和聚阴离子型化合物类正极材料电化学性能的测定参考附录D、E的规定进行。

## 8 检验规则

### 8.1 检查与验收

8.1.1 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，并填写随性文件。

8.1.2 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。

### 8.2 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。

### 8.3 检验项目与取样

#### 8.3.1 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。

#### 8.3.2 逐批检验

每批产品应进行逐批检验。

#### 8.3.3 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。需方有特殊要求时，可双方协商确定。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。

#### 8.3.4 逐批检验和周期检验项目及取样数量

8.3.4.1 逐批检验和周期检验项目及取样数量见表 11。

表 11 检验项目及取样

检验项目	取样数量	要求的章条号	试验方法的章条号	检验类别
化学成分	每批 1 份	6.2	7.1	逐批检验
外观质量	逐桶（袋）	6.3	7.2	逐批检验
水分含量	每批 1 份	6.4	7.3	逐批检验
压实密度	每批 1 份	6.5	7.4	逐批检验
粒度分布	每批 1 份	6.6	7.5	逐批检验
pH 值	每批 1 份	6.7	7.6	逐批检验
首次放电比容量	每批 1 份	6.8	7.7	周期检验

首次充放电效率	每批 1 份	6.8	7.7	周期检验
---------	--------	-----	-----	------

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。

### 8.3.5 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。

### 8.4 检验结果的判定

检验结果的判定按产品标准的规定执行。

## 9 标志、包装、运输、贮存和随行文件

### 9.1 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。

### 9.2 包装

9.2.1 产品宜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，或直接密封，每袋净重 500 kg 或 1000kg。

9.2.2 需方对包装有特殊要求时，由供需双方协商确定。

### 9.3 运输、贮存

9.3.1 产品在运输过程中应避免损坏包装。

9.3.2 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 1 年。

### 9.4 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）；
  - 产品获得的质量认证及带供方质量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) 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。

## 10 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。

## 附录 A

(资料性)

## 过渡金属氧化物类正极材料化学成分的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法

## A.1 概要

本测试方法适用于钠离子电池正极材料过渡金属氧化物中主元素钠和镍、铁、铜、钴、锰、钒、钛等含量及杂质元素硅、铅、镉、铬、硫含量的测定。

注：主元素镍、铁、铜、钴、锰、钒、钛等根据实际产品所含元素进行测定。

## A.2 试剂和材料

除非另有说明，本附录所用试剂均为分析纯及以上的试剂。钠和硅标准液使用非玻璃仪器操作。

A.2.1 水，GB/T 6682规定的二级及以上纯度。

A.2.2 盐酸（1+1）。

A.2.3 硅、铅、镉、铬、硫混合元素的标准贮存溶液（1000  $\mu\text{g/mL}$ ）：有证标准贮存溶液。

A.2.4 钠、镍、铁、铜、钴、锰、钒、钛等元素的标准贮存溶液（1000  $\mu\text{g/mL}$ ）：有证标准贮存溶液。

A.2.5 硅、铅、镉、铬、硫混合标准溶液 A（20 $\mu\text{g/mL}$ ）：移取2.00mL 硅、铅、镉、铬、硫混合元素的标准贮存溶液（A.2.3），置于 100 mL 容量瓶中，加入 2 mL 盐酸（A.2.2），以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含 20 $\mu\text{g}$  硅、铅、镉、铬、硫。

A.2.6 钠、镍、铁、铜、钴、锰、钒、钛等混合标准溶液A（20 $\mu\text{g/mL}$ ）：分别移取 2.00 mL 钠标准贮存溶液（A.2.4）、2.00 mL 镍标准贮存溶液（A.2.4）、2.00 mL铁标准贮存溶液（A.2.4）、2.00 mL铜标准贮存溶液（A.2.4）、2.00 mL钴标准贮存溶液（A.2.4）、2.00 mL锰标准贮存溶液（A.2.4）、2.00 mL钒标准贮存溶液（A.2.4）、2.00 mL钛标准贮存溶液（A.2.4），置于 100 mL 容量瓶中，加入 2mL 盐酸（A.2.2），以水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含20 $\mu\text{g}$ 钠、镍、铁、铜、钴、锰、钒、钛。

A.2.7 钠、镍、铁、铜、钴、锰、钒、钛等混合标准溶液 B（50  $\mu\text{g/mL}$ ）：分别移取 5.00 mL 钠标准贮存溶液（A.2.4）、5.00 mL 镍标准贮存溶液（A.2.4）、5.00 mL 铁标准贮存溶液（A.2.4）、5.00 mL 铜标准贮存溶液（A.2.4）、5.00 mL 钴标准贮存溶液（A.2.4）、5.00 mL 锰标准贮存溶液（A.2.4）、5.00 mL 钒标准贮存溶液（A.2.4）、5.00 mL 钛标准贮存溶液（A.2.4），置于100mL容量瓶中，加入 2mL 盐酸（A.2.4），以水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 50  $\mu\text{g}$  钠、镍、铁、铜、钴、锰、钒、钛等。

## A.3 设备

A.3.1 电感耦合等离子体原子发射光谱分析仪。

A.3.2 推荐的分析谱线见表A.1。

表 A.1 推荐的分析谱线

元素	波长 /nm
Ni	231.604
Fe	259.940
Mn	257.610
Na	589.592
Co	230.786

V	309.311
Ti	334.941
Pb	182.205
Si	212.412
Cd	228.802
Cr	283.563
S	182.034

#### A.4 样品

样品分析前应于110°C±5°C下烘干2 h，取出，并置于干燥器中冷却至室温后称取。

#### A.5 试验步骤

##### A.5.1 试料

称取0.4000 g ( $m_0$ ) 样品 (A.4)。

##### A.5.2 平行试验

平行做两份试验，取其平均值。

##### A.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

#### A.6 测定

##### A.6.1 杂质元素工作曲线的绘制

A.6.1.1 分别移取 0 mL、1.00 mL、2.50 mL、5.00 mL、10.00 mL、12.50 mL 硅、铅、镉、铬、硫混合标准溶液 A (A.2.5)，置于一组 100 mL 的容量瓶中，各加入 2 mL 硫酸 (A.2.4)，以水稀释至刻度，混匀。

A.6.1.2 于电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (A.3.1) 上，按选定的分析谱线测定待测元素的发射强度，以待测元素的质量浓度为横坐标，对应的发射强度 (减去“零”溶液的发射强度) 为纵坐标，绘制待测元素的工作曲线。工作曲线的线性相关系数应不小于 0.9995。

##### A.6.2 杂质元素含量的测定

A.6.2.1 将试料 (A.5.1) 置于 100 mL 烧杯中，加入 20 mL 盐酸 (A.2.2)，盖上表面皿，低温加热至完全溶解。冷却至室温，转移至 100 mL 容量瓶，以水稀释至刻度，混匀。

A.6.2.2 于电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (A.3.1) 上，在选定的分析谱线测定空白试液 (A.5.3) 和试液 (A.6.2.1) 中待测元素的发射强度。自工作曲线上查得空白试液中待测元素的质量浓度 ( $\rho_0$ ) 和试液中待测元素的质量浓度 ( $\rho_x$ )。

##### A.6.3 主元素工作曲线的绘制

A.6.3.1 分别移取 0 mL、5 mL、10 mL、25 mL 钠、镍、铁、铜、钴、锰、钒、钛等混合标准溶液 A (A.2.6)，20 mL 钠、镍、铁、铜、钴、锰、钒、钛混合标准溶液 B (A.2.7)，置于一组 100 mL 的容量瓶中，并移取 2.00 mL 钠标准贮存溶液 (A.2.4)、2.00 mL 镍标准贮存溶液 (A.2.4)、2.00 mL 铁标准贮存溶液 (A.2.4)、2.00 mL 铜标准贮存溶液 (A.2.4)、2.00 mL 钴标准贮存溶液 (A.2.4)、2.00 mL 锰标准贮存溶液 (A.2.4)、2.00 mL 钒标准贮存溶液 (A.2.4)、2.00 mL 钛标准贮存溶液 (A.2.4)、于另一个 100 mL 的容量瓶中，然后各加入 2 mL 盐酸 (1.2.2)，以水稀释至刻度，混匀。

A.6.3.2 于电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (A.3.1) 上，按选定的分析谱线测定待测元素的发射强度，以待测元素的质量浓度为横坐标，对应的发射强度 (减去“零”溶液的发射强度) 为纵坐标，绘制

待测元素的工作曲线。工作曲线的线性相关系数应不小于 0.9995。

#### A.6.4 主元素含量的测定

A.6.4.1 从试液 (A.6.2.1) 中移取 2 mL 至另一个 100 mL 容量瓶中, 加入 2 mL 盐酸 (A.2.2), 以水稀释至刻度, 混匀。

A.6.4.2 于电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (A.3.1) 上, 在选定的分析谱线测定空白试液 (A.5.3) 和试液 (A.6.4.1) 中待测元素的发射强度。自工作曲线上查得空白试液中待测元素的质量浓度 ( $\rho_0$ ) 和试液中待测元素的质量浓度 ( $\rho_x$ )。

#### A.7 试验数据处理

杂质元素、主元素含量以该元素的质量分数数  $\omega_x$  计, 按公式 (A.1) 计算:

$$\omega_x = \frac{(\rho_x - \rho_0) \times V \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \dots \dots \dots (A.1)$$

式中:

$\rho_x$ —自工作曲线上查得试液中被测元素的质量浓度, 单位为微克每毫升 ( $\mu\text{g/mL}$ );

$\rho_0$ —自工作曲线上查得空白试液中被测元素的质量浓度, 单位为微克每毫升 ( $\mu\text{g/mL}$ );

$V$ —试液定容的体积, 单位为毫升 (mL);

$m$ —试料的质量, 单位为克 (g)。

计算结果表示至小数点后两位, 数值修约按 GB/T 8170 的规定执行。

## 附录 B

(资料性)

## 聚阴离子型化合物类正极材料化学成分测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法

## B.1 概要

本测试方法适用于钠离子电池正极材料聚阴离子型化合物中主元素钠、铁、锰、磷、硫、氟等含量及杂质元素钙、铜、锌、镍、钾、铬含量的测定。

注：主元素钠、铁、锰、磷、硫、氟等根据实际产品所含元素进行测定。

## B.2 试剂和材料

除非另有说明，本附录所用试剂均为分析纯及以上的试剂。钠和硅标准液使用非玻璃仪器操作。

B.2.1 水，GB/T 6682规定的二级及以上纯度。

B.2.2 硫酸 ( $\rho=1.84 \text{ g/mL}$ )。

B.2.3 盐酸 ( $\rho=1.19 \text{ g/mL}$ )。

B.2.4 硝酸 ( $\rho=1.42 \text{ g/mL}$ )。

B.2.5 钙、铜、锌、镍、钾、铬混合元素的标准贮存溶液 ( $1000 \mu\text{g/mL}$ )：有证标准贮存溶液。

B.2.6 钠、铁、锰、磷、硫、氟元素等的标准贮存溶液 ( $1000 \mu\text{g/mL}$ )：有证标准贮存溶液。

B.2.7 钙、铜、锌、镍、钾、铬混合标准溶液 A ( $20 \mu\text{g/mL}$ )：移取 2.00 mL 钙、铜、锌、镍、钾、铬混合元素的标准贮存溶液 (B.2.5)，置于 100 mL 容量瓶中，加入 2 mL 硝酸 (B.2.4)，以水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 20  $\mu\text{g}$  钙、铜、锌、镍、钾、铬。

B.2.8 钠、铁、锰、磷、硫、氟等混合标准溶液 A ( $20 \mu\text{g/mL}$ )：分别移取 2.00 mL 钠标准贮存溶液 (B.2.6)、2.00 mL 铁标准贮存溶液 (B.2.6)、2.00 mL 锰标准贮存溶液 (B.2.6)、2.00 mL 磷标准贮存溶液 (B.2.6)、2.00 mL 硫标准贮存溶液 (B.2.6)、2.00 mL 氟标准贮存溶液 (B.2.6) 等，置于 100 mL 容量瓶中，加入 2 mL 硝酸 (B.2.4)，以水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 20  $\mu\text{g}$  钠、铁、锰、磷、硫、氟等。

B.2.9 钠、铁、锰、磷、硫、氟等混合标准溶液 B ( $50 \mu\text{g/mL}$ )：分别移取 5.00 mL 钠标准贮存溶液 (B.2.6)、5.00 mL 铁标准贮存溶液 (B.2.6)、5.00 mL 锰标准贮存溶液 (B.2.6)、5.00 mL 磷标准贮存溶液 (B.2.6)、5.00 mL 硫标准贮存溶液 (B.2.6)、5.00 mL 氟标准贮存溶液 (B.2.6) 等，置于 100 mL 容量瓶中，加入 2 mL 硝酸 (B.2.4)，以水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 20  $\mu\text{g}$  钠、铁、锰、磷、硫、氟等。

## B.3 设备

B.3.1 电感耦合等离子体原子发射光谱仪，光学分辨率在 200 nm 处不大于 0.01 nm。

B.3.2 推荐的分析谱线见表 B.1。

表 B.1 推荐的分析谱线

元素	波长 /nm
Ca	396.847
Cu	327.396
Zn	206.200
Ni	231.604

K	766.490
Cr	206.157
Na	589.592
Fe	259.940
P	214.914
Mn	279.5
S	182.0
F	697.5
Cr	206.157

#### B.4 样品

样品为粉末状。

#### B.5 试验步骤

##### B.5.1 试料

称取0.4000 g ( $m_0$ ) 样品 (1.4)。

##### B.5.2 平行试验

平行做两份试验, 取其平均值。

##### B.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

#### B.6 测定

##### B.6.1 杂质元素工作曲线的绘制

B.6.1.1 分别移取 0 mL、1.00 mL、2.50 mL、5.00 mL、10.00 mL、12.50 mL 钙、铜、锌、镍、钾、铬混合标准溶液 A (B.2.7), 置于一组 100 mL 的容量瓶中, 各加入 2 mL 硝酸 (B.2.4), 以水稀释至 刻度, 混匀。

B.6.1.2 于电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (B.3.1) 上, 按选定的分析谱线测定待测元素的发射强度, 以待测元素的质量浓度为横坐标, 对应的发射强度 (减去“零”溶液的发射强度) 为纵坐标, 绘制待测元素的工作曲线。工作曲线的线性相关系数应不小于 0.9995。

##### B.6.2 杂质元素含量的测定

B.6.2.1 将试料 (B.5.1) 置于 100 mL 烧杯中, 加入约 5 mL 硝酸 (B.2.4) 和约 10 mL 硫酸 (B.2.2) 加热至乳白色, 取下冷却至室温, 加入约 15 mL 盐酸 (B.2.3), 加热至溶液澄清, 冷却至室温, 转移至 100 mL 容量瓶, 加入 2 mL 硝酸 (B.2.4), 以水稀释至刻度, 混匀。

B.6.2.2 于电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (B.3.1) 上, 在选定的分析谱线测定空白试液 (B.5.3) 和试液 (B.6.2.1) 中待测元素的发射强度。自工作曲线上查得空白试液中待测元素的质量浓度 ( $\rho_0$ ) 和试液中待测元素的质量浓度 ( $\rho_x$ )。

##### B.6.3 主元素工作曲线的绘制

B.6.3.1 分别移取 0 mL、5 mL、10 mL、25 mL 钠、铁、锰、磷、硫、氟等混合标准溶液 A (B.2.8), 20 mL 钠、铁、锰、磷、硫、氟等混合标准溶液 B (B.2.9), 置于一组 100 mL 的容量瓶中, 并移取 2.00 mL 钠标准贮存溶液 (B.2.6)、2.00 mL 铁标准贮存溶液 (B.2.6)、2.00 mL 锰标准贮存溶液 (B.2.6)、2.00 mL 磷标准贮存溶液 (B.2.6)、2.00 mL 硫标准贮存溶液 (B.2.6)、2.00 mL 氟标准贮存溶液 (B.2.6)

等于另一个 100 mL 的容量瓶中，然后各加入 2 mL 硝酸（1.2.4），以水稀释至刻度，混匀。

B. 6. 3. 2 于电感耦合等离子体原子发射光谱仪（B.3.1）上，按选定的分析谱线测定待测元素的发射强度，以待测元素的质量浓度为横坐标，对应的发射强度（减去“零”溶液的发射强度）为纵坐标，绘制待测元素的工作曲线。工作曲线的线性相关系数应不小于 0.9995。

#### B. 6. 4 主元素含量的测定

B. 6. 4. 1 从试液（B.6.2.1）中移取 1 mL 至另一个 100 mL 容量瓶中，加入 2 mL 硝酸（B.2.4），以水稀释至刻度，混匀。

B. 6. 4. 2 于电感耦合等离子体原子发射光谱仪（B.3.1）上，在选定的分析谱线测定空白试液（B.5.3）和试液（B.6.2.1）中待测元素的发射强度。自工作曲线上查得空白试液中待测元素的质量浓度（ $\rho_0$ ）和试液中待测元素的质量浓度（ $\rho_x$ ）。

#### B. 7 试验数据处理

杂质元素、主元素含量以该元素的质量分数 $\omega_x$ 计，按公式（B.1）计算：

$$\omega_x = \frac{(\rho_x - \rho_0) \times V \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \dots\dots\dots (B.1)$$

式中：

$\rho_x$ —自工作曲线上查得试液中被测元素的质量浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

$\rho_0$ —自工作曲线上查得空白试液中被测元素的质量浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

$V$ —试液定容的体积，单位为毫升（mL）；

$m$ —试料的质量，单位为克（g）。

计算结果表示至小数点后两位，数值修约按 GB/T 8170 的规定执行。

## 附录 C (资料性) 粉末压实密度测定

### C.1 原理

待测粉末材料在外力的作用下被压缩，压缩过程中粉末间的空隙被填充，颗粒间接触面积增大，使原子间产生吸引力且颗粒间的机械契合作用增强，从而形成具有一定密度和强度的压坯，通过对压坯厚度的测量并结合模具直径计算其体积，进一步计算某一压强下粉末材料压实密度。

### C.2 试剂和材料

C.2.1 无水乙醇：分析纯。

C.2.2 无尘纸。

C.2.3 称量纸。

### C.3 仪器设备

C.3.1 天平。分辨率0.0001 g，精度 $\pm 0.0001$  g。

C.3.2 测厚仪。精度0.001 mm。

C.3.3 粉末压实密度测试系统。粉末压实密度测试系统由测试模具、加压系统、测厚系统等构成，分别满足以下要求：

- a) 测试模具：测试模具为高硬度耐磨材质的双开口圆筒，内含不锈钢、陶瓷或其他高硬度材质垫片，垫片含上下两个，另配备不锈钢上下压头，其中模具直径 13 mm（建议）、15 mm、16 mm、20 mm 等多尺寸可选，上下垫片、上下压头应与模具内径相匹配。
- b) 加压系统：加压系统分为自动加压和手动加压两种方式，应实现不小于 63 MPa 的加压压强，压强可稳定保持，重复测试施压速率应稳定且一致。
- c) 测厚系统：能够精确读取厚度信息，偏差不小于 0.001 mm。

C.3.4 根据生产设备条件，可选用一体化自动加压测厚数据采集系统，系统包含自动加压、测厚、数据采集及计算等模块，可实现数据自动输出。

### C.4 样品

样品无明显结块、团聚及吸潮现象。

### C.5 试验步骤

#### C.5.1 设备准备

C.5.1.1 使用无水乙醇（C.2.1）和润湿的无尘纸（C.2.3）清洁模具内腔及上下垫片，确保清洁完全，以擦拭后无尘纸无肉眼可见污渍为标准。

C.5.1.2 测试前应目视检查模具内腔及上下垫片，无肉眼可见的划痕、凹坑，确保垫片可流畅地进入内腔且测试过程中无明显溢料。

#### C.5.2 参数设定

##### C.5.2.1 自动测试系统-加压模式

选择加压测试模式，软件端设定不小于 63 MPa 的单点或多点测试压强，加料量宜填充模具内腔容量的 $1/3 \sim 2/3$ ，推荐保压时间 $\geq 10$ s。

称样量 $1.0 \pm 0.005$ （差重法）

加压位移控制 $10 \text{ mm/min}$ ；加压保载时间 $10$ s。

### C.5.2.2 自动测试系统-卸压模式

首先，选择卸压测试模式，软件端设定不小于 63 MPa 的单点或多点加压测试压强，设定保压时间 $\geq 10\text{s}$ ；然后，设置大于 0 MPa 的卸压压强，结合设备控制的稳定性，选择合适的卸压压强，一般为 0 MPa~10 MPa，设定保压时间 $\geq 10\text{s}$ 。

卸压位移控制 $10\text{mm}/\text{min}$ ；卸压保载时间 $10\text{s}$ 。

## C.6 操作流程

### C.6.1 厚度复位

测试前开启设备，应进行厚度归零或基线验证，或按照推荐方式进行。

校准操作：

- 将模具置于压托圆圈中央，调节压杆与压板间隙至约 1~2mm；
- 将“力”清零，点击软件【运行】进行试验；
- 测试结束后，将“位移”和“变形”清零；
- 点击【慢下】，稍稍分离“压杆”和“压板”，再次点击【运行】，确认“位移” $\leq 0.010\text{mm}$ 。

位移控制：速度 $0.2\text{mm}/\text{min}$ 。

### C.6.2 自动测试系统

C.6.2.1 用天平（C.3.1）和称量纸（C.2.3）称取一定质量的样品，依次将下垫片、样品、上垫片装入测试模具内腔中，确保样品均匀分布于模具内（加料量宜填充模具内腔容量的 1/3~2/3），将模具放入加压系统中。

C.6.2.2 按照 C.5.2.1 或 C.5.2.2 中设定的参数，软件端输入样品量（m）并开启测试，测试完成后进行导出。

### C.6.3 手动测试系统

C.6.3.1 将已准备好的模具连同上下垫片及上下压头/压盘进行测试前初始厚度测量，记为  $H_1$ 。

C.6.3.2 用天平（C.3.1）和称量纸（C.2.3）称取一定质量的样品，依次将下垫片、样品、上垫片装入测试模具内腔中，确保样品均匀分布于模具内（加料量宜填充模具内腔容量的 1/3~2/3），将模具放入加压系统中。

C.6.3.3 手动加压至待测压强保持一定时间（ $\geq 10\text{s}$ ）。

C.6.3.4 加压完成后，取出模具连同上下压头/压盘进行总体厚度测量，记为  $H_2$ 。

## C.7 实验数据处理

C.7.1 若使用自动测试系统，可直接读取粉末压实密度数据。

C.7.2 若使用手动测试系统，按公式（C.1）计算粉末压实密度。

$$\rho = \frac{m}{3.14 \times (\frac{d}{2})^2 \times (H_2 - H_1)} \dots\dots\dots (C.1)$$

式中：

$\rho$ —压实密度，单位为克每立方厘米（ $\text{g}/\text{cm}^3$ ）

$m$ —试样量，单位为克（g）

$d$ —模具的直径，单位为厘米（cm）

$H_2$ —加试样压实后综合测量厚度，单位为厘米（cm）

$H_1$ —加试样前初始厚度，单位为厘米（cm）。

粉末压实密度取 3 个平行样品进行测试，计算平均值，计算结果表示到小数点后两位，按 GB/T 8170 的规定进行修约。

## 附录 D

(资料性)

## 过渡金属氧化物类正极材料电化学性能测定

## D.1 概要

本附录适用于钠离子电池过渡金属氧化物类正极材料首次放电比容量、首次充放电效率的测定。

## D.2 试剂和材料

## D.2.1 过渡金属氧化物类正极材料

D.2.2 钠离子电池电解液：碳酸乙烯酯（EC）与碳酸二乙酯（DEC）体积比1:1，含 1mol/L 六氟磷酸钠（NaPF<sub>6</sub>）。

D.2.3 乙醇：工业级。

D.2.4 N-甲基吡咯烷酮：电池级，纯度不小于99.9%，水分不大于0.02%。

D.2.5 粘结剂：聚偏二氟乙烯（PVDF），电池级，重均分子量不小于5×10<sup>5</sup>，水分不大于0.10%。

D.2.6 导电剂：乙炔黑或导电炭黑。

D.2.7 铝箔：电池级，厚度为 10 μm-20 μm。

D.2.8 钠片：厚度为 0.4 mm-0.6 mm。

D.2.9 隔膜：聚烯烃多孔膜或玻璃纤维隔膜。

D.2.10 电池标准结构件。

## D.3 设备

D.3.1 天平：显示分度值至0.0001 g。

D.3.2 分散搅拌机

D.3.3 平板涂覆机

D.3.4 真空烘箱

D.3.5 冲片机

D.3.6 台式数显测厚仪：分辨率1μm。

D.3.7 万分尺

D.3.8 对辊机

D.3.9 惰性气体手套箱：水分含量、氧含量均不大于0.0001%。

D.3.10 恒温箱：温度25°C±1°C，相对湿度小于40%。

D.3.11 电化学性能测试仪：电流电压满量程精度为0.1%。

## D.4 正极片的制备

## D.4.1 称量

过渡金属氧化物类正极材料（D.2.1）、导电剂（6.2.6）、粘结剂（6.2.5）用天平（6.3.1）按照一定配比进行称量，精确到0.0001 g。

注：过渡金属氧化物类正极材料用真空包装袋包装，开封后立即称量制样。

#### D.4.2 制浆

将称量的 N-甲基吡咯烷酮 (NMP)，聚偏二氟乙烯 (PVDF) 加入烧杯中，将烧杯置于分散搅拌机下 (D.3.2)，分散搅拌直至聚偏二氟乙烯 (PVDF) 完全溶解，配成无色透明胶液。将称量的导电剂加入到上述无色透明胶液中，进行混合搅拌。缓慢加入称量的过渡金属氧化物类正极材料 (D.2.1)，分散搅拌均匀，使各种物料均匀混合。

#### D.4.3 涂覆

用平板涂覆机 (D.3.3) 将混合后的正极浆料均匀涂覆在铝箔 (D.2.7) 的一面上。将涂覆后的正极片放入烘箱 (D.3.4) 中，在 110°C 条件下烘烤 2 h~3 h。

#### D.4.4 正极片制作

取烘干并达到可加工要求的正极片 (D.4.3)，使用冲片机 (D.3.5) 冲出直径 (D) 为 12.0 mm~15.0 mm 的正极片，用电子天平 (D.3.1) 称量正极片质量  $m_c$ ，用台式数显测厚仪 (D.3.6) 或万分尺 (D.3.7) 测量正极片厚度  $d_c$ 。使用冲片机 (D.3.5) 冲出与正极片直径相同的铝箔基片，用电子天平 (D.3.1) 称量铝箔基片质量  $m_{Al}$ ，用台式数显测厚仪 (D.3.6) 或万分尺 (D.3.7) 测量铝基片厚度  $d_{Al}$ 。

正极片压实密度按公式 (D.1) 计算：

$$\rho_c = \frac{(m_c - m_{Al}) \times 10^4}{\pi \left(\frac{D}{2}\right)^2 \times (d_c - d_{Al})} \times 100\% \dots \dots \dots (D.1)$$

式中：

$\rho_c$ —正极片压实密度，单位为克每立方厘米 (g/cm<sup>3</sup>)；

$m_c$ —正极片质量，单位为克 (g)；

$m_{Al}$ —铝箔基片质量，单位为克 (g)；

D—正极片直径，单位为厘米 (cm)；

$d_c$ —正极片厚度，单位为微米 (μm)；

$d_{Al}$ —铝箔基片厚度，单位为微米 (μm)。

采用对辊机 (D.3.8) 对烘干后的正极片辊压至目标厚度。使用冲片机 (D.3.5) 冲出直径为 12.0 mm~15.0 mm 足够数量的正极片，用电子天平 (D.3.1) 进行称量，计算试验电池中正极活性物质的质量 ( $m_0$ )。将称量后的正极片放入真空烘箱 (D.3.4) 中，在 105°C±5°C 条件下烘烤 4 h 以上。

试验电池中活性物质的质量按公式 (D.2) 计算：

$$m_0 = (m_c - m_{Al}) \times \omega \dots \dots \dots (D.2)$$

式中：

$m_0$ —试验电池中正极活性物质的质量，单位为克 (g)；

$m_c$ —正极片质量，单位为克 (g)；

$m_{Al}$ —铝箔基片质量，单位为克 (g)；

$\omega$ —正极配方中活性物质的质量分数。

#### D.5 电池的组装

在惰性气体手套箱 (水氧值 ≤ 0.0005%) (D.3.8) 中，以金属钠片作为负极材料，与隔膜、钠离子电池电解液一起装配成试验电池，电池密封后，在恒温箱 (D.3.9) 中，用电化学性能测试仪 (D.3.10) 测试。

#### D.6 电池的测试

##### D.6.1 首次放电比容量、首次充放电效率测试

将制作的试验电池在 25°C 条件下，在电化学性能测试仪上进行充电-放电循环，充放电制度如下：

a) 0.1C 倍率电流充电，截止电流 0.05C，充电限制电压 4.0V；

b) 0.1C 倍率电流放电，放电终止电压 2.0V。

#### D.7 实验数据处理

## D.7.1 首次充放电效率计算

过渡金属氧化物类正极材料的首次充放电效率E，按式（D.3）计算。

$$E = \frac{C_d}{C_c} \times 100\% \dots\dots\dots (D.3)$$

式中：

$C_d$ —首次放电容量，单位为毫安时（mA·h）；

$C_c$ —首次充电容量，单位为毫安时（mA·h）。

## D.7.2 首次放电比容量计算

过渡金属氧化物类正极材料的首次放电比容量Q，按式（6.4）计算。

$$Q = \frac{C_d}{m_0} \dots\dots\dots (D.4)$$

式中：

$C_d$ —首次放电容量，单位为毫安时（mA·h）；

$m_0$ —正极材料中活性物质的质量，单位为克（g）。

## 附录 E

(资料性)

## 聚阴离子化合物类及普鲁士蓝类正极材料电化学性能测定

## E.1 概述

本附录适用于钠离子电池聚阴离子化合物类和普鲁士蓝类正极材料首次放电比容量、首次充放电效率的测定。

## E.2 试剂和材料

E.2.1 电解液：(1±0.5) mol/L 六氟磷酸钠 (NaPF<sub>6</sub>) 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。

E.2.2 N-甲基吡咯烷酮 (NMP)： 电池级。

E.2.3 粘结剂：聚偏二氟乙烯 (PVDF)， 电池级。

E.2.4 导电剂：乙炔黑或科琴黑KB。

E.2.5 铝箔：厚度为 10 μm-25 μm 。

E.2.6 金属钠片：厚度为 0.1 mm-0.25 mm。

E.2.7 隔膜：玻璃纤维、聚乙烯、聚丙烯或同等性能隔膜。

E.2.8 正极材料活性物质 (聚阴离子化合物类或普鲁士蓝类)

## E.3 设备

E.3.1 电子天平：显示分度值至0.0001 g。

E.3.2 电子天平：分度值 0.00001 g。

E.3.3 匀浆机或分散搅拌机。

E.3.4 涂膜制备器或自动涂布机。

E.3.5 烘箱：110°C~160°C。

E.3.6 冲片机

E.3.7 真空烘箱：真空度小于-0.1 MPa，温度范围为110°C~160°C。

E.3.8 惰性气体手套箱：水和氧气含量均不大于0.0001%。

E.3.9 恒温箱：控温精度±1.0 °C。

E.3.10 电化学性能测试仪

E.3.11 扣式电池封装机

E.3.12 绝缘镊子

## E.4 试验步骤

## E.4.1 正极片的制备

将正极材料活性物质 (E.2.8)、导电剂 (E.2.4)、粘结剂 (E.2.3)，按质量分数分别为85%~95%、2%~10%、2%~10%计算，用电子天平 (E.3.1) 称量。然后加入适量N-甲基吡咯烷酮 (NMP) (E.2.2) 用匀浆机或分散搅拌机 (E.3.3) 混匀后，使用涂膜制备器或自动涂布机 (E.3.4) 将浆料均匀涂覆在铝箔 (E.2.5) 上。

涂覆完成后,将涂覆的膜片转移至 100 °C烘箱(E.3.5)中干燥。将干燥后的膜片使用冲片机(E.3.6)切成直径 10mm~20mm 的正极片,同时冲出同样大小的铝箔基片,用电子天平(E.3.2)称重,并记录编号。随后将正极片转移至真空烘箱(E.3.7)中进行烘干处理,烘烤温度 100 °C。

试验电池中正极材料活性物质的质量按式(E.1)计算:

$$m = (m_c - m_{Al}) \times \omega \dots\dots\dots (E.1)$$

式中:

$m$ —试验电池中正极活性物质的质量,单位为克(g);

$m_c$ —正极片质量,单位为克(g);

$m_{Al}$ —铝箔基片质量,单位为克(g);

$\omega$ —正极配方中活性物质的质量分数。

## E.4.2 电池的组装

在惰性气体手套箱(E.3.8)中,以金属钠片(E.2.6)作为负极材料,用隔膜(E.2.7)、电解液(E.2.1)、扣式电池标准结构件(E.2.8),将E.4.1中制备的正极片和金属钠片(E.2.6)装配成试验电池后,用电化学性能测试仪(E.3.10)测试。装配过程可参考下列步骤:

- a) 负极壳开口向上,平整的放于水平台面上;
- b) 用绝缘镊子(E.3.12)依次夹取弹簧支撑片、垫片或泡沫镍片放置于负极壳中;
- c) 用绝缘镊子(E.3.12)夹取金属钠片(E.2.6)置入垫片或泡沫镍片上,并确保弹簧支撑片、垫片或泡沫镍片与金属钠片(E.2.6)三者对齐居中;
- d) 取电解液(E.2.1)滴加在金属钠片(E.2.6)表面;
- e) 用绝缘镊子(E.3.12)夹取隔膜(6.1.7),使其完全覆盖金属钠片(6.1.6)并居中;
- f) 取电解液(E.2.1)滴加在隔膜(E.2.7)表面;
- g) 用绝缘镊子(E.3.12)夹取E.4.1中制备的正极片放置于隔膜(E.2.7)正中间位置;
- h) 用绝缘镊子(E.3.12)夹取正极壳放置于负极壳上;
- i) 使用扣式电池封装机(E.3.11)进行扣压封装;
- j) 对组装的试验电池逐一编号并做记录。

## E.5 电池的测试

将6.3.2中组装的试验电池放入恒温箱(E.3.9)中在25 °C条件下,在电化学性能测试仪(E.3.10)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 $C_{C0.1}$ 。

## E.6 结果计算与数据处理

### E.6.1 首次放电比容量

正极活性物质的0.1C首次放电比容量按式(E.2)计算:

$$Q_{D0.1} = \frac{C_{D0.1}}{m} \dots\dots\dots (E.2)$$

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); 计算结果表示至小数点后两位,数值修约按GB/T 8170的规定执行。