

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T XXXXX—XXXX

## 钠离子电池用铜铁锰酸钠

Sodium copper-iron manganate for sodium-ion battery

（征求意见稿）

XXXX—XX—XX 发布

XXXX—XX—XX 实施

中华人民共和国工业和信息化部 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。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由全国化学标准化技术委员会无机化工分技术委员会（SAC/TC63/SC1）和全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC243）共同归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

# 钠离子电池用铜铁锰酸钠

## 1 范围

本文件规定了钠离子电池用铜铁锰酸钠的要求、试验方法、检验规则、标志和随行文件以及包装、运输、贮存。

本文件适用于钠离子电池用铜铁锰酸钠。

注：该产品主要作为钠离子电池的正极材料。

## 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 191—2008 包装储运图示标志

GB/T 5162 金属粉末 振实密度的测定

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 6678 化工产品采样总则

GB/T 6682—2008 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—2022 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

HG/T 3696.1 无机化工产品 化学分析用标准溶液、试剂及制品的制备 第1部分：标准滴定溶液的制备

HG/T 3696.2 无机化工产品 化学分析用标准溶液、试剂及制品的制备 第2部分：杂质标准溶液的制备

HG/T 3696.3 无机化工产品 化学分析用标准溶液、试剂及制品的制备 第3部分：试剂及制品的制备

## 3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

## 4 分子式

$\text{NaCu}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{(1-x-y)}\text{O}_2$  (x: 0~0.2, y: 0.3~0.6)

## 5 要求

5.1 外观：灰黑色或黑色粉末，颜色均一，无结块。

5.2 钠离子电池用铜铁锰酸钠按本文件规定的试验方法检测应符合表 1 和表 2 的规定。

表 1 理化指标

项目	指标
钠（Na，以干基计）w/%	17.0~23.0
铜铁锰（Cu+Fe+Mn，以干基计）含量w/%	42.0~53.0
钙（Ca，以干基计）w/%	协商
镉（Cd，以干基计）w/%	≤0.02
铬（Cr，以干基计）w/%	≤0.02
镁（Mg，以干基计）w/%	协商
铅（Pb，以干基计）w/%	≤0.02
硫（S，以干基计）w/%	≤0.25
硅（Si，以干基计）w/%	≤0.02
锌（Zn，以干基计）w/%	协商
残余钠（Na）w/%	≤2.0
磁性异物w/%	≤0.0003
水分w/%	≤0.2
pH（100g/L上清液）	≤13.0
振实密度/（g/cm <sup>3</sup> ）	≥1.4
粒度分布（D <sub>50</sub> ）/μm	3.0~15.0
比表面积/（m <sup>2</sup> /g）	0.1~1.0

表 2 电化学性能指标

项目	条件	指标
首次放电比容量/（mA·h/g）	电压范围2.0 V~4.0 V，0.1 C 充放电倍率条件下	≥100
首次充放电效率/%	电压范围2.0 V~4.0 V，0.1 C 充放电倍率条件下	≥80
循环寿命/次	电压范围2.0 V~4.0 V，1.0 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	≥100

## 6 试验方法

警告：本试验方法中使用的部分试剂具有毒性或腐蚀性，操作者需小心谨慎！挥发性物质、有刺激性气味物质，操作时应在通风良好的通风橱中进行。如溅到皮肤上立即用水冲洗，严重者立即就医。

### 6.1 一般规定

本文件试验中所用的试剂和水，当未注明其他要求时，应为分析纯试剂和 GB/T 6682—2008 表 1 中规定的三级水。

试验用标准滴定溶液、杂质标准溶液、制剂及制品，当未注明其他要求时，均按 HG/T 3696.1、HG/T 3696.2 和 HG/T 3696.3 的规定制备。

## 6.2 外观检验

在自然光下，于白色衬底的表面皿或白瓷板上用目视法判定外观。

## 6.3 钠含量、铜铁锰含量的测定

### 6.3.1 原理

试样溶解后，使用电感耦合等离子体发射光谱仪，采用标准曲线法测定试样中的钠含量、铜铁锰含量。

### 6.3.2 试剂或材料

#### 6.3.2.1 王水。

使用优级纯试剂配制。

#### 6.3.2.2 盐酸溶液：1+1。

使用优级纯试剂配制。

#### 6.3.2.3 钠、铜、铁、锰混合标准溶液：1 mL 溶液含钠（Na）、铜（Cu）、铁（Fe）、锰（Mn）各 0.1 mg。

分别移取 10.00 mL 按 HG/T 3696.2 配制（或市售）钠标准贮备溶液、铜标准贮备溶液、铁标准贮备溶液和锰标准贮备溶液（质量浓度分别为 1 mg/mL），置于同一 100 mL 容量瓶中，加 5 mL 盐酸溶液（1+1），用水稀释至刻度，摇匀。

#### 6.3.2.4 水：符合 GB/T 6682 规定的二级水。

### 6.3.3 仪器设备

#### 6.3.3.1 电感耦合等离子体原子发射光谱仪（ICP-OES）。

#### 6.3.3.2 真空干燥箱。

### 6.3.4 试验步骤

#### 6.3.4.1 试验溶液 A 的制备

称取约 0.2 g 预先于真空度为 85 Kpa、温度为 110 °C ± 2 °C 的真空干燥箱中干燥不少于 2 h 的试样（精确至 0.0002 g）。置于 100 mL 烧杯中，用少量水润湿，缓慢加 10 mL 王水，盖上表面皿，低温加热至试样完全溶解。冷却后移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液为试验溶液 A，用于钠含量、铜铁锰含量、钙含量、镉含量、铬含量、镁含量、铅含量、硅含量、硫含量和锌含量的测定。

#### 6.3.4.2 空白试验溶液 A 的制备

除不加试料外，其他加入的试剂种类和量与试验溶液A完全相同，并与试验溶液A同时同样处理。

### 6.3.4.3 标准曲线的绘制

按表3的规定移取对应的标准溶液，分别置于2组各6个100 mL容量瓶中，分别加5 mL盐酸溶液，用水稀释至刻度，摇匀。

在电感耦合等离子体原子发射光谱仪上，按表4规定的分析谱线波长，按浓度由低至高的顺序对标准系列溶液进行测量。从每个标准溶液的发射光谱强度减去试剂空白溶液的发射光谱强度，以待测元素的质量浓度（ $\mu\text{g/mL}$ ）为横坐标，对应的发射光谱强度为纵坐标绘制标准曲线。

表3 标准溶液移取体积

序号	标准曲线名称	标准溶液名称	标准溶液移取体积/mL					
1	钠标准曲线	钠标准溶液	0.00	1.00	2.00	5.00	10.00	15.00
2	铜、铁、锰标准曲线	铜、铁、锰混合标准溶液	0.00	1.00	2.00	5.00	10.00	15.00

表4 元素分析谱线

元素	Na	Cu	Fe	Mn
分析谱线波长/nm	589.592	327.393	259.940	257.610

### 6.3.4.4 试验

移取5.00 mL试验溶液A和空白试验溶液A，分别置于2个250 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。在电感耦合等离子体原子发射光谱分析仪上，按表4规定的分析谱线波长测量上述溶液中钠、铜、铁和锰的发射光谱强度。从标准曲线上查得试验溶液A和空白试验溶液A中钠、铜、铁和锰的质量浓度（ $\mu\text{g/mL}$ ）。

### 6.3.5 试验数据处理

#### 6.3.5.1 钠含量、铜含量、铁含量和锰含量的计算

钠含量、铜含量、铁含量、锰含量以钠（Na）、镍（Ni）、铁（Fe）、锰（Mn）的质量分数 $\omega_x$ 计，按公式（1）计算：

$$w_x = \frac{(\rho_x - \rho_0) \times 250 \times 10^{-6}}{m \times (5/250)} \times 100\% \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$\rho_x$ ——从标准曲线上查得试验溶液中待测元素的质量浓度的数值，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

$\rho_0$ ——从标准曲线上查得空白试验溶液中待测元素的质量浓度的数值，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

$m$ ——试料的质量的数值，单位为克（g）。

试验结果以平行测定结果的算术平均值为测定结果。两次平行测定结果的绝对差值不大于0.20%。

#### 6.3.5.2 铜铁锰含量的计算

铜铁锰含量以铜、铁、锰3种元素的质量分数之和 $\omega_{\text{Cu+Fe+Mn}}$ 计，按公式（2）计算：

$$\omega_{\text{Cu+Fe+Mn}} = \omega_{\text{Cu}} + \omega_{\text{Fe}} + \omega_{\text{Mn}} \cdots \cdots \cdots (2)$$

式中：

$\omega_{\text{Cu}}$ ——铜的质量分数；

$\omega_{\text{Fe}}$ ——铁的质量分数；

$\omega_{\text{Mn}}$ ——锰的质量分数。

## 6.4 钙含量、镉含量、铬含量、镁含量、铅含量、硫含量、硅含量和锌含量的测定

### 6.4.1 原理

试样溶解后，使用电感耦合等离子体发射光谱仪，采用标准曲线法测定试样中钙含量、镉含量、铬含量、镁含量、铅含量、硫含量、硅含量和锌含量。

### 6.4.2 试剂或材料

#### 6.4.2.1 盐酸溶液：1+1。

使用优级纯试剂配制。

#### 6.4.2.2 钙、镉、铬、镁、铅、硅、锌混合标准溶液 A：1 mL 溶液含钙（Ca）、镉（Cd）、铬（Cr）、镁（Mg）、铅（Pb）、硅（Si）、锌（Zn）各 0.1 mg。

分别移取 10.00 mL 按 HG/T 3696.2 配制（或市售）钙标准贮备溶液、镉标准贮备溶液、铬标准贮备溶液、镁标准贮备溶液、铅标准贮备溶液、硅标准贮备溶液和锌标准贮备溶液（质量浓度分别为 1 mg/mL），置于同一 100 mL 容量瓶中，加 5 mL 盐酸溶液，用水稀释至刻度，摇匀。

#### 6.4.2.3 镉、铬、铅、硅、钙、镁、锌混合标准溶液 B：1 mL 溶液含镉（Cd）、铬（Cr）、铅（Pb）、硅（Si）、钙（Ca）、镁（Mg）、锌（Zn）各 0.01 mg。

分别移取 10.00 mL 钙、镉、铬、镁、铅、硅、锌混合标准溶液 A（见 6.4.2.2），置于 100 mL 容量瓶中，加 5 mL 盐酸溶液，用水稀释至刻度，摇匀。

#### 6.4.2.4 硫标准溶液：1 mL 溶液含硫（S）0.01 mg。

移取 1.00 mL 按 HG/T 3696.2 配制（或市售）硫标准溶液（1 mg/mL），置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

#### 6.4.2.5 水：符合 GB/T 6682 规定的二级水。

### 6.4.3 仪器设备

电感耦合等离子体原子发射光谱仪（ICP-OES）。

### 6.4.4 试验步骤

#### 6.4.4.1 标准曲线的绘制

按表 5 的规定移取对应的标准溶液，分别置于 2 组各 6 个 100 mL 容量瓶中，分别加 5 mL 盐酸溶液，用水稀释至刻度，摇匀。

在电感耦合等离子体原子发射光谱仪上，按表 6 规定的分析谱线波长，按浓度由低至高的顺序对标准系列溶液进行测量。从每个标准溶液的发射光谱强度减去试剂空白溶液的发射光谱强度，

以待测元素的质量浓度（ $\mu\text{g/mL}$ ）为横坐标，对应的发射光谱强度为纵坐标，绘制标准曲线。

表 5 标准溶液移取体积

序号	标准曲线名称	标准溶液名称	标准溶液移取体积/mL					
1	镉、铬、铅、硅、钙、镁、锌标准曲线	镉、铬、铅、硅、钙、镁、锌混合标准溶液 B(6.4.2.3)	0.00	1.00	2.00	5.00	10.00	20.00
2	硫标准曲线	硫标准溶液	0.00	1.00	2.00	5.00	10.00	20.00

表 6 元素分析谱线

元素	Cd	Cr	Pb	Si	Ca	Mg	Zn	S
元素分析谱线波长/nm	228.802	283.563	182.205	212.412	393.366	279.553	206.200	182.034

#### 6.4.4.2 试验

##### 6.4.4.2.1 钙含量、镉含量、铬含量、镁含量、铅含量、硅含量和锌含量的试验

在电感耦合等离子体原子发射光谱仪，按表 6 规定的分析谱线测量试验溶液 A（6.3.4.1）和空白试验溶液 A（6.3.4.2）中钙、镉、铬、镁、铅、硅、锌的发射光谱强度。从标准曲线上查得试验溶液 A 和空白试验溶液 A 中钙、镉、铬、镁、铅、硅和锌的质量浓度（ $\mu\text{g/mL}$ ）。

若试样中待测元素质量浓度超出标准曲线范围时，重新稀释后进行测定，计算时代入稀释倍数。

##### 6.4.4.2.2 硫含量的试验

移取 5.00 mL 试验溶液 A（6.3.4.1）和空白试验溶液 A（6.3.4.2），分别置于 2 个 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。在电感耦合等离子体原子发射光谱分析仪上，按表 6 规定的分析谱线测量上述溶液中硫的发射光谱强度。从标准曲线上查得硫的质量浓度（ $\mu\text{g/mL}$ ）。

若试样中待测元素质量浓度超出标准曲线范围时，重新稀释后进行测定，计算时代入稀释倍数。

#### 6.4.5 试验数据处理

##### 6.4.5.1 钙含量、镉含量、铬含量、镁含量、铅含量、硅含量和锌含量的计算

镉、铬、铅、硅、钙、镁和锌含量以各元素的质量分数 $\omega_y$ 计，按公式（3）计算：

$$w_y = \frac{(\rho_y - \rho_0) \times 250 \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \dots\dots\dots (3)$$

式中：

$\rho_y$ ——从标准曲线上查得试验溶液 A 中待测元素的质量浓度的数值，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

$\rho_0$ ——从标准曲线上查得空白试验溶液 A 中待测元素的质量浓度的数值，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

$m$ ——试料的质量的数值，单位为克（g）。

试验结果以平行测定结果的算术平均值为测定结果。两次平行测定结果的绝对差值与算术平均值之比不大于 20 %。

#### 6.4.5.2 硫含量的计算

硫含量以硫(S)的质量分数 $\omega_s$ 计,按公式(4)计算:

$$w_s = \frac{(\rho_s - \rho_0) \times 250 \times 10^{-6}}{m(5/100)} \times 100\% \dots\dots\dots (4)$$

式中:

$\rho_s$ ——从标准曲线上查得上机测定溶液中硫的质量浓度的数值,单位为微克每毫升( $\mu\text{g/mL}$ );

$\rho_0$ ——从标准曲线上查得上机测定空白溶液中硫的质量浓度的数值,单位为微克每毫升( $\mu\text{g/mL}$ );

$m$ ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

试验结果以平行测定结果的算术平均值为测定结果。两次平行测定结果的绝对差值与算术平均值之比不大于20%。

### 6.5 残余钠含量的测定

#### 6.5.1 原理

用无水乙醇将试样表面的残余碱溶解,过滤后,使用电位滴定仪,用盐酸标准滴定溶液对滤液进行滴定,使用2种指示剂分别确定滴定终点。

#### 6.5.2 试剂或材料

##### 6.5.2.1 无水乙醇。

##### 6.5.2.2 盐酸标准滴定溶液: $c(\text{HCl}) \approx 0.1 \text{ mol/L}$ 。

##### 6.5.2.3 盐酸标准滴定溶液: $c(\text{HCl}) \approx 0.25 \text{ mol/L}$ 。按下列方法进行配制、标定和结果计算。

a) 配制: 移取22.5 mL盐酸,注入1000 mL水中,混匀。

b) 标定: 称取0.4 g于270℃~300℃灼烧至质量恒定的基准无水碳酸钠,精确至0.0002 g,溶于50 mL水中,加10滴溴甲酚绿—甲基红混合指示液,用配制好的盐酸标准滴定溶液滴定至溶液由绿色变为暗红色,煮沸2 min,冷却后继续滴定至溶液再呈暗红色。同时作空白试验。

c) 结果计算: 盐酸标准滴定溶液浓度 $c$ ,数值以摩尔每升( $\text{mol/L}$ )表示,按公式(5)计算:

$$c = \frac{m \times 1000}{(V_1 - V_2) \times M} \dots\dots\dots (5)$$

式中:

$V_1$ ——滴定时所消耗的盐酸标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升( $\text{mL}$ );

$V_2$ ——空白试验所消耗的盐酸标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升( $\text{mL}$ );

$m$ ——称取基准无水碳酸钠质量的数值,单位为克(g);

$M$ ——无水碳酸钠( $1/2\text{Na}_2\text{CO}_3$ )的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔( $\text{g/mol}$ )( $M=52.99$ )。

两人同时做三平行,每人三平行测定结果的极差与平均值之比不应大于0.2%,两人测定结果之差与两人测定结果平均值之比不应大于0.2%。取两人六平行标定结果的平均值为标定结果,浓度取4位有效数字。

6.5.2.4 甲酚红-亚甲基蓝混合指示液：将 2 体积甲酚红指示液（1 g/L 乙醇溶液）与 1 体积亚甲基蓝指示液（2 g/L 乙醇溶液）混合。

6.5.2.5 甲基红-亚甲基蓝混合指示液：将 2 体积甲基红指示液（1 g/L 乙醇溶液）与 1 体积亚甲基蓝指示液（2 g/L 乙醇溶液）混合。

### 6.5.3 仪器设备

6.5.3.1 磁力搅拌器：配有搅拌子。

6.5.3.2 膜式过滤装置：配有 0.45 μm 微孔滤膜。

### 6.5.4 试验步骤

#### 6.5.4.1 试验溶液的制备

称取约 10.0 g 试样（精确至 0.000 2 g），置于具塞锥形瓶中，加入 100.00 mL 水，盖上塞子后置于磁力搅拌器上，搅拌 30 min。搅拌完成后 1 min 内，用膜式过滤装置过滤，滤液收集至具塞锥形瓶中，此为试验溶液 A，用于碳酸钠的测定。

称取约 10.0 g 试样（精确至 0.000 2 g），置于具塞锥形瓶中，加入 100.00 mL 无水乙醇，盖上塞子后置于磁力搅拌器上，搅拌 30 min。搅拌完成后 1 min 内，用膜式过滤装置过滤，滤液收集至具塞锥形瓶中，此为试验溶液 B，用于氢氧化钠的测定。

#### 6.5.4.2 残余碳酸钠的试验

移取 20.00mL 试验溶液 A，置于锥形瓶中，加入 8 滴甲酚红-亚甲基蓝混合指示液，用盐酸标准滴定溶液（见 6.5.2.3）滴定至蓝色变为亮绿色，记录消耗盐酸标准滴定溶液体积（ $V_1$ ）。再加入 8 滴甲基红-亚甲基蓝混合指示液，继续用盐酸标准滴定溶液（见 6.5.2.3）滴定至亮绿色变为暗紫红色，记录消耗盐酸标准滴定溶液体积（ $V_2$ ）。

#### 6.5.4.3 残余氢氧化钠的试验

移取 20.00mL 试验溶液 B，置于锥形瓶中，加入 8 滴甲酚红-亚甲基蓝混合指示液，用盐酸标准滴定溶液（见 6.5.2.2）滴定至蓝色变为亮绿色为终点，记录消耗盐酸标准滴定溶液体积（ $V_3$ ）。

移取 20.00mL 试验溶液 B，置于锥形瓶中，加入 8 滴甲基红-亚甲基蓝混合指示液，用盐酸标准滴定溶液（见 6.5.2.2）滴定至亮绿色变为暗紫红色为终点，记录消耗盐酸标准滴定溶液体积（ $V_4$ ）。

### 6.5.5 试验数据处理

#### 6.5.5.1 残余碳酸钠含量的计算

残余碳酸钠含量以碳酸钠（ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ）的质量分数  $\omega_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$  计，按公式（6）计算：

$$\omega_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{(V_2 - V_1)cM \times 10^{-3}}{m(20/100)} \times 100\% \dots\dots\dots(6)$$

式中：

$V_2$ ——滴定至第二个变色点时所消耗的盐酸标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

$V_1$ ——滴定至第一个点时所消耗的盐酸标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

$c$ ——盐酸标准滴定溶液（6.5.2.3）浓度的准确数值，单位为摩尔每升（mol/L）；

$M$ ——碳酸钠（ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ）摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（ $M=106.0$ ）；

$m$ ——试料的质量的数值，单位为克（g）。

试验结果以平行测定结果的算术平均值为测定结果。两次平行测定结果的绝对差值与算术平均值之比不大于 20%。

#### 6.5.5.2 残余氢氧化钠含量的计算

残余氢氧化钠含量以氢氧化钠（NaOH）的质量分数 $\omega_{\text{NaOH}}$ 计，按公式（7）计算：

$$\omega_{\text{NaOH}} = \frac{(2V_3 - V_4)cM \times 10^{-3}}{m(20/100)} \times 100\% \dots\dots\dots (7)$$

式中：

$V_3$ ——滴定至第一个变色点时所消耗的盐酸标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

$V_4$ ——滴定至第二个变色点时所消耗的盐酸标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

$c$ ——盐酸标准滴定溶液（6.5.2.2）浓度的准确数值，单位为摩尔每升（mol/L）；

$M$ ——氢氧化钠（NaOH）摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（ $M=40.00$ ）；

$m$ ——试料的质量的数值，单位为克（g）。

试验结果以平行测定结果的算术平均值为测定结果。两次平行测定结果的绝对差值与算术平均值之比不大于 20%。

#### 6.5.5.3 残余钠含量的计算

残余钠含量以钠（Na）的质量分数 $w_{\text{rs}}$ 计，按公式（8）计算：

$$w_{\text{rs}} = 0.4338 \times (1.325 \times w_{\text{NaOH}} + w_{\text{Na}_2\text{CO}_3}) \dots\dots\dots (8)$$

式中：

0.4338 ——碳酸钠换算为钠的系数；

1.325 ——氢氧化钠换算为碳酸钠的系数；

$\omega_{\text{NaOH}}$  ——残余氢氧化钠质量分数；

$\omega_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$  ——残余碳酸钠质量分数。

### 6.6 磁性异物的测定

#### 6.6.1 原理

同GB/T 41704—2022中4.1.1。

#### 6.6.2 试剂或材料

##### 6.6.2.1 钠标准溶液 A：1 mL 溶液含钠（Na）0.01 mg。

移取 10.00 mL 按 6.3.2.2 配制（或市售）钠标准溶液（0.1 mg/mL），置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

##### 6.6.2.2 钠标准溶液 B：1 mL 溶液含钠（Na）0.002 mg。

移取 20.00 mL 按 6.6.2.1 配制钠标准溶液 A (0.01 mg/mL)，置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

6.6.2.3 其他试剂同 GB/T 41704—2022 中 4.1.2。

### 6.6.3 仪器、设备

同 GB/T 41704—2022 中 4.1.3。

### 6.6.4 试验步骤

#### 6.6.4.1 镍、铁、铬和锌含量的试验

按 GB/T 41704—2022 中 4.1.5 的规定进行测定。

#### 6.6.4.2 钠含量的试验

分别移取 0.00 mL、2.50 mL、5.00 mL、25.00 mL 钠标准溶液 B 和 10.00 mL、20.00 mL 钠标准溶液 A，置于 6 个 100 mL 容量瓶中，加入 3 mL 硝酸，用水稀释至刻度，摇匀。在电感耦合等离子体原子发射光谱仪上，选择 589.592 nm 分析谱线波长，测量上述标准系列溶液中钠的发射光谱强度。从每个标准溶液的发射光谱强度减去试剂空白溶液的发射光谱强度，以钠的质量浓度 (μg/mL) 为横坐标，对应的发射光谱强度为纵坐标，绘制标准曲线。

在电感耦合等离子体原子发射光谱仪上，选择 589.592 nm 分析谱线波长，测量试液中钠的发射光谱强度。从标准曲线上查得钠的质量浓度 (μg/mL)。

### 6.6.5 试验数据处理

6.6.5.1 当样品中不掺杂锌元素时，磁性异物以  $w$  计，按公式 (9) 计算：

$$w = \sum \left[ \frac{(\rho_M - \rho_0) \times V \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \right] + \frac{(\rho_{Fe} - \alpha \times 2.429 \times \rho_{Na}) \times V \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \dots\dots (9)$$

式中：

$\rho_M$ ——从标准曲线上查得试液中被测元素（镍、铬、锌）的质量浓度的数值，单位为微克每毫升 (μg/mL)；

$\rho_0$ ——从标准曲线上查得空白试液中被测元素（镍、铬、锌）的质量浓度的数值，单位为微克每毫升 (μg/mL)；

$V$ ——被测试液体积的数值，单位为毫升 (mL)；

$\rho_{Fe}$ ——扣除空白后试液中铁的质量浓度的数值，单位为微克每毫升 (μg/mL)；

$\alpha$ ——换算系数，正极材料中铁与钠的摩尔比；

$\rho_{Na}$ ——扣除空白后试液中钠的质量浓度的数值，单位为微克每毫升 (μg/mL)；

$m$ ——试料质量的数值，单位为克 (g)。

试验结果以平行测定结果的算术平均值为测定结果。两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.000 1%。

6.6.5.2 当样品中掺杂锌元素时，磁性异物含量以  $w'$  计，按公式 (10) 计算：

$$w' = \sum \left[ \frac{(\rho_M - \rho_0) \times V \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \right] + \frac{(\rho_{Fe} - \alpha \times 2.429 \times \rho_{Na}) \times V \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \dots\dots (10)$$

式中：

$\rho_M$ ——从标准曲线上查得试液中被测元素（镍、铬）的质量浓度的数值，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

$\rho_0$ ——从标准曲线上查得空白试液中被测元素（镍、铬）的质量浓度的数值，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

$V$ ——被测试液体积的数值，单位为毫升（ $\text{mL}$ ）；

$\rho_{Fe}$ ——扣除空白后试液中铁的质量浓度的数值，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

$\alpha$ ——换算系数，正极材料中铁与钠的摩尔比；

$\rho_{Na}$ ——扣除空白后试液中钠的质量浓度的数值，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

$m$ ——试料质量的数值，单位为克（ $\text{g}$ ）。

试验结果以平行测定结果的算术平均值为测定结果。两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.000 1%。

## 6.7 水分的测定

按 GB/T 6283 的规定进行测定。

## 6.8 pH 的测定

按 GB/T 9724 的规定进行测定。

## 6.9 振实密度的测定

按 GB/T 5162 的规定进行测定。

## 6.10 粒度分布的测定

按 GB/T 19077 规定方法测定。

## 6.11 比表面积

按 GB/T 19587 的规定进行测定。称取适量试样，精确至 0.0002 g，置于样品管中，在脱气温度不低于 150℃，脱气时间不少于 2 h 的条件下进行脱气。

## 6.12 首次放电比容量、首次充放电效率和循环寿命的测定

### 6.12.1 试剂和材料

#### 6.12.1.1 铜铁锰酸钠。

#### 6.12.1.2 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（ $\text{NaPF}_6$ ）。

#### 6.12.1.3 N-甲基吡咯烷酮：电池级，纯度不小于 99.9 %（质量分数），水分不大于 0.02 %（质量分数）。

- 6.12.1.4 粘结剂：聚偏二氟乙烯（PVDF），电池级，平均分子量不小于  $5 \times 10^5$ ，水分不大于 0.10 %（质量分数）。
- 6.12.1.5 导电剂：乙炔黑或导电炭黑。
- 6.12.1.6 铝箔：电池级，厚度为  $10 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ 。
- 6.12.1.7 钠片：厚度为  $0.4 \text{ mm} \sim 0.6 \text{ mm}$ 。
- 6.12.1.8 隔膜：聚烯烃多孔膜或玻璃纤维隔膜。
- 6.12.1.9 电池标准结构件：包括正极壳、负极壳、垫片和弹簧支撑片等，使用前用无水乙醇进行预处理并烘干备用。

## 6.12.2 仪器设备

- 6.12.2.1 分散搅拌机。
- 6.12.2.2 平板涂覆机。
- 6.12.2.3 真空干燥箱：温度能控制在  $100^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ ，真空度（绝对压力）能控制在  $66 \text{ Kpa} \sim 85 \text{ Kpa}$ 。
- 6.12.2.4 冲片机。
- 6.12.2.5 对辊机。
- 6.12.2.6 惰性气氛手套箱：水分、氧含量均不大于 0.00001 %。
- 6.12.2.7 恒温箱：温度  $25^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$ ，相对湿度小于 40 %。
- 6.12.2.8 电化学性能测试仪：电流电压满量程精度为 0.1 %。

## 6.12.3 正极片的制备

### 6.12.3.1 称量物料

按一定配比分别称取铜铁锰酸钠、导电剂、N-甲基吡咯烷酮和粘结剂，精确到 0.0002 g。

### 6.12.3.2 正极浆料的制备

将称量的N-甲基吡咯烷酮、粘结剂加入烧杯中，将烧杯置于分散搅拌机下，分散搅拌直至粘结剂完全溶解，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。缓慢加入称量的铜铁锰酸钠，分散搅拌均匀，使各种物料均匀混合。

### 6.12.3.3 正极片涂覆

用平板涂覆机将混合后的正极浆料均匀涂覆在铝箔的一面上。将涂覆后的正极片置于真空度为  $66 \text{ Kpa} \sim 85 \text{ Kpa}$ 、不低于  $100^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$  的真空干燥箱中，干燥不少于 2 h。

### 6.12.3.4 正极片制作

用对辊机对烘干后的正极片辊压至目标厚度。使用冲片机冲出直径为  $12.0 \text{ mm} \sim 15.0 \text{ mm}$  足够数量的正极片，称量并记录质量（精确至 0.00002 g）。使用冲片机冲出与正极片直径相同的铝箔基片，称量铝箔基片质量（精确至 0.00002 g），计算试验电池中铜铁锰酸钠的质量。将称量后的正极片置于真空度为  $66 \text{ Kpa} \sim 85 \text{ Kpa}$ 、不低于  $100^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$  的真空干燥箱中，干燥不少于 4 h。

试验电池中铜铁锰酸钠的质量以  $m_0$  计，单位为克（g），按公式（11）计算：

$$m_0 = (m_C - m_{Al}) \times w \cdots \cdots \cdots (11)$$

式中：

$m_c$ ——正极片质量的数值，单位为克（g）；

$m_{Al}$ ——铝箔基片质量的数值，单位为克（g）；

$\omega$ ——正极浆料配方中铜铁锰酸钠的质量分数。

#### 6.12.4 电池的组装

在惰性气氛手套箱（水分、氧含量均 $\leq 0.00001\%$ ）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，在恒温箱中，用电化学性能测试仪测试。

#### 6.12.5 试验步骤

##### 6.12.5.1 首次放电比容量、首次充放电效率的试验

将制作好的试验电池置于 $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温箱中，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)  $0.1\text{ C}$  倍率电流充电，截止电流  $0.05\text{ C}$ ，充电限制电压  $4.0\text{ V}$ ；
- b)  $0.1\text{ C}$  倍率电流放电，放电终止电压  $2.0\text{ V}$ 。

##### 6.12.5.2 循环寿命的试验

将制作好的试验电池置于 $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温箱中，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)  $0.1\text{ C}$  倍率电流充电，充电限制电压  $4.0\text{ V}$ ；
- b)  $0.1\text{ C}$  倍率电流放电，放电终止电压  $2.0\text{ V}$ ；
- c)  $1\text{ C}$  倍率电流充电，截止电流  $0.05\text{ C}$ ，充电限制电压  $4.0\text{ V}$ ；
- d)  $1\text{ C}$  倍率电流放电，放电终止电压  $2.0\text{ V}$ 。

注：步骤c与d循环若干圈。

#### 6.12.6 试验数据处理

##### 6.12.6.1 首次放电比容量的计算

首次放电比容量以 $Q$ 计，单位为毫安时每克（ $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ ），按公式（12）计算：

$$Q = \frac{C_d}{m_0} \dots\dots\dots (12)$$

式中：

$C_d$ ——首次放电容量，单位为毫安时（ $\text{mA}\cdot\text{h}$ ）；

$m_0$ ——正极材料中铜铁锰酸钠的质量，单位为克（g）。

##### 6.12.6.2 首次充放电效率的计算

首次充放电效率以 $E$ 计，按公式（13）计算：

$$E = \frac{C_d}{C_c} \times 100\% \dots\dots\dots (13)$$

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）。

### 6.12.6.3 循环寿命的计算和确定方法

第 $n$ 次循环放电容量与第1次循环放电容量之比 $\eta_n$ ，按公式（14）计算：

$$\eta_n = \frac{Q_n}{Q_1} \times 100\% \dots\dots\dots (14)$$

式中：

$Q_n$ ——第 $n$ 次循环放电容量，单位为毫安时（mA·h）；

$Q_1$ ——第1次循环放电容量，单位为毫安时（mA·h）。

循环寿命按以下方法确定：当 $\eta_n \geq 80\%$ ， $\eta_{n+1} < 80\%$ 时的循环次数 $n$ ，即为测试样品的循环寿命。

## 7 检验规则

### 7.1 型式检验和出厂检验应符合下列规定：

a) 本文件第5章规定的所有指标项目为型式检验项目，正常情况下每6个月应至少进行一次型式检验。在下列情况之一时，应进行型式检验：

- 更新关键设备和生产工艺；
- 主要原料有变化；
- 停产又恢复生产；
- 与上次型式检验有较大的差异；
- 合同规定。

b) 本文件第5章规定的外观和所有理化指标为出厂检验项目，应逐批检验。

7.2 用相同生产材料，基本相同的生产条件，连续生产或同一班组生产的钠离子电池用铜铁锰酸钠为一批。每批产品不超过5 t。

7.3 按GB/T 6678的规定确定采样单元数，每批取样总量应不小于5 kg。采样时将采样器自包装袋的上方垂直插入至料层深度的3/4处采样，将所采的样品混匀，用四分法缩分至约2000 g，分装入两个干燥、清洁的广口瓶或塑料袋中，密封，粘贴标签，注明产品名称、等级、批号和采样日期、采样者姓名等。一瓶（袋）用于检验，另一瓶（袋）保存备查，保存时间由生产厂根据实际情况确定。

7.4 采用GB/T 8170规定的修约值比较法对检验结果进行判定。所有检验结果均符合本文件要求，则该批产品合格。

7.5 按6.12规定的方法制成6支试验电池，任取其中3支电池做首次放电比容量和首次充放电效率的检验，若有2支性能达不到本文件要求，判不合格；但允许另取3支电池做重复试验，若有2支性能都达到本文件要求，判该批产品合格。

7.6 按 6.12 规定的方法制成 6 支试验电池，任取其中 3 支电池做循环寿命的检验，若有 2 支性能达不到本文件要求，判不合格；但允许另取 3 支电池做重复试验，若有 2 支性能都达到本文件要求，判该批产品合格。

7.7 检验结果如有指标不符合本文件要求时，应重新自 2 倍量的包装中采样进行复检，复检结果即使只有一项指标不符合本文件要求，则该批产品为不合格。

## 8 标志和随行文件

8.1 钠离子电池用铜铁锰酸钠包装上应有牢固、清晰的标志，内容包括：生产厂名、厂址、产品名称、净含量、批号或生产日期、本文件编号及 GB/T 191—2008 第 2 章规定的“怕晒”“怕雨”标志。

8.2 每批出厂的钠离子电池用铜铁锰酸钠均应附有质量证明书，内容包括：生产厂名、厂址、产品名称、净含量、批号或生产日期、检验结果和本文件编号。

## 9 包装、运输和贮存

9.1 钠离子电池用铜铁锰酸钠内包装为复合铝塑袋，抽真空热塑密封封口；外包装采用纸箱或纸桶。每件净含量 20 kg 或 25 kg。或根据用户要求协商确定包装形式及净含量。

9.2 钠离子电池用铜铁锰酸钠在运输过程中应有遮盖物，防止日晒、雨淋、受潮。

9.3 钠离子电池用铜铁锰酸钠应贮存在通风、干燥处，防止日晒、雨淋、受潮。

9.4 钠离子电池用铜铁锰酸钠在符合本标准规定的包装、运输、贮存条件下，自生产之日起保质期不少于 12 个月。