**制定《钠离子电池用铜铁锰酸钠》**

**化工行业标准**

**编制说明**

**（征求意见稿）**

**《钠离子电池用铜铁锰酸钠》起草小组**

**2025年4月**

制定《钠离子电池用铜铁锰酸钠》化工行业标准编制说明

（征求意见稿）

1. 工作简况
2. 任务来源

1、基本信息

根据工信厅科函[2024]317号《工业和信息化部办公厅关于印发2024年第三批行业标准制修订计划的通知》的要求，于2024年至2025年完成《钠离子电池用铜铁锰酸钠》化工行业标准的制定工作，计划编号：2024-0919T-HG。本标准由全国化学标准化技术委员会无机化工分技术委员会负责技术归口。本标准由广东邦普循环有限公司、格林美股份有限公司、中海油天津化工研究设计院有限公司（以下简称中海油天津院）等共同起草。

2、简要情况

1. 产品概况

产品名称：铜铁锰酸钠

分子式：NaCuxMnyFe（1-x-y）O2（x：0～0.2，y：0.3～0.6）

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。

1. 生产方法

以氧化铜、氧化铁和氧化锰或氢氧化锰作为前驱体，碳酸钠为钠源，通过高温固相法合成。

将[Na](https://www.baidu.com/s?rsv_dl=re_dqa_generate&sa=re_dqa_generate&wd=Na2CO3&rsv_pq=c88d811500075465&oq=%E9%93%9C%E9%93%81%E9%94%B0%E9%85%B8%E9%92%A0%E7%94%9F%E4%BA%A7%E6%96%B9%E6%B3%95&rsv_t=f56aarX6cVPE8KfnM+0bgYE+Z+C3sj0fxaHUt9KikmYus3rGnVL/NVtWJrhluiUCK4r6SbPrtESe&tn=62095104_23_oem_dg&ie=utf-8" \t "https://www.baidu.com/_blank)[2](https://www.baidu.com/s?rsv_dl=re_dqa_generate&sa=re_dqa_generate&wd=Na2CO3&rsv_pq=c88d811500075465&oq=%E9%93%9C%E9%93%81%E9%94%B0%E9%85%B8%E9%92%A0%E7%94%9F%E4%BA%A7%E6%96%B9%E6%B3%95&rsv_t=f56aarX6cVPE8KfnM+0bgYE+Z+C3sj0fxaHUt9KikmYus3rGnVL/NVtWJrhluiUCK4r6SbPrtESe&tn=62095104_23_oem_dg&ie=utf-8" \t "https://www.baidu.com/_blank)[CO3](https://www.baidu.com/s?rsv_dl=re_dqa_generate&sa=re_dqa_generate&wd=Na2CO3&rsv_pq=c88d811500075465&oq=%E9%93%9C%E9%93%81%E9%94%B0%E9%85%B8%E9%92%A0%E7%94%9F%E4%BA%A7%E6%96%B9%E6%B3%95&rsv_t=f56aarX6cVPE8KfnM+0bgYE+Z+C3sj0fxaHUt9KikmYus3rGnVL/NVtWJrhluiUCK4r6SbPrtESe&tn=62095104_23_oem_dg&ie=utf-8" \t "https://www.baidu.com/_blank)、[CuO](https://www.baidu.com/s?rsv_dl=re_dqa_generate&sa=re_dqa_generate&wd=CuO&rsv_pq=c88d811500075465&oq=%E9%93%9C%E9%93%81%E9%94%B0%E9%85%B8%E9%92%A0%E7%94%9F%E4%BA%A7%E6%96%B9%E6%B3%95&rsv_t=f56aarX6cVPE8KfnM+0bgYE+Z+C3sj0fxaHUt9KikmYus3rGnVL/NVtWJrhluiUCK4r6SbPrtESe&tn=62095104_23_oem_dg&ie=utf-8" \t "https://www.baidu.com/_blank)、[Fe](https://www.baidu.com/s?rsv_dl=re_dqa_generate&sa=re_dqa_generate&wd=Fe2O3&rsv_pq=c88d811500075465&oq=%E9%93%9C%E9%93%81%E9%94%B0%E9%85%B8%E9%92%A0%E7%94%9F%E4%BA%A7%E6%96%B9%E6%B3%95&rsv_t=f56aarX6cVPE8KfnM+0bgYE+Z+C3sj0fxaHUt9KikmYus3rGnVL/NVtWJrhluiUCK4r6SbPrtESe&tn=62095104_23_oem_dg&ie=utf-8" \t "https://www.baidu.com/_blank)[2](https://www.baidu.com/s?rsv_dl=re_dqa_generate&sa=re_dqa_generate&wd=Fe2O3&rsv_pq=c88d811500075465&oq=%E9%93%9C%E9%93%81%E9%94%B0%E9%85%B8%E9%92%A0%E7%94%9F%E4%BA%A7%E6%96%B9%E6%B3%95&rsv_t=f56aarX6cVPE8KfnM+0bgYE+Z+C3sj0fxaHUt9KikmYus3rGnVL/NVtWJrhluiUCK4r6SbPrtESe&tn=62095104_23_oem_dg&ie=utf-8" \t "https://www.baidu.com/_blank)[O](https://www.baidu.com/s?rsv_dl=re_dqa_generate&sa=re_dqa_generate&wd=Fe2O3&rsv_pq=c88d811500075465&oq=%E9%93%9C%E9%93%81%E9%94%B0%E9%85%B8%E9%92%A0%E7%94%9F%E4%BA%A7%E6%96%B9%E6%B3%95&rsv_t=f56aarX6cVPE8KfnM+0bgYE+Z+C3sj0fxaHUt9KikmYus3rGnVL/NVtWJrhluiUCK4r6SbPrtESe&tn=62095104_23_oem_dg&ie=utf-8" \t "https://www.baidu.com/_blank)[3](https://www.baidu.com/s?rsv_dl=re_dqa_generate&sa=re_dqa_generate&wd=Fe2O3&rsv_pq=c88d811500075465&oq=%E9%93%9C%E9%93%81%E9%94%B0%E9%85%B8%E9%92%A0%E7%94%9F%E4%BA%A7%E6%96%B9%E6%B3%95&rsv_t=f56aarX6cVPE8KfnM+0bgYE+Z+C3sj0fxaHUt9KikmYus3rGnVL/NVtWJrhluiUCK4r6SbPrtESe&tn=62095104_23_oem_dg&ie=utf-8" \t "https://www.baidu.com/_blank)和[Mn](https://www.baidu.com/s?rsv_dl=re_dqa_generate&sa=re_dqa_generate&wd=Mn2O3&rsv_pq=c88d811500075465&oq=%E9%93%9C%E9%93%81%E9%94%B0%E9%85%B8%E9%92%A0%E7%94%9F%E4%BA%A7%E6%96%B9%E6%B3%95&rsv_t=f56aarX6cVPE8KfnM+0bgYE+Z+C3sj0fxaHUt9KikmYus3rGnVL/NVtWJrhluiUCK4r6SbPrtESe&tn=62095104_23_oem_dg&ie=utf-8" \t "https://www.baidu.com/_blank)[2](https://www.baidu.com/s?rsv_dl=re_dqa_generate&sa=re_dqa_generate&wd=Mn2O3&rsv_pq=c88d811500075465&oq=%E9%93%9C%E9%93%81%E9%94%B0%E9%85%B8%E9%92%A0%E7%94%9F%E4%BA%A7%E6%96%B9%E6%B3%95&rsv_t=f56aarX6cVPE8KfnM+0bgYE+Z+C3sj0fxaHUt9KikmYus3rGnVL/NVtWJrhluiUCK4r6SbPrtESe&tn=62095104_23_oem_dg&ie=utf-8" \t "https://www.baidu.com/_blank)[O](https://www.baidu.com/s?rsv_dl=re_dqa_generate&sa=re_dqa_generate&wd=Mn2O3&rsv_pq=c88d811500075465&oq=%E9%93%9C%E9%93%81%E9%94%B0%E9%85%B8%E9%92%A0%E7%94%9F%E4%BA%A7%E6%96%B9%E6%B3%95&rsv_t=f56aarX6cVPE8KfnM+0bgYE+Z+C3sj0fxaHUt9KikmYus3rGnVL/NVtWJrhluiUCK4r6SbPrtESe&tn=62095104_23_oem_dg&ie=utf-8" \t "https://www.baidu.com/_blank)[3](https://www.baidu.com/s?rsv_dl=re_dqa_generate&sa=re_dqa_generate&wd=Mn2O3&rsv_pq=c88d811500075465&oq=%E9%93%9C%E9%93%81%E9%94%B0%E9%85%B8%E9%92%A0%E7%94%9F%E4%BA%A7%E6%96%B9%E6%B3%95&rsv_t=f56aarX6cVPE8KfnM+0bgYE+Z+C3sj0fxaHUt9KikmYus3rGnVL/NVtWJrhluiUCK4r6SbPrtESe&tn=62095104_23_oem_dg&ie=utf-8" \t "https://www.baidu.com/_blank)按一定比例混合，将混合物在高温下煅烧，煅烧问题通常为700℃～900℃，促进化学反应和晶体的形成。煅烧后将产物研磨成粉末状，再经‌洗涤、干燥制备为成品。

1. 制定标准的目的和意义

在相同比容量下，钠离子电池的质量及体积比能量密度明显低于锂离子电池。因此，发展高比容量、长循环寿命及低成本的钠离子电池是将来实现钠离子电池商业化的关键。钠离子电池的电池性能及成本很大程度上取决于正极材料，因而开发低成本、高性能的正极材料至关重要。目前，常见的钠离子电池正极材料主要包括有层状过渡金属氧化物、普鲁士蓝化合物、聚阴离子化合物、隧道型氧化物等，铜铁锰酸钠是目前相对成熟的层状氧化物正极材料。2021年7月，宁德时代发布了公司第一代钠离子电池，电芯单体能量密度达160Wh/kg，在零下20摄氏度低温的环境下，仍然有90%以上的放电保持率。2023年4月，宁德时代钠离子电池首发落地奇瑞车型。

正极材料作为钠离子电池的核心材料，直接影响着电池的能量密度、功率密度、高低温性能、循环性能、安全性等重要性能。预计到2025年，储能领域钠电池出货预计将达50GWh，行业将进入爆发期，各企业产能逐步释放。在此背景下，铜铁锰酸钠具有广阔的储能市场应用前景，市场需求量也在不断攀升。因此，为了促进产品的技术发展，提高产品品质，方便厂家与客户对标，制定出适合生产厂家和客户需求的铜铁锰酸钠行业标准迫在眉睫，也可弥补行业空白。对加快新产品，新技术转化为标准的步伐，促进新型钠离子电池行业的良性发展具有重要意义。

1. 行业情况

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。国外企业主要包括英国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、三菱化学等。国内各企业已公开宣布的产能已达18万吨以上，其主要生产企业有广东邦普、华阳股份、中科海纳、浙江钠创新能源、广东邦普、振华新材、辽宁星空钠电、容百科技、蜂巢能源等。

1. 主要工作过程
2. 起草阶段（2024.10～2025.4）
3. 起草工作组

由广东邦普循环有限公司、格林美股份有限公司、中海油天津院等单位组成标准起草工作组。

1. 分工情况

天津院主要负责资料收集、编写文献小结、召开标准工作方案会、数据统计、编写标准各阶段草案、编制说明及相关附件等工作。其他单位主要负责试验方法验证及数据累积工作。

1. 调查研究过程

中海油天津院接到上级部门下达的制定《钠离子电池用铜铁锰酸钠》化工行业标准计划后，于2024年10月～2024年12月进行了调研及资料准备工作。首先查阅了国内外标准及有关技术资料，并向生产、使用单位发函进行调查，广泛征求对标准修订工作的意见。2025年1月21日通过线上腾讯会议召开了工作组讨论会，会上中海油天津院介绍了工作组讨论稿，与会代表就稿件中的技术内容进行讨论，初步确定了技术内容和后期试验安排。2025年3月在天津市召开了标准工作方案会，参加会议的有包括天津院在内的5个单位，会上4家生产单位就各自的产能、生产工艺、产品质量和用户使用情况进行了介绍。与会代表就此标准的指标项目和指标参数、分析方法及检验规则、包装、贮存、运输等内容进行了深入、细致地讨论，提出了工作方案，并对各项工作任务及工作进度做了详细的安排。会后由天津院编写相应的试验验证方案，发至各生产单位进行试验验证。2025年4月中海油天津院征集到样品，统一发放样品进行验证试验。

1. 验证过程

起草工作组成员及其他生产企业使用统一样品，根据天津院提出试验验证方案进行了试验验证。对比验证数据正在收集和整理中。

1. 标准征求意见阶段（2025.5～2021.6）
2. 广泛征求意见

在起草阶段工作基础上，由负责起草单位对工作组讨论稿进行了进一步地讨论和修改，其后提出标准草案征求意见稿及编制说明。于2025年5月开始向无机化工分技术委员会的委员、生产、使用及检验机构等单位发送了电子文件征求意见稿及编制说明，并在中海油天津院官网上（www.trici.com.cn）公开征求意见。

1. 制定标准的原则和依据
2. 编制原则
3. 积极采用国际标准和国外先进标准；
4. 有利于促进技术进步，提高产品质量；
5. 有利于合理利用资源，提高经济效益；
6. 符合用户要求，保护消费者利益，促进对外贸易。
7. 编制依据
8. 国内企业产品质量规格（见附表1）；
9. 国内生产厂质量月报；
10. 编制过程中的验证数据（见附表3）。
11. 国内外标准及对比

目前没有查到对应的国外产品标准，只查到国内企业发布的质量数据、团体标准作为参考。国内标准及企业标准指标对比见附表1，试验方法对比表见附表2。

1. 标准制定主要内容及确定依据
2. 范围

根据本标准规定的内容和铜铁锰酸钠的用途，确定本标准范围的内容为：

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。

1. 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义

3、要求

3.1 指标项目的设置

本标准根据市场现有的铜铁锰酸钠，规定了主元素含量指标钠（Na）和铜铁锰（Cu+Fe+Mn）合量。

考虑使用企业要求，本标准杂质项目规定了钙（Ca）、镉（Cd）、铬（Cr）、镁（Mg）、铅（Pb）、硫（S）、硅（Si）、锌（Zn）残余钠（Na）和磁性异物。其他指标规定了水分、pH、振实密度、粒度分布和比表面积。

同时还规定了正极材料电性能的评价指标：首次放电比容量、首次充放电效率和循环寿命。

本产品所列化学指标的检验均使用在真空度为85 Kpa、温度为110 ℃±2 ℃的真空干燥箱中干燥不少于2 h的试样，因此本标准理化指标均规定“以干基计”。

3.2 外观

各标准外观指标规定的基本一致，本标准根据实际情况将产品的外观规定为：灰黑色粉末，颜色均一，无结块。

3.3 指标要求的确定

3.3.1 化学成分含量的确定

本标准根据市场现有的铜铁锰酸钠产品实际情况，规定了主元素含量范围。目前国内各企业对钠含量指标的规定是一样的，均为17.00%~23.00%。铜铁锰合量设置差别较大，在23.00%~53.00%之间，其中团体标准设置的指标为42.00 %～53.00 %。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，根据样品验证数据结果，本标准规定钠含量的要求为17.0%~23.0%。铜铁锰合量指标设置为42.00%~53.00%。

镉（Cd）、铬（Cr）、铅（Pb）、硅（Si）为主要杂质，国内要求基本一致，均规定为不大于0.02%，钙（Ca）、镁（Mg）、锌（Zn）3个元素为掺杂元素，指标要求需执行用户要求，其含量由供需双方协商确定。硫（S）含量指标要求均在0.25%以下。

综合分析，本标准化学成分指标要求设置见表1。

1. 铜铁锰酸钠的化学成分技术要求

| **化学成分** | **含量（质量分数）/ %** |
| --- | --- |
| 钠（Na，以干基计）*w*/% | 17.0～23.0 |
| 铜铁锰（Cu+Fe+Mn，以干基计）合量*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 |

3.3.2 残余钠含量的确定

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，规定残余钠含量应不大于2.0%。

3.3.3 磁性异物的确定

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。根据客户需要磁性异物含量应不大于0.0003%。

3.3.4 水分的确定

材料水分过高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2所示，考虑生产企业产品情况及使用企业要求，因此选取最大值0.2%作为本文件的控制指标。

1. 铜铁锰酸钠的水份含量验证数据

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 1#样品 | 2#样品 | 3#样品 | 4#样品 | 5#样品 |  |
| 水分含量/% | 0.05 | 0.14 | 0.13 | 0.19 | 0.13 |  |

3.3.5 pH的设置

根据本产品的实际情况，pH设置为不大于13.0。

3.3.6 振实密度的设置

振实密度是衡量活性材料的一个重要指标，因为钠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，根据调研结果要求不小于1.4 g/cm3。

3.3.6 粒度分布的设置

粒度分布指标包含D0、D10、D50、D90和D100，但是除D50外，各单位其余粒度分布指标差异过大，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。

3.3.7 比表面积的设置

产品的比表面积与粒径分布指标相关，根据本标准设置的粒径分布指标，比表面积指标设置为0.1 m2/g~1.0 m2/g。

3.3.8 首次放电比容量的设置

产品在电压范围2.0 V～4.0 V，0.1 C 充放电倍率条件下的首次放电比容量应不小于100 mAh/g。

3.3.9 首次充放电效率的设置

产品在电压范围2.0 V～4.0 V，0.1 C 充放电倍率条件下的首次充放电效率应不小于80%。

3.3.10 循环寿命的设置

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，根据调研数据显示，在常温下，5家单位的电压范围均为2.0~4.0V，因此电性能的电压范围均按2.0~4.0V进行规定。

首次放电比容量和首次充放电效率均按参照调研数据进行设定。循环寿命不同企业产品之间差异较大，但是大部分企业循环寿命在300周以下，综合考虑行业发展现状和调研数据，定为循环次数应不低于100次。

4 试验方法的确定

4.1 化学成分的测定

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》，使用电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-OES法）测定钠元素含量、铜铁锰合量和镉（Cd）、铬（Cr）、铅（Pb）、硅（Si）、钙（Ca）、镁（Mg）、锌（Zn）、硫（S）含量。

4.2 外观检验

产品外观在自然光下采用目视法检验。

4.3 水分的测定

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0.2 %，所以确定用卡尔•费休法进行测定。

4.4 残余钠含量的测定

钠离子电池中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，行业普遍认为纯体系的检测结果更加科学合理。因此本标准的残余钠含量参照GB/T 41704中的第5章“残余碱含量的测定”。

制定过程中企业反馈由于铜铁锰酸钠对水稳定性差，材料浸泡水中，材料中的钠（Na）被水中质子不断交换，导致最终测定氢氧化钠值非材料表面残余氢氧化钠。经2025年3月工作组会议讨论确定用无水乙醇作为溶剂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，以二级微商法确定滴定终点。会后有企业提出碳酸钠在无水乙醇中微溶，导致碳酸钠测定结果偏低，因此其后修改为测定残余碳酸钠时使用水体系。目前方法正在进一步验证中。

4.5 磁性异物的测定

目前行业内较为通用测定磁性异物的标准为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》，该方法是在不含磁性杂质的洁净环境中，用磁棒吸附并富集正极材料中磁性异物，用水清洗富集后的磁棒，除去表面附着的试样，用酸溶解磁棒上的磁性异物，使用电感耦合等离子体发射光谱仪，采用标准曲线法对磁性异物进行定量。本标准参考该标准并根据铜铁锰酸钠自身所含元素的特性进行了方法的优化，磁性异物为铁、镍、锌和铬，因本产品主体元素中包括了铁，因此在计算时扣减了产品带入的铁量。

4.6 pH的测定

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，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。

4.7 振实密度的测定

产品振实密度的测定采用GB/T 5162《金属粉末 振实密度的测定》的规定进行。即将一定质量的试样放在容器中，通过震动装置振动，直至试样的体积不再减少。用试样的质量除以振实后的体积得到振实密度。

4.8 粒度分布的测定

产品粒度分布的测定采用GB/T 19077《粒度分析 激光衍射法》的规定进行。试样以合适的浓度分散于适宜的液体中,使其通过激光，光遇到颗粒后以不同角度散射,由多元探测器测量散射光，通过适当的光学模型和数学过程,得到一系列离散的粒径段上的颗粒体积相对于颗粒总体积的百分比，从而得出颗粒粒度体积分布。

4.9 比表面积的测定

产品比表面积的测定采用GB/T 19587《气体吸附BET法测定固态物质比表面积》的规定进行。其他正极材料产品标准中的比表面积大都以通用方法进行测试，即放到气体体系中的样品，其物质表面(颗粒外部和内部通孔的表面积)在低温下将发生物理吸附。当吸附达到平衡时，测量平衡吸附压力和吸附的气体量，根据BET方程式求出试样单分子层吸附量，从而计算出试样的比表面积。

4.10 电化学性能的测定

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。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2.0～4.0V。

5、检验规则

本标准采用型式检验和出厂检验，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。

本标准同时对电化学性能指标合格的判定进行了较为详细的规定。

6、批量

根据国内企业生产的实际情况，本产品批量定为不大于5 t。

7、标志和随行文件、包装、运输、贮存

除通用标志、标签外，本标准根据铜铁锰酸钠的性质，规定了“怕晒”“怕雨”标志。

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。

铜铁锰酸钠运输过程中，应防止日晒、雨淋、受潮和包装破损。

铜铁锰酸钠应贮存于阴凉、干燥处，防止日晒、雨淋、受潮。

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。

五、标准水平分析

本标准根据国内实际生产和客户需求进行制定，设置了钠含量、铜铁锰合量、钙含量、镉含量残余钠含量和磁性异物等12项化学成分指标，设置了水分、pH、粒度、比表面积4项物理指标，同时还设置了首次放电比容量、首次充放电效率、循环寿命3项电化学指标。指标值设置科学合理，满足客户需要。试验方法均采用经典、常用的方法，可操作性强。

综合分析，本标准达到国内先进水平。

附表1： 国内标准指标对比表

| **项目化学成分（wt.%）** | | **企业1** | **企业2** | **企业3典型值** | **中国有色金属工业协会**  **团体标准** | **本次制定标准** |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 钠（Na，以干基计）*w*/% | | 17.00~23.00 | 17.00~23.00 | — | 17.00～23.00 | 17.0～23.0 |
| 铜铁锰（Cu+Fe+Mn，以干基计）合量*w*/% | | 23.00~44.80 | 23.00~42.00 | — | 42.00～53.00 | 42.0～53.0 |
| 钙（Ca，以干基计）*w*/% | | — | — | — | — | 协商 |
| 镉（Cd，以干基计）*w*/% | | ≤0.02 | ≤0.02 | — | ≤0.02 | ≤0.02 |
| 铬（Cr，以干基计）*w*/% | | ≤0.02 | ≤0.02 | — | ≤0.02 | ≤0.02 |
| 镁（Mg，以干基计）*w*/% | | — | — | — | — | 协商 |
| 铅（Pb，以干基计）*w*/% | | ≤0.02 | ≤0.02 | — | ≤0.02 | ≤0.02 |
| 硫（S，以干基计）*w*/% | | ≤0.25 | ≤0.20 | — | ≤0.25 | ≤0.25 |
| 硅（Si，以干基计）*w*/% | | ≤0.02 | ≤0.02 | — | ≤0.02 | ≤0.02 |
| 锌（Zn，以干基计）*w*/% | | — | — | — | — | 协商 |
| 残余钠（Na）*w*/% | | 2.0 | 2.0 | — | ≤2.0 | ≤2.0 |
| 磁性异物*w*/% | | ≤0.0003 | ≤0.0001 | — | ≤0.0003 | ≤0.0003 |
| 水分*w*/% | | — | — | 0.023/0.016/0.0072 | ≤0.2 | ≤0.2 |
| pH（100g/L上清液） | | ≤13 | ≤12.5 | — | ≤13.0 | ≤13.0 |
| 振实密度/（g/cm3） | | ≥1.4 | ≥1.5 | 1.87/2.15/2.12 | ≥1.4 | ≥1.4 |
| 粒度分布/μm | D10 | — | — | 3.0～15.0 | — |  |
| D50 | 3~15 | 3~15 | — | 3.0～15.0 | 3.0～15.0 |
| D90 | — | — | — | — | — |
| D100 | — | — | — | — | — |
| 比表面积/（m2/g） | | 0.1~1.0 | 0.2~1.0 | 0.39/0.32/0.31 | 0.1～1.0 | 0.1～1.0 |
| 压实密度/（g/cm3） | | — | — | 3.1/3.3/3.3 | — | — |
| 首次放电比容量/（mA‧h/g） | | — | — | 112/131/141 | ≥100 | ≥100 |
| 首次放电效率/% | | — | — | 94.16/91.8/92.4 | ≥80 | ≥80 |
| 循环寿命/次 | | — | — | — | ≥100 | ≥100 |

附表2 国内标准试验方法对比表

| **项目化学成分（wt.%）** | **中国有色金属工业协会**  **团体标准** | **本次制定标准** |
| --- | --- | --- |
| 钠（Na，以干基计）的测定 | ICP-OES法 | ICP-OES法 |
| 铜铁锰（Cu+Fe+Mn，以干基计）合量的测定 |
| 钙（Ca，以干基计）的测定 |
| 镉（Cd，以干基计）的测定 |
| 铬（Cr，以干基计）的测定 |
| 镁（Mg，以干基计）的测定 |
| 铅（Pb，以干基计）的测定 |
| 硫（S，以干基计）的测定 |
| 硅（Si，以干基计）的测定 |
| 锌（Zn，以干基计）的测定 |
| 残余钠（Na）的测定 | 酸碱滴定法 | 酸碱滴定法 |
| 磁性异物的测定 | 供需双方协商 | ICP-OES法 |
| 水分的测定 | 卡尔·费休法 | 卡尔·费休法 |
| pH（100g/L上清液）的测定 | pH计法 | pH计法 |
| 振实密度的测定 | 振实密度测定法 | 振实密度测定法 |
| 粒度分布的测定 | 激光衍射法 | 激光衍射法 |
| 比表面积的测定 | 气体吸附BET法 | 气体吸附BET法 |
| 首次放电比容量的测定 | 组装电池-测试法 | 组装电池-测试法 |
| 首次放电效率的测定 |
| 循环寿命的测定 |

附表3：样品实测数据

附表3-1： 化学成分验证成果

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 指标 | 主含量质量分数/% | | 杂质元素质量分数/% | | | | |
| Na | 铜铁锰合量 | Cd | Cr | Pb | Si | S |
| 1#样品 | 19.98 | 46.40 | — | 0.0088 | — | 0.0127 | 0.0949 |
| 2#样品 | 17.40 | 48.83 | 0.001 | 0.0069 | — | 0.0147 | 0.219 |
| 3#样品 | 22.41 | 50.46 | 0.0003 | 0.012 | 0.0046 | 0.0165 | 0.2459 |
| 4#样品 | 18.49 | 51.75 | — | — | — | — | — |
| 5#样品 | 18.56 | 48.38 | — | 0.0066 | 0.0019 | 0.0194 | 0.0870 |

附表3-2： 物理性能和电化学性能验证结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 指标 | 物理性能 | | | | | | 电化学性能 | |
| 水分/% | 残余钠/% | pH | 振实密度/g cm-3 | 比表面积/m2 g-1 | D50/μm | 0.1 C首次放电比容量/mAh g-1 | 0.1C首次放电效率/% |
| 1#样品 | 0.05 | 0.20 | 12.66 | 2.08 | 0.25 | 11.10 | 114.6 | 83.6 |
| 2#样品 | 0.14 | 1.19 | 12.88 | 1.49 | 0.46 | 8.55 | — | — |
| 3#样品 | 0.13 | 1.59 | 12.49 | 1.49 | 0.47 | 7.20 | 100.3 | 80.1 |
| 4#样品 | 0.19 | 1.53 | 12.99 | 3.53 | 0.52 | 8.55 | — | — |
| 5#样品 | 0.13 | / | 12.57 | 1.87 | 0.46 | 12.80 | 108.6 | 85.1 |

附表3-3 企业1同一样品八平行实测数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 测定次数 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 平均值 | S |
| 钠（Na，以干基计）*w*/% | 19.05 | 19.26 | 19.32 | 19.28 | 19.39 | 19.3 | 19.07 | 19.46 | 19.27 | 0.14 |
| 铜锰铁（Cu+Mn+Fe，以干基计）总量*w*/% | 36.58 | 37.24 | 37.27 | 37.48 | 37.57 | 37.46 | 36.95 | 37.66 | 37.28 | 0.36 |
| 镉（Cd，以干基计）*w*/% | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 |  |  |
| 铬（Cr，以干基计）*w*/% | 0.0003 | 0.0003 | 0.0003 | 0.0003 | 0.0003 | 0.0003 | 0.0003 | 0.0003 | 0.0003 | 0 |
| 铅（Pb，以干基计）*w*/% | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 | ＜0.0001 |  |  |
| 硅（Si，以干基计）*w*/% | 0.013 | 0.014 | 0.013 | 0.015 | 0.011 | 0.013 | 0.010 | 0.014 | 0.013 | 0.002 |
| 硫（S，以干基计）*w*/% | 0.154 | 0.151 | 0.156 | 0.155 | 0.154 | 0.151 | 0.153 | 0.152 | 0.153 | 0.002 |
| 钙（Ca，以干基计）*w*/% | 0.024 | 0.023 | 0.022 | 0.025 | 0.022 | 0.024 | 0.023 | 0.024 | 0.023 | 0.001 |
| 镁（Mg，以干基计）*w*/% | 0.149 | 0.149 | 0.159 | 0.158 | 0.157 | 0.158 | 0.160 | 0.159 | 0.156 | 0.005 |
| 锌（Zn，以干基计）*w*/% | 0.048 | 0.049 | 0.049 | 0.043 | 0.044 | 0.047 | 0.045 | 0.043 | 0.046 | 0.002 |
| 残余钠（Na）*w*/% | 1.8 | 1.9 | 1.9 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.9 | 1.7 | 1.8 | 0.06 |
| 磁性异物*w*/% | 0.000160 | 0.000118 | 0.000144 | 0.000151 | 0.000093 | 0.000156 | 0.000131 | 0.000090 | 0.000130 | 0.000028 |
| 水分*w*/% | 0.031 | 0.034 | 0.024 | 0.027 | 0.028 | 0.034 | 0.033 | 0.027 | 0.030 | 0.0037 |
| pH（100g/L上清液） | 12.31 | 12.29 | 12.31 | 12.35 | 12.31 | 12.32 | 12.32 | 12.30 | 12.31 | 0.02 |
| 振实密度/（g/cm3） | 1.77 | 1.92 | 1.94 | 1.89 | 1.94 | 1.85 | 1.97 | 1.81 | 1.89 | 0.07 |
| 粒度分布（D50）/μm | 11.46 | 11.13 | 10.88 | 10.91 | 10.86 | 11.01 | 11.02 | 11.48 | 11.09 | 0.25 |
| 比表面积/（m2/g） | 0.347 | 0.412 | 0.352 | 0.354 | 0.220 | 0.414 | 0.323 | 0.429 | 0.356 | 0.067 |