

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T XXXXX—XXXX

钠离子电池用镍锰钛酸钠

Nickel manganese titanate sodium for sodium ion batteries

征求意见稿

(草案)

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并归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

钠离子电池用镍锰钛酸钠

1 范围

本文件规定了钠离子电池用镍锰钛酸钠的要求、试验方法、检验规则、标志、标签、包装、运输、贮存。

本文件适用于钠离子电池用镍锰钛酸钠。本产品主要用于制造钠离子电池正极材料。

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 5314 粉末冶金用粉末 取样方法

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 45330 锂离子电池正极材料 水分含量的测定 卡尔费休库伦法

GB/T 11165-2005 实验室pH计

GB/T 19587 气体吸附BET法测定固态物质比表面积

GB/T 19077 粒度分析 激光衍射法

GT/T 20252 钴酸锂

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 24533-2019 锂离子电池石墨类负极材料

3 术语和定义

GB/T 20252中界定的术语和定义适用于本文件。

4 分子式和相对分子质量

分子式： $\text{NaNi}_\alpha\text{Mn}_\beta\text{Ti}_\gamma\text{O}_2$ ($\alpha + \beta + \gamma = 1$) 或 $\text{NaNi}_\alpha\text{Mn}_\beta\text{Cu}_\delta\text{Ti}_\gamma\text{O}_2$ ($\alpha + \beta + \delta + \gamma = 1$)

5 分类

钠离子电池用镍锰钛酸钠分为两种型号：

—— I 型为无铜元素产品；

—— II 型为添加铜元素产品。

6 要求

6.1 外观：灰黑色粉末，颜色均一，无硬结块

6.2 钠离子电池用镍锰钛酸钠理化指标按本文件规定的试验方法检测应符合表 1 的规定。

表 1

项 目		指标	
		I 型	II 型
钠 (Na) w/%		18~21	17~20
镍 (Ni) w/%		22~27	18~25
锰 (Mn) w/%		12~16	16~20
铜 (Cu) w/%		—	1.5~4.0
钛 (Ti) w/%		6~10	3.0~6.0
钙 (Ca) w/%	≤	0.02	
铬 (Cr) w/%	≤	0.01	
锌 (Zn) w/%	≤	0.01	
水分 w/%	≤	0.15	
压实密度 g/cm ³	≥	2.7	
粒度分布/μm	D ₁₀	≥	0.1
	D ₅₀		2~8
	D ₉₀	≤	20
比表面积/(m ² /g)	≤	3	
pH (100 g/L 溶液)	≤	13	

6.3 电池用镍锰钛酸钠电化学性能指标按本文件规定的试验方法检测应符合表 2 的规定。

表 2

项 目		指标	
		I 型	II 型
首次放电比容量/ mAh/g	≥	125	120
首次充放电效率/%	≥	90	90

7 试验方法

7.1 外观质量

在自然光下，固体产品于白色衬底的表面皿或白瓷板上用目视法判定外观。

7.2 钠、镍、锰、钛、钙、铬、锌含量的测定

7.2.1 原理

试样在酸性条件下溶解后，注入电感耦合等离子体发射光谱仪，由载气带入雾化系统进行雾化后，以气溶胶形式进入等离子体。在高温和惰性气体中被充分蒸发、原子化、电离和激发，发射出所含元素的特征谱线。根据元素浓度与元素特征谱线强度的正比关系，采用标准曲线法对相应元素进行定量分析。

7.2.2 试剂或材料

7.2.2.1 高氯酸：优级纯（ $\rho=1.66\text{ g/mL}$ ）。

7.2.2.2 钠、镍、锰、钛、铜、钙、铬、锌标准贮备溶液：1 mL 溶液含钠（Na）、镍（Ni）、锰（Mn）、钛（Ti）分别为 1 mg。按 HG/T 3696.2 配制各元素标准贮备溶液，或者采用经国家认证并授予标准物质证书的元素标准贮备溶液。

7.2.2.3 钠、镍、锰、钛、铜标准溶液：1 mL 溶液含钠（Na）、镍（Ni）、锰（Mn）、钛（Ti）、铜（Cu）0.1 mg。分别用移液管移取 10 mL 各待测元素标准贮备溶液，分别置于对应的 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此系列溶液使用前配制。

7.2.2.4 钙、铬、锌标准溶液：1 mL 溶液含钙（Ca）、铬（Cr）、锌（Zn）0.01 mg。分别用移液管移取 1 mL 各待测元素标准贮备溶液，分别置于对应的 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此系列溶液使用前配制。

7.2.2.5

7.2.2.6 水：符合 GB/T 6682—2008 中表 1 规定的二级水。

7.2.3 仪器设备

电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-OES）。

7.2.4 试验步骤

7.2.4.1 标准曲线的绘制

按照表 3 的规定，分别移取相应元素的标准溶液，置于 6 个 100 mL 容量瓶中，加入 2 mL 硝酸，用水稀释至刻度，摇匀。

表 3

杂质元素	移取标准溶液的体积/mL					
	1	2	3	4	5	6
钠	0.00	1.00	2.00	5.00	10.00	20.00
镍	0.00	1.00	2.00	5.00	10.00	20.00
锰	0.00	1.00	2.00	5.00	10.00	20.00
钛	0.00	1.00	2.00	5.00	10.00	20.00
铜	0.00	0.20	0.50	1.00	2.00	2.50
钙	0.00	2.00	5.00	10.00	20.00	25.00

铬	0.00	2.00	5.00	10.00	20.00	25.00
锌	0.00	2.00	5.00	10.00	20.00	25.00

调试电感耦合等离子体发射光谱仪，按照表 4 给出的各元素测定波长，测定标准溶液中各元素的发射光谱强度，以各元素标准溶液的质量浓度（mg）为横坐标，对应的发射光谱强度为纵坐标绘制标准曲线。

表 4

元素	分析谱线波长/nm		
钠	589.592	铜	324.754
镍	231.604	钙	396.847
锰	259.610	铬	205.560
钛	308.803	锌	206.200

7.2.4.2 试验溶液的制备

称取约 0.4g 试样（精确至 0.000 2 g），置于 100 mL 烧杯中，加入 20 mL 水和 10 mL 高氯酸，加热至溶液澄清，转移至 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。根据实际结果稀释至与标准曲线相适应的浓度（稀释 100 倍）。

7.2.4.3 试验

按照 6.2.4.1 相同的条件测定试验溶液中各元素的发射光谱强度。从标准曲线上查出各元素的质量（mg）。

同时同样做空白试验。空白试验溶液除不加试样外，其他加入试剂的种类和量与试验溶液相同。

7.2.5 试验数据处理

待测元素含量以质量分数 w_x 计，按公式（1）计算：

$$w_x = \frac{(m_x - m_0) \times 10^{-3}}{m \times Y} \times 100\% \dots\dots\dots (1)$$

式中：

m_x ——从标准曲线上查出的试验溶液中待测元素质量的数值，单位为毫克（mg）；

m_0 ——从标准曲线上查出的空白试验溶液中待测元素质量的数值，单位为毫克（mg）；

m ——试料的质量的数值，单位为克（g）。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，钠、镍、锰、钛、铜含量两次平行测定结果的绝对差值与算术平均值之比不大于 1 %；钙、铬、锌含量两次平行测定结果的绝对差值与算术平均值之比不大于 10 %。

7.3 水分的测定

按 GB/T 45330 的规定进行操作。

7.4 压实密度的测定

按GB/T 24533-2019附录L的规定进行操作。

7.5 粒度分布的测定

按GB/T 19077的规定进行操作。

7.6 比表面积的测定

按GB/T 19587的规定进行操作。

7.7 pH(10 g/L 溶液)的测定

7.7.1 原理

称取一定量的样品，加入无二氧化碳的水溶解出样品中碱性物质，用pH计进行测定。

7.7.2 试剂或材料

无二氧化碳的水。

7.7.3 仪器设备

pH计：仪器性能应符合GB/T 11165-2005中0.01级的要求，并配有玻璃电极和参比电极（甘汞电极或银/氯化银电极）或pH复合电极。

7.7.4 试验步骤

称取 $5.00\text{ g}\pm 0.01\text{ g}$ 试样，置于100 mL烧杯中，用量筒加入50 mL无二氧化碳的水。放入磁力转子，在磁力搅拌器上搅拌30 min，静置90 min后，按GB/T 9724第6章的规定进行操作。

取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0.1。

7.8 电化学性能的测试

7.8.1 试剂和材料

7.8.1.1 导电剂：乙炔黑或导电炭黑。

7.8.1.2 粘结剂：聚偏二氟乙烯（PVDF），电池级，重均分子量不小于 5×10^5 ，水分（质量分数）不大于0.10%。

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

7.8.1.4 铝箔：电池级，厚度为 $10\text{ }\mu\text{m}\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 。

7.8.1.5 钠片：厚度为 $0.10\text{ mm}\sim 0.25\text{ mm}$ 。

7.8.1.6 隔膜：聚烯烃多孔膜或玻璃纤维隔膜。

7.8.1.7 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1 mol/L六氟磷酸钠（NaPF₆）。

7.8.1.8 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待用。

7.8.1.9 氩（氮）气：纯度 99.999%或以上。

7.8.2 仪器设备

7.8.2.1 匀浆机或分散搅拌机。

7.8.2.2 平板涂覆机或自动涂布机。

7.8.2.3 电热恒温干燥箱：温度能控制在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

7.8.2.4 电热恒温真空干燥箱：附真空泵，温度能控制在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，真空度能控制在 66 Kpa～79 Kpa。

7.8.2.5 冲片机。

7.8.2.6 对辊机。

7.8.2.7 惰性气氛（氩或氮气）手套箱：水分含量、氧含量均不大于 0.000 01 %。

7.8.2.8 恒温箱：温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，相对湿度小于 40 %。

7.8.2.9 电化学性能测试仪：电流电压满量程精度为 0.1 %。

7.8.3 试验步骤

7.8.3.1 极片的制备

按质量分数为 85 %～95 %、2 %～10 %、2 %～10 % 的配比，分别称取镍锰钛酸钠试样、导电剂、粘结剂，精确至 0.001 g。置于烧杯中，再加入适量 N-甲基吡咯烷酮（NMP），用匀浆机或分散搅拌机混匀，制成浆料。用平板涂覆机或自动涂布机将浆料均匀涂覆在铝箔上。

涂覆完成后，将涂覆的膜片置于电热恒温干燥箱中，在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥，干燥时间不少于 4 h。干燥后的膜片用冲片机冲成直径 $\phi 10\text{ mm}\sim\phi 20\text{ mm}$ 的正极片，同时冲出与正极片相同直径的铝箔基片。分别称量正极片和铝箔基片的质量，精确至 0.01 mg，并记录。将正极片和铝箔基片置于电热恒温真空干燥箱中在真空度为 66 Kpa～79 Kpa、温度为 $100\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下进行干燥，干燥时间不少于 4 h。

试验电池中镍锰钛酸钠的质量按公式（2）计算：

$$m = (m_c - m_{Al}) \times w \cdots \cdots (2)$$

式中：

m ——试验电池中镍锰钛酸钠的质量，单位为克（g）；

m_c ——正极片的质量，单位为克（g）；

m_{Al} ——铝箔基片的质量，单位为克（g）；

w ——镍锰钛酸钠试样的质量分数。

7.8.3.2 试验电池的组装

在惰性气氛手套箱中，以钠片作为负极材料，与隔膜、钠离子电池电解液、电池标准结构件一起装配成试验电池，电池封装后，在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温箱中，用电化学性能测试仪进行测试。

7.8.4 电池的测试

7.8.4.1 首次放电比容量、首次充放电效率测试

将试验电池置于25℃±0.5℃恒温箱中，在电化学性能测试仪上进行充电-放电循环，记录首次放电容量（ $C_{D0.1}$ ）和首次充电容量（ $C_{C0.1}$ ）。充放电制度如下：

- a) 0.1C倍率电流充电，充电限制电压4.0 V，截止电流0.05C；
- b) 0.1C倍率电流放电，放电终止电压2.0 V。

7.8.5 结果计算与数据处理

7.8.5.1 首次放电比容量

镍锰钛酸钠的首次放电比容量按式（3）计算：

$$Q_{D0.1} = \frac{C_{D0.1}}{m} \dots\dots\dots(3)$$

式中：

$Q_{D0.1}$ ——以 0.1C 倍率电流充放电时首次放电比容量，单位为毫安时每克（mAh/g）；

$C_{D0.1}$ ——以 0.1C 倍率电流充放电时首次放电容量，单位为毫安时（mAh）；

m ——镍锰钛酸钠的质量，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。

7.8.5.2 首次放电比容量

镍锰钛酸钠的首次充放电效率按公式（4）计算：

$$E_{0.1} = \frac{C_{D0.1}}{C_{C0.1}} \times 100\% \dots\dots\dots(4)$$

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。

8 检验规则

8.1 检查与验收

8.1.1 由供方或第三方检验部门进行检验，供方应保证产品质量符合本文件或订货单（或合同）的规定，并填写随行文件。

8.1.2 需方可对收到的产品按本文件的规定进行检验，如检验结果与本文件或订货单（或合同）的规定不符时，应在收到产品之日起 30 天内向供方提出，由供需双方协商解决。如需仲裁，以仲裁样检测结果为准。

8.2 组批

产品应成批提交检验，每批应由同一规格的产品组成，每批重量不超过3 t。需方有特殊要求时，宜供需双方协商确定。

8.3 检验项目

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，每半年进行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的项目及取样数量

逐批检验和周期检验的项目及取样数量见表5。

表 5

检验项目	取样数量	要求的章条号	试验方法章条号	检验类别
外观质量	逐包	4.1	5.1	逐批检验
化学成分	每批 1 份	4.2	5.2	逐批检验
水分含量	每批 1 份	4.3	5.3	逐批检验
压实密度	每批 1 份	4.4	5.4	逐批检验
粒度分布	每批 1 份	4.5	5.5	逐批检验
比表面积	每批 1 份	4.6	5.6	逐批检验
pH 值	每批 1 份	4.7	5.7	逐批检验
首次放电比容量	每批 1 份	4.8.1	5.8	周期检验
首次充放电效率	每批 1 份	4.8.2	5.8	周期检验

8.4 取样方法

产品的取样方法按GB/T 5314的规定进行。

8.5 检验结果判定

- 8.5.1 产品的化学成分、水分含量、晶体结构、振实密度、粒度分布、比表面积和 PH 值的检验中有一项不合格，判定该批产品不合格。
- 8.5.2 产品的外观质量检验不合格时，判定该批产品不合格。
- 8.5.3 按 GB/T 23365 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。

8.6 复验

检验结果如有一项不符合本文件要求时，则应重新自两倍量的包装袋中采样进行复验。复验结果若有任一项指标不符合本文件要求，则判定该批产品不合格。

因需方管理不善而造成检验结果不合格时，应由需方负责。

9 标志、包装、运输、贮存和随行文件

9.1 标志

铝塑包装袋表面不作标志，包装纸箱或纸桶上应贴有合格证，其上标明：

- a) 产品名称；
- b) 批号；
- c) 净重；
- d) 供方名称；
- e) 厂址；
- f) “防潮”标志；
- g) 本文件编号；
- h) 生产日期。

9.2 包装

经检验合格的产品按20或25 kg为一包装单位（也可按合同约定包装单位）。内包装用复合铝塑袋包装，热塑密封后装入纸箱或纸桶中。

9.3 运输

产品可用各种方式运输，但应避免损坏包装，使产品受潮。凡漏出包外的产品，不得返入包内。严禁与可使产品变质或使包装袋损坏的物品混运。

9.4 贮存

产品适合在普通正常环境温度下，温度 $\leq 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度 $\leq 30\%$ 储存，仓库应保持通风、干燥。产品自生产之日起，在所要求的包装、储存条件下，保质期为1年。

9.5 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) 产品质量保证书包括内容：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) 产品合格证包括内容：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) 本文件编号；
 - f) 其他。
-