

## 团体标准编制说明

基本信息	
标准草案名称	电池级碳酸钠
项目类型	<input checked="" type="checkbox"/> 制定 <input type="checkbox"/> 修订
起止时间	2023年1月---2023年6月
标准起草单位	雪天盐业集团股份有限公司、重庆湘渝盐化有限责任公司、湖南美特新材料科技有限公司、湖南长远锂科股份有限公司、中南大学
起草组成员	李加兴、彭建强、刘志立、王晚林、唐有根、周游、陈蔚、邓严仔、朱贤徐、谢伟超、吴志康、周熠、邓永华、王茹、库流金、刘凯
项目调整情况	暂无
背景、目的和意义	
背景	<p><b>政策背景:</b>2021年8月,工信部在关于政协第十三届全国委员会第四次会议第4815号提案答复的函中表示,将组织有关标准研究机构适时开展钠离子电池标准制定,并在标准立项、标准报批等环节予以支持。2022年7月工业和信息化部正式下达《工业和信息化部办公厅关于印发2022年第二批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》(工信厅科函〔2022〕158号),《钠离子电池术语和词汇》(2022-1103T-SJ)和《钠离子电池符号和命名》(2022-1102T-SJ)标准制定计划。</p> <p><b>行业背景:</b>碳酸钠是锂离子电池产业链中制备碳酸锂的主要辅料,此外也是钠离子电池层状氧化物正极材料的重要制备原料,碳酸钠在很大程度上决定了锂离子和钠离子电池的制造成本和整体性能。对于钠离子电池正极材料而言,由于层状氧化物技术路线在设备、工艺端与锂电正极材料有相通之处,因而成为大部分钠电正极材料厂家的首选。制备层状氧化物所需的钠源种类繁多,考虑到目前大规模工业生产对成本、工艺安全性和酸碱性等方面的要求,最有可能成为钠电池正极材料工业化生产的钠源当属碳酸钠。由于钠离子电池产业发展仍处于早期阶段,目前标准体系或相关标准均为空白,部分主管单位或机构正在编制与钠离子电池相关的标准体系或基础标准,但现有标准还未涉及到碳酸钠等原材料的标准。</p> <p>在此背景下,与锂离子和钠离子电池紧密相关的碳酸钠等原材料需顺应行业发展趋势,为满足正极厂家对原材料提出的要求,有必要同步开展相关标准制定工作。</p>
目的	制定电池级碳酸钠的团体标准,可为锂、钠电正极材料的研发与制备提供质量保障,进而支撑锂离子和钠离子电池产业进一步高质量发展。
意义	当前锂离子和钠离子电池产业均处于高速发展时期,本项目的实施将有力带动纯碱产业高质量发展,促进电池产业的持续稳定发展,同时可示范带动与锂离子和钠离子电池相关的其它原材料质量技术标准的制定工作,从整体上增强锂、钠电产业链上游原材料的生产能力和生产水平。锂离子和钠离子电池产业的高质量发展,将有助于推进我国制造强国和能源变革,实现碳达峰、碳中和的目标。

<b>工作简况</b>	
标准主要起草人任务分工	<p>雪天盐业集团股份有限公司进行国家政策、相关产品及标准的调研、分析和编制等工作，并进行相关产品的检测分析；</p> <p>重庆湘渝盐化有限责任公司和湖南海联三一小苏打有限公司根据企业实际生产的碳酸钠产品质量现状，对标准中产品指标的控制进行审核并提出指导意见；</p> <p>湖南美特新材料科技有限公司和湖南长远锂科股份有限公司根据企业制备的钠电正材料电性能的优劣情况，对标准中各项指标的制定提供生产依据；</p> <p>中南大学对标准的各项内容进行审核并参与讨论，对各项指标的范围确定提供理论依据。</p>
主要工作过程	<p>雪天盐业集团股份有限公司通过对当前钠离子电池行业发展趋势进行调研，确认了未来钠离子电池中正极材料的主要技术路线。经查阅大量科技文献，论证了当前钠电产业发展中碳酸钠原材料质量对正极材料电性能的重要影响，并与多家碳酸钠生产企业、湖南省电池协会以及部分科研院所进行技术交流，对电池级碳酸钠的制备原料、生产工艺、产品的质量指标、储藏存储和运输条件等方面，进行了深入的调研与探究。经归纳总结，形成了标准中电池级碳酸钠的范围、术语、要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输、贮存及质量证明书等部分的草案。同时根据确定的产品质量指标要求，通过大量查阅文献和试验，确立了标准中检验方法的可行性。将产品送至第三方检验机构对规定指标进行检测，对产品进行实验验证，证明指标设定合理，检测方法科学有效。</p> <p>重庆湘渝盐化有限责任公司和湖南海联三一小苏打有限公司通过对当前自身生产的碳酸钠进行全面的成分分析，结合现阶段国内碳酸钠行业的整体生产水平，全面评估了各项指标的控制范围与生产成本二者之间的密切关系，从生产的角度对草案中各项指标的范围提出合理化建议。</p> <p>湖南美特新材料科技有限公司、湖南长远锂科股份有限公司通过采购不同碳酸钠厂家提供的碳酸钠产品作为正极材料的原材料，并对其各项理化指标进行分析，探究碳酸钠各项指标的不同范围对钠电正极材料电性能的影响，结合下游需求市场对正极材料电性能及成本的预期，根据正极材料前期小试的测试情况，对草案中各项指标的范围提出生产要求。</p> <p>中南大学通过对正极材料成品进行全面的理化分析和电化学测试，探究碳酸钠原材料的不同指标与成品材料电化学性能之间的构效关系，对草案中各项指标的范围提供理论支撑。</p>
<b>标准编制原则和确定标准主要内容的论据</b>	
标准编制原则	<p>当前国内锂离子电池产业已发展成熟，钠离子电池产业也正朝着大规模量产的方向迈进，而与锂、钠电产业原材料端的相关产品标准尚未建立，本标准的制订符合锂、钠离子电池产业现阶段发展的需要，并充分考虑了产业发展现状、趋势及产品生产和使用双方的要求。将合理利用资源、调整碳酸钠产品类型、满足市场需求和使供需双方公平受益作为出发点，本着先进性、科学性、合理性和可操作性的原则制定了本标准。在本标准的编写结构和内容编排等方面依据 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》给出的规则进行起草。</p>

确定标准主要内容的论据	<p>1.化学成分</p> <p>电池级碳酸钠的化学成分测定按照 GB/T 210《工业碳酸钠》、GB/T 30902《无机化工产品 杂质元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)》和 IEC 62321《电子电气产品中限用的六种物质(铅,汞,镉,六价铬,多溴联苯,多溴联苯醚)浓度的测定程序》的规定进行。产品中总碱量、氯化物和硫酸根含量的测定按照 GB/T 210 的规定进行;产品中钾、钙、铁、镁、锌、铜、铝、镍、铬、硼杂质的测定按照 GB/T 30902 的规定进行;有害物质参照 IEC 62321 的规定进行。</p>
确定标准主要内容的论据	<p>1.1 碳酸钠含量</p> <p>碳酸钠含量的高低直接决定了电池级纯碱纯度的高低,在锂离子电池产业链中,制备 1 吨碳酸锂约需消耗 2 吨左右碳酸钠。在钠离子电池正极材料的制备工序中,碳酸钠作为目前最常用的一种钠源,1 吨正极材料需要消耗 0.49 吨左右碳酸钠,因此高纯度的碳酸钠对锂电中高纯度的碳酸锂和钠电中特定相结构正极材料的合成起到了关键性作用。目前钠电层状氧化物正极材料最重要的两种相结构分别为 O3 相和 P2 相,由于制备特定相结构的正极材料所消耗的钠的用量是特定的,因此下游厂家对碳酸钠的含量以及产品一致性提出了高要求,综合碳酸钠整体生产现状,将其指标控制为 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 含量不低于 99.5%。</p> <p>1.2 钾</p> <p>钾和钠的原子结构相似,位于元素周期表的同一主族,它们的单质及其化合物的性质也十分相似,但是钾元素位于钠元素的下一周期,其离子半径更大,难以通过正极材料中的间隙而降低正极材料的克容量水平。鉴于钠离子电池与锂离子电池有着相似的工作原理,参照电池级碳酸锂的中钾杂质含量,本标准中将其指标控制在不大于 0.005%。</p> <p>1.3 钙</p> <p>碳酸钠中钙杂质的出现是由于合成碳酸钠的原料纯度不够,从而引入到碳酸钠的成品当中。以联碱法和氨碱法合成碳酸钠的制备路线为例,产品中过高的钙杂质含量,可侧面反应出碳酸钠合成厂家所使用的工业盐中钙杂质过高。目前大部分碳酸钠厂家的钙杂质可控制在 ppm 级别,本标准中将其指标控制在不大于 0.005%。</p> <p>1.4 镁</p> <p>镁和钙的原子结构相似,位于元素周期表的同一主族,在工业盐的纯化工序,通常采用“两碱法”形成两种元素的氢氧化物达到去除钙、镁离子的目的,考虑到氢氧化镁在水中的溶解度远小于氢氧化钙,因此本标准中将其指标控制在不大于 0.002%。</p> <p>1.5 铁</p> <p>在当前碳酸钠工业大规模合成过程中,均需要用到含铁的大型仪器设备,很多阀门、管件、弯头均是不锈钢的,在生产过程中均有可能将铁杂质带入到产品中。铁作为磁性物质的一种,对电池的循环性能产生很大的负面影响,当磁性物质的含量过高时,在电池的充放电过程中伴随生成较大的导电金属杂质,这些金属杂质会影响电池的放电过程,进而导致电池安全问题。虽然这一指标越低越好,但考虑到碳酸钠的整体生产水平,因此本标准中将其指标控制在不大于 0.001%。</p> <p>1.6 锌</p> <p>锌是第四“常见”的金属,仅次于铁、铝及铜。有研究表明,金属锌掺杂进入钠电层状氧化物正极材料中会导致钠离子通道变窄,会影响材料的电性能。此外,锌是电化学惰性的一种过渡金属,它的存在会对材料的容量产生影响,因此需要严格控制锌杂质的含量。参照电池级碳酸锂的中锌杂质含量,本标准中将其指标控制在不大于 0.0003%。</p>

### 1.7 铜

铜杂质的存在会影响正极材料的有序结构，过多的铜杂质会造成材料内部产生结构缺陷，进而影响电池的电性能。根据前期多家钠离子电池生产厂家对碳酸钠中铜杂质的要求，结合目前碳酸钠生产厂家对铜杂质的整体控制水平，本标准中将其指标控制在不大于 0.0003%。

### 1.8 铝

铝杂质与铜杂质类似，同样会影响电池的电性能。当前的碳酸钠工业大规模合成过程中，需要用到含铝的大型仪器设备，会一定程度上引入杂质。根据前期多家钠离子电池生产厂家对碳酸钠中铜杂质的要求，结合目前碳酸钠生产厂家对铜杂质的整体控制水平，本标准中将其指标控制在不大于 0.002%。

### 1.9 镍

镍作为磁性物质的一种，其化学性质与铁非常相似。镍杂质对电池的循环性能同样会产生很大的负面影响。在参考电池级碳酸锂标准中对其含量的控制情况后，考虑到碳酸钠的整体生产水平，本标准中将其指标控制在不大于 0.002%。

### 1.10 硫酸根

硫酸钠与碳酸钠的热分解温度不同，资料显示，硫酸钠在 1400℃ 以上才会分解成  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{SO}_2$  和  $\text{O}_2$ 。通常情况下，引入到体系内的硫酸根（硫酸盐）杂质会在烧结过程中较为稳定的存在，但过量的硫酸盐可能会影响后期电芯制备中的涂布工序。结合部分正极材料厂家的要求，本标准中将其指标控制在不大于 0.08%。

### 1.11 氯化物（以氯化钠计）

氯离子是钠离子甚至锂离子电池正极材料合成过程中必须严格控制的指标之一，由于钠离子电池层状氧化物正极材料前驱体包含氢氧化物，氯离子与氢氧化物在材料烧结过程中反应生成腐蚀性气体，从而对设备造成腐蚀，非常不利于工厂的正常生产。正极材料厂家对此指标的要求很高，但是在现有以工业盐为原料的生产工序很难将其含量控制在很低的范围，本标准根据使用厂家不同的工艺和设备需求，将产品质量等级分为三级：优级品不大于 0.005%；一级品不大于 0.05%；二级品不大于 0.3%。

### 1.12 硼

根据前期多家钠离子电池生产厂家对碳酸钠中硼杂质的要求，结合目前碳酸钠生产厂家对硼杂质的整体控制水平，本标准中将其指标控制在不大于 0.002%。

### 1.13 铅

铅是一种重金属元素，作为一种有害物质，其对环境与人体健康均会产生影响。近年来，国外市场对产品有害物质的管控越来越严格，为了使电池级碳酸钠中有害物质能够得到控制，确保产品能够符合其他各国环保法律法规，并能满足客户要求及环保发展的趋势，本标准中将其指标控制在不大于 0.0003%。

### 1.14 铬

铬在地壳中的含量为 0.01%，居第 17 位。2017 年 10 月 27 日，世界卫生组织国际癌症研究机构公布的致癌物清单初步整理参考，金属铬在 3 类致癌物清单中。按照在地壳中的含量，铬属于分布较广的元素之一，为了使电池级碳酸钠中有害物质能够得到控制，确保产品能够符合其他各国环保法律法规，并能满足客户要求及环保发展的趋势，本标准中将其指标控制在不大于 0.0003%。

## 2. 磁性物质

磁性物质的存在会在很大程度上影响着锂离子和钠离子电池的电性能和安全性，众多正极材料生产厂家对于该指标的控制要求也越来越高，为满足市场需要，促进锂、钠电产业更好更快的发展，本标准中将磁性物质的指标控制在不大于 0.0003%，

	<p>产品磁性物质的测定按照 YS/T 582-2013 和本标准附录 A 的规定进行。</p> <p>3. 水分        碳酸钠在空气氛围下极易吸水，但产品中的水分含量影响投料过程中钠加入量的计算，参照 YS/T 582-2013《电池级碳酸锂》中对水分的要求，考虑到碳酸钠本身易吸水的特点，将其指标设定为不大于 0.60%，参照 GB/T 6284《化工产品中水分测定的通用方法 干燥减量法》测定水分。</p> <p>4. 粒度        钠离子电池层状氧化物正极材料对碳酸钠的粒度有不同的需求，视正极材料成品本身的粒度而定，但碳酸钠粒度的产品一致性对正极材料的稳定合成影响很大，根据正极材料厂家的要求，参照 GB/T 19077.1-2008《粒度分析 激光衍射法》，规定粒度的指标为：<math>D_{10} \geq 1.0\mu\text{m}</math>，<math>4.0\mu\text{m} \leq D_{50} \leq 16.0\mu\text{m}</math>，<math>D_{90} \leq 35\mu\text{m}</math>，<math>D_{100} \leq 60\mu\text{m}</math>。</p> <p>5. 外观质量        电池级碳酸钠呈白色粉末状，目视无可见夹杂物即为合格。</p>
<b>与现行法律法规、强制性标准和其他有关标准的关系</b>	
法律法规和强制性标准的关系	本标准符合现行法律法规、强制标准
与其他有关标准的关系	国家标准：部分参考 GB/T 210-2022《工业碳酸钠》、YS/T 582-2013《电池级碳酸锂》 行业标准：无关联行业标准 团体标准：无关联团体标准 国际标准和国外先进标准：未采用