

ICS 29.050

CCS Q 52



团 体 标 准

T/CEATEC XXX—2025

钠离子储能电池用长循环寿命硬碳 负极材料

Long cycle life hard carbon anode material for sodium-ion energy storage

batteries

(征求意见稿)

2025-X-XX 发布

2025-X-XX 实施

中国欧洲经济技术合作协会 发布

目 次

前言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 分类与命名	2
4.1 分类	2
4.2 命名规则	2
5 技术要求	2
5.1 外观	2
5.2 理化性能	2
5.3 电化学性能	3
5.4 杂质含量要求	3
5.5 结构稳定性要求	4
5.6 安全与环保要求	4
6 试验方法	4
6.1 试验环境	4
6.2 取样	4
6.3 外观检验	4
6.4 理化性能试验	4
6.5 电化学性能试验	5
6.6 杂质含量试验	5
6.7 结构稳定性试验	5
6.8 安全与环保试验	5
7 检验规则	5
7.1 检验分类	5
7.2 出厂检验	6
7.3 型式检验	6
8 标志、包装、运输及贮存	6
8.1 标志	6
8.2 包装	6
8.3 运输	6
8.4 贮存	6

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。

本文件由中国欧洲经济技术合作协会提出并归口。

本文件起草单位：。

本文件主要起草人：。

本文件为首次编制。

钠离子储能电池用长循环寿命硬碳负极材料

1 范围

本文件规定了钠离子储能电池用长循环寿命硬碳负极材料的分类与命名、技术要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输和贮存。

本文件适用于额定容量 $\geq 100\text{Ah}$ 的钠离子储能电池单体及模块用硬碳负极材料。

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 包装储运图示标志
GB/T 1427 炭素材料取样方法
GB/T 2408 塑料 燃烧性能的测定 水平法和垂直法
GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法
GB/T 8719 炭素材料及其制品的包装、标志、储存、运输和质量证明书的一般规定
GB 8978 污水综合排放标准
GB 15577 粉尘防爆安全规程
GB 16297 大气污染物综合排放标准
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 21354 粉末产品振实密度测定通用方法
GB/T 24533 锂离子电池石墨类负极材料
GB/T 44265 电力储能电站 钠离子电池技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

硬碳 hard carbon

在 2500℃ 以上高温下难以石墨化的无定形碳，其 (002) 晶面间距 (d_{002}) $\geq 0.368\text{nm}$ 。

3.2

长循环寿命硬碳负极材料 long cycle life hard carbon anode material

在规定测试条件下，充放电循环 5000 次后容量保持率 $\geq 80\%$ ，或循环 10000 次后容量保持率 $\geq 70\%$ 的钠离子电池用硬碳负极材料。

3.3

首次放电比容量 initial discharge specific capacity

硬碳材料在规定测试条件下第一次放电过程中，单位质量所释放的电量，单位为毫安时每克（mAh/g）。

3.4

首次库仑效率 initial coulombic efficiency, ICE

硬碳材料第一次放电容量与充电容量的百分比。

3.5

循环容量保持率 cycle capacity retention rate

硬碳材料经过规定次数充放电循环后，某次放电容量与首次放电容量的百分比。

3.6

比表面积 specific surface area

单位质量硬碳材料的总表面积，单位为平方米每克（m²/g）。

3.7

磁性物质 magnetic substances

硬碳材料中含有的铁、铬、镍、钴、锌等磁性金属元素及其化合物的总量。

4 分类与命名

4.1 分类

4.1.1 按原料类型分类

按原料类型分为：

a) 生物质衍生硬碳（代号 BHC）：以椰壳、竹基、果壳、淀粉、芦苇等生物质为原料制备的硬碳材料；

b) 树脂基硬碳（代号 RHC）：以酚醛树脂、环氧树脂等高分子树脂为原料制备的硬碳材料；

c) 沥青基硬碳（代号 AHC）：以煤沥青、石油沥青等为原料制备的硬碳材料。

4.1.2 按循环寿命等级分类

按循环寿命等级分为：

a) 一级品（代号 I）：循环 10000 次后容量保持率 ≥75%；

b) 二级品（代号 II）：循环 10000 次后容量保持率 ≥70%且 <75%；

c) 三级品（代号 III）：循环 5000 次后容量保持率 ≥80%且循环 10000 次后容量保持率 ≥65%。

4.2 命名规则

产品命名由原料类型代号、循环寿命等级代号、产品特征参数组成：NHC-原料类型代号-循环等级代号-首次放电比容量值。

示例：NHC-BHC-I-320 表示生物质衍生硬碳一级品，首次放电比容量为 320mAh/g 的钠离子储能电池用长循环寿命硬碳负极材料。

5 技术要求

5.1 外观

产品应为灰黑色或黑色粉末，颜色均一，无肉眼可见结块、机械杂质及金属光泽颗粒。在光线充足条件下目视观察，不应有明显色差。

5.2 理化性能

长循环硬碳材料的理化性能应符合表1的规定。

表1 理化性能要求

序号	项目	单位	一级品 (I)	二级品 (II)	三级品 (III)
1	(002) 晶面间距 d_{002}	nm	≥ 0.370	≥ 0.368	≥ 0.368
2	拉曼光谱 D/G 峰面积比 (A_D/A_G)	-	1.50~1.75	1.45~1.80	1.40~1.85
3	中位粒径 D_{50}	μm	5.0~15.0	3.0~18.0	2.0~20.0
4	比表面积 (BET)	m^2/g	100~200	80~220	60~250
5	松装密度	g/cm^3	≥ 0.50	≥ 0.45	≥ 0.40
6	振实密度	g/cm^3	≥ 0.80	≥ 0.70	≥ 0.60
7	pH 值	-	7.5~9.5	7.0~10.0	6.5~10.5
8	水分含量	% (质量分数)	≤ 0.10	≤ 0.15	≤ 0.20
9	灰分含量	% (质量分数)	≤ 0.30	≤ 0.50	≤ 0.80

5.3 电化学性能

长循环硬碳材料的电化学性能应符合表2的规定 (测试条件: 半电池体系, 电解液为 $1\text{mol/L NaPF}_6\text{-EC/DMC}$ (体积比1:1), 充放电电压范围 $0.01\sim 2.0\text{V vs Na/Na}^+$)。

表2 电化学性能要求

序号	项目	单位	一级品 (I)	二级品 (II)	三级品 (III)
1	首次放电比容量 (0.1C)	mAh/g	≥ 310	≥ 290	≥ 270
2	首次库仑效率	%	≥ 84.0	≥ 82.0	≥ 80.0
3	5C 倍率放电比容量	mAh/g	≥ 220	≥ 200	≥ 180
4	5000 次循环容量保持率 (1C)	%	≥ 88.0	≥ 85.0	≥ 80.0
5	10000 次循环容量保持率 (1C)	%	≥ 75.0	≥ 70.0	≥ 65.0
6	循环 5000 次后库仑效率	%	≥ 99.8	≥ 99.6	≥ 99.5
7	高温循环性能 ($45^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$, 3000 次循环容量保持率)	%	≥ 85.0	≥ 82.0	≥ 80.0

5.4 杂质含量要求

长循环硬碳材料的微量金属杂质和磁性物质含量应符合表3的规定。

表3 杂质含量要求 (单位: mg/kg)

序号	杂质元素	一级品 (I)	二级品 (II)	三级品 (III)
1	铁 (Fe)	≤ 80	≤ 100	≤ 120
2	钴 (Co)	≤ 3	≤ 5	≤ 8
3	镍 (Ni)	≤ 3	≤ 5	≤ 8
4	铜 (Cu)	≤ 3	≤ 5	≤ 8
5	铝 (Al)	≤ 5	≤ 8	≤ 10
6	镉 (Cd)	≤ 2	≤ 3	≤ 5
7	锌 (Zn)	≤ 3	≤ 5	≤ 8
8	钠 (Na)	≤ 3	≤ 5	≤ 10
9	磁性物质 (Fe+Cr+Ni+Co+Zn)	≤ 0.3	≤ 0.5	≤ 1.0

5.5 结构稳定性要求

经10000次循环测试后，材料的（002）晶面间距变化率应 $\leq 5.0\%$ ，比表面积变化率应 $\leq 15.0\%$ 。

5.6 安全与环保要求

5.6.1 安全要求

应满足以下要求：

- a) 产品生产过程中应采取粉尘收集与防爆措施，作业环境粉尘浓度应符合GB 15577要求；
- b) 半电池组装及拆解过程应在惰性气体保护手套箱内完成，防止空气进入引发燃烧或电解液泄漏。

5.6.2 环保要求

生产过程中产生的废水、废气应经处理后达标排放，排放指标应符合GB 8978及GB 16297相关规定。

6 试验方法

6.1 试验环境

除非另有规定，所有试验应在环境温度 $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度45%~65%的条件下进行。试验用水应符合GB/T 6682规定的一级水要求。

6.2 取样

按GB/T 1427的规定进行取样，取样量不少于500g，样品应密封保存于干燥容器中。

6.3 外观检验

在光线充足的条件下，将样品均匀铺展在白色搪瓷盘上，厚度约2mm，目视观察颜色均匀性、结块及机械杂质情况，记录观察结果。

6.4 理化性能试验

6.4.1 （002）晶面间距

按GB/T 24533中附录E的规定进行测定。

6.4.2 拉曼光谱

采用激光拉曼光谱仪，激发波长532nm，激光功率5mW，扫描范围 $1000\text{cm}^{-1} \sim 2000\text{cm}^{-1}$ ，分辨率 2cm^{-1} ，对样品进行测试。采用洛伦兹函数拟合D峰（ $\sim 1341\text{cm}^{-1}$ ）和G峰（ $\sim 1588\text{cm}^{-1}$ ），计算积分面积比 A_D/A_G 。

6.4.3 粒度分布

按GB/T 19077的规定进行测定。

6.4.4 比表面积

按GB/T 19587的规定进行测定。

6.4.5 松装密度

按GB/T 21354的规定进行测定。

6.4.6 振实密度

按GB/T 21354的规定进行测定。

6.4.7 pH值

按GB/T 24533中附录C的规定进行测定。

6.4.8 水分含量

按GB/T 24533中附录B的规定进行测定。

6.4.9 灰分含量

将瓷坩埚在 800°C 下灼烧2h，冷却至室温后称量质量（ m_0 ）。称取约5g样品（精确至0.0001g）置于坩埚中，在马弗炉中从室温升至 500°C ，保温2h，再升温至 800°C ，灼烧4h，冷却至室温后称量质量（ m_1 ）。灰分含量按公式（1）计算：

$$\text{灰分含量}(\%) = \frac{(m_1 - m_0)}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式中：

- m ——样品取样质量 (g)；
 m_0 ——坩埚质量 (g)；
 m_1 ——灼烧后坩埚与灰分总质量 (g)。

6.5 电化学性能试验

6.5.1 半电池制备

应按以下步骤制备：

a) 以硬碳材料为活性物质，乙炔黑为导电剂，聚偏氟乙烯 (PVDF) 为粘结剂，按质量比85:10:5混合，加入N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 溶剂，搅拌制成均匀浆料；

b) 将浆料涂覆在铜箔上，涂覆面密度为 $10\text{mg}/\text{cm}^2 \pm 1\text{mg}/\text{cm}^2$ ，在 80°C 下真空干燥12h，冲切成直径14mm的极片，制成工作电极；

c) 以金属钠片为对电极和参比电极，玻璃纤维为隔膜， $1\text{mol}/\text{L}$ $\text{NaPF}_6\text{-EC}/\text{DMC}$ (体积比1:1) 为电解液，在氩气手套箱 (水氧含量均 $\leq 0.1\text{ppm}$) 中组装CR2032型扣式半电池。

6.5.2 首次放电比容量和库仑效率

采用电池测试系统，在 $23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 条件下，以 0.1C 电流恒流充电至 2.0V ，静置30 min，再以 0.1C 电流恒流放电至 0.01V ，记录首次充电容量和放电容量。首次库仑效率按公式 (2) 计算。

$$\text{首次库仑效率 (\%)} = \frac{\text{首次放电容量}}{\text{首次充电容量}} \times 100\% \quad (2)$$

6.5.3 倍率性能

在 $23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 条件下，按 0.1C 、 0.2C 、 0.5C 、 1C 、 2C 、 5C 、 10C 的顺序进行充放电循环，每个倍率下循环3次，记录 5C 倍率下的放电比容量 (取第3次循环数据)。

6.5.4 循环性能

按GB/T 44265的规定进行测定。

6.5.5 高温循环性能

按GB/T 44265的规定进行测定。

6.6 杂质含量试验

6.6.1 微量金属杂质含量

按GB/T 24533中附录H的规定进行测定。

6.6.2 磁性物质含量

按GB/T 24533中附录K的规定进行测定。

6.7 结构稳定性试验

将循环10000次后的半电池拆解，取出工作电极，用DMC溶剂清洗3次，在 80°C 下真空干燥6h，分别按6.4.1和6.4.4的方法测定 (002) 晶面间距和比表面积，按公式 (3) 计算变化率。

$$\text{变化率 (\%)} = \frac{(\text{测试值} - \text{初始值})}{\text{初始值}} \times 100\% \quad (3)$$

6.8 安全与环保试验

6.8.1 安全要求

应按以下方法进行：

a) 按GB 15577附录A测定车间粉尘浓度；

b) 采用水氧分析仪测定手套箱内水、氧含量，确认满足惰性气体保护要求。

6.8.2 环保要求

按GB 8978、GB 16297的规定进行测定。

7 检验规则

7.1 检验分类

检验分为出厂检验和型式检验。

7.2 出厂检验

7.2.1 检验项目

出厂检验项目包括：外观、理化性能。

7.2.2 组批规则

以同一原料、同一生产工艺、同一批号生产的产品为一批，每批重量不超过5吨。

7.2.3 判定规则

所有检验项目均符合对应等级要求时，判定该批产品合格。若有一项指标不符合要求，应从该批产品中加倍取样复检。复检结果全部符合要求时，判定该批产品合格；若仍有一项指标不符合要求，则判定该批产品不合格。

7.3 型式检验

7.3.1 检验项目

型式检验项目包括本文件第5章规定的全部技术要求。

7.3.2 检验时机

有下列情况之一时，应进行型式检验：

- a) 新产品定型或老产品转产时；
- b) 原材料产地、型号或生产工艺发生重大变化时；
- c) 生产设备停产6个月以上恢复生产时；
- d) 出厂检验结果与上次型式检验结果有显著差异时；
- e) 正常生产时，每12个月至少进行一次型式检验。

7.3.3 抽样规则

按GB/T 2828.1的规定进行。

7.3.4 判定规则

所有型式检验项目均符合对应等级要求时，判定该产品型式检验合格。若有任何一项指标不符合要求，应分析原因并采取整改措施后，重新进行型式检验，直至全部项目合格。

8 标志、包装、运输及贮存

8.1 标志

每个包装单元的外包装上应标明以下内容：标准编号及标准名称、产品名称及型号、生产厂家名称、地址、联系方式、生产日期及批号、产品净重（kg）、产品等级以及符合GB/T 191规定的“防潮”“防破损”“轻拿轻放”等警示标志。

8.2 包装

产品包装应满足以下要求：

- a) 宜采用双层包装，内层为铝塑复合袋（真空包装），外层为铁桶或纸板桶，桶内放置干燥剂；
- b) 每个包装单元净重可为20kg、25kg或50kg，具体由供需双方协商确定；
- c) 包装应密封良好，防止受潮、污染和泄漏，符合GB/T 8719的规定。

8.3 运输

产品运输时应避免雨淋、暴晒、受潮和剧烈碰撞。运输工具应清洁、干燥、无污染，不得与腐蚀性物质、易燃易爆物质混运。

8.4 贮存

产品贮存应满足以下要求：

- a) 应贮存在清洁、干燥、通风的库房内，库房温度应控制在5℃～35℃，相对湿度≤60%；
- b) 应远离火源、热源和腐蚀性物质，堆放高度不应超过1.5m，防止包装破损；

c) 在规定的贮存条件下，产品保质期为12个月（自生产日期起计算）。超过保质期的产品，应重新进行检验，合格后方可使用。
