**锰酸锂**

**编**

**制**

**说**

**明**

（审定稿）

**2024年08月**

**锰酸锂**

**（编制说明）**

**一、工作简况**

**1.1 任务来源**

根据《工业和信息化部办公厅关于印发2023年第一批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》（工信厅科〔2023〕18号）的文件精神，由天津国安盟固利新材料科技股份有限公司负责牵头起草修订行业标准YS/T 677-2016《锰酸锂》，项目计划编号：2023-0257T-YS，计划完成时间为2024年12月。

**1.2 主起草单位简介**

天津国安盟固利新材料科技股份有限公司（以下简称“盟固利”），成立于2009年11月，坐落于天津市宝坻区九园工业园区，公司注册资本为4.6亿元，公司及控股子公司主要从事锂离子电池正极材料的研发、生产与销售和废旧电池回收业务。公司于2023年8月9日在A股发行上市，股票简称“盟固利”，股票代码“301487”。2023年营业收入达23.6亿元。

公司始终坚持技术创新与产品技术升级共同发展，经过多年的不懈努力，已发展成为国内技术优势领先、产品质量过硬、品牌效应明显的综合实力较强的锂电池正极材料供应商，获得了国家企业技术中心、国家级绿色工厂、工信部科技小巨人企业、天津市企业重点实验室、天津市科技领军企业等多项荣誉和资质。公司是国内首批实现锂离子电池正极材料产业化的企业之一，成功自主研发了新型的锂电池正极材料钴酸锂合成方法和工艺技术，打破了日韩长期占领锂离子电池正极材料市场的局面。

截止目前我公司共主导、参与完成50余项标准。公司核心产品均已申请专利，已授权专利百余项，在锂离子电池正极材料关键技术及合成工艺方面公司拥有完全自主的知识产权。公司坚持以“创新驱动、技术引领市场”的战略方针，高度重视企业自主知识产权建设。在专利及核心技术自研能力的支撑作用下，公司产品性能国内领先，产量也位居国内领先地位。在标准制、修订方面积累了较丰富的工作经验，所制定的标准严谨，符合国家战略及行业发展需求。

**1.3 主要起草单位和工作组成员及其工作**

本文件起草单位有天津国安盟固利新材料科技股份有限公司、济宁市无界科技有限公司、江门市科恒实业股份有限公司、青岛乾运高科新材料股份有限公司、巴斯夫杉杉电池材料有限公司、北京盟固利新材料科技有限公司、湖北万润新能源科技股份有限公司、珠海冠启新材料有限公司、北京当升材料科技股份有限公司、格林美（无锡）能源材料有限公司、广西立劲新材料有限公司、湖南长远锂科新能源有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、广东邦普循环科技有限公司。

天津国安盟固利新材料科技股份有限公司负责调研锂电行业对锰酸锂的各项指标控制、生产和用户需求情况，根据调研的实际情况编写标准文本和标准编制说明，同时积极组织标准的任务落实、讨论、预审、审定等会议，收集汇总与会专家提出的意见和在行业内广泛征求意见，有针对性的对标准文本进行细致认真的修改，带领编制组完成标准的编制工作。

济宁市无界科技有限公司、江门市科恒实业股份有限公司、珠海冠启新材料有限公司、青岛乾运高科新材料股份有限公司、湖北万润新能源科技股份有限公司，作为标准的主要参与单位，积极参与产品数据调研工作，同时提供样品并参与了产品的样品验证，针对产品标准的确定提供了大量宝贵的建议，对标准的研制过程具有十分重要的贡献。

巴斯夫杉杉电池材料有限公司、北京盟固利新材料科技有限公司、北京当升材料科技股份有限公司、格林美（无锡）能源材料有限公司、广西立劲新材料有限公司、湖南长远锂科新能源有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、广东邦普循环科技有限公司等积极参与本标准的样品验证工作，为标准产品要求的确定提供了大量数据支撑，针对标准的各阶段文本的修改提出了建设性的建议，为本标准的编制工作提供了有力支撑。

本文件主要起草人有：XXX

各起草人在本文件编制过程中的工作职责见表1所示：

**表1 各起草人及其工作职责**

|  |  |
| --- | --- |
| **起草人姓名** | **工作职责** |
| XXX、XXX、XXX、XXX、XXX | 产品各项性能指标的调研、总结；标准文本和编制说明的撰写。 |
| XXX、XXX、XXX、XXX、XXX | 提供相关产品指标数据，确认产品数据及实验方法可行性，对标准内容提出修改意见。 |

**1.4 主要工作过程**

天津国安盟固利新材料科技股份有限公司在接到本文件制订任务后，立即组织骨干人员成立了标准编制组，制定了该标准的研究内容、技术路线、任务分工和进度安排。主要工作过程经历以下阶段：

**1.4.1立项阶段**

2022年4月，天津国安盟固利新材料科技股份有限公司向全国有色金属标准化技术委员会粉末冶金分会(SAC/TC243/SC4)提交行业标准《锰酸锂》修订项目建议书。

2023年5月15日，工业和信息化部办公厅印发《工业和信息化部办公厅关于印发2023年第一批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》（工信厅科〔2023〕18号），行业标准《锰酸锂》修订立项成功。

**1.4.2 起草阶段**

2023年6月25日~28日，全国有色金属标准化技术委员会在辽宁省沈阳市组织召开了有色金属标准工作会议，会上对《锰酸锂》标准进行了任务落实。来自天津国安盟固利新材料科技股份有限公司、北京当升材料科技股份有限公司、济宁市无界科技有限公司、江门市科恒实业股份有限公司、珠海冠启新材料有限公司、青岛乾运高科新材料股份有限公司、湖北万润新能源科技股份有限公司、格林美股份有限公司、巴斯夫杉杉电池材料有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、广东邦普循环科技有限公司、湖南长远锂科新能源有限公司、北京盟固利新材料科技有限公司等代表们参加了会议。会议明确了由天津国安盟固利新材料科技股份有限公司落实《锰酸锂》修订编制工作，组织成立了行业标准编制组，对目标任务进行了分解，明确成员的任务要求，制定工作计划和进度安排。

2023年7月~8月，标准编制组查阅了大量国内外相关的文献资料，收集了各同行及上下游的锰酸锂相关产品的生产和用户需求情况。对上述资料整合汇总后，于2023年9月形成了标准讨论稿和编制说明。

2023年9月6日~7日，全国有色标准化技术委员会在江西省宜春市召开工作会议，济宁市无界科技有限公司、江门市科恒实业股份有限公司、珠海冠启新材料有限公司等30余家企业参加了工作会议，会议对《锰酸锂》标准的讨论稿和编制说明进行了讨论。会上对锰酸锂产品的分类提出了异议，经与会专家们讨论，根据产品性能不同，将锰酸锂分为容量型和动力型两大类。每一大类再根据锰源的不同，又区分为二锰型（锰源为二氧化锰）和四锰型（锰源为四氧化三锰）两小类。同时，讨论会上确定了验证样品的类型、用量、提供单位、试验验证计划、时间节点等事项。标准编制组根据讨论的意见对标准进行修改，形成了征求意见稿和编制说明。

**1.4.3 征求意见阶段**

2023年 10月~12月，本编制组通过发函、在中国有色金属标准质量信息网上公开对《锰酸锂》标准征求意见稿进行意见征询。征求意见单位包括主要生产、经销、使用、科研、检验等单位及大专院校，征求意见单位广泛且具有代表性，征求意见时间大于2个月。共发函单位15家，回函单位15家，回函有意见的单位5家，回函无意见的单位10家，编制组根据回函意见，经讨论研究，提出具体的修改意见和采纳情况。

2024年6月18日~21日，全国有色金属标准化技术委员会在山东省烟台市召开了有色金属标准工作会议，来自全国有色金属标准化委员会粉末冶金分技术委员会、北京当升材料科技股份有限公司、济宁市无界科技有限公司、江门市科恒实业股份有限公司、珠海冠启新材料有限公司、青岛乾运高科新材料股份有限公司、湖北万润新能源科技股份有限公司等40余家单位参加了工作会议，对《锰酸锂》进行了预审。会议上对标准文本表述不当的地方进行了修改，讨论了产品技术要求和试验方法。此次会议得到各参与单位的认可，一致认为经过修改后的标准具备审定的条件。

2024年7月，本编制组根据标准征求意见稿意见汇总处理表和预审会议纪要对标准文本进行完善，形成《锰酸锂》标准送审稿及其编制说明。

**1.4.4 审查阶段**

2024年8月7日~9日，全国有色金属标准化技术委员会在浙江省杭州市召开了有色金属标准工作会议，来自全国有色金属标准化委员会粉末冶金分技术委员会、北京当升材料科技股份有限公司、济宁市无界科技有限公司、江门市科恒实业股份有限公司、珠海冠启新材料有限公司、青岛乾运高科新材料股份有限公司、湖北万润新能源科技股份有限公司等30余家单位参加了工作会议，对《锰酸锂》标准的送审稿和编制说明进行了细致认真的讨论。会议上各位专家对标准文本表述不当的地方提出了宝贵意见，且与会专家一致认为：本标准的修订遵循了满足客户需求、技术内容合理、检验方法可行的原则，充分考虑了生产企业、使用单位及相关各方的意见和建议。本标准的修订将对锰酸锂产品的生产起到较强的规范和指导作用，达到了国内先进水平。建议编制组按本次专家意见修改后，形成行业标准报批稿上报。

**1.4.5 报批阶段**

标准编制组根据审定会中的意见对标准文本和编制说明进行修改完善，形成标准报批稿送至全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243），现上报至工信部审批、发布。

**二、标准编制原则**

**2.1. 符合性**

本标准按 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和起草规则》的要求进行编制。

**2.2 适用性和先进性**

锰酸锂正极材料在消费电子、储能、新能源汽车电池中有着广泛的应用。近年来，随着消费者对电池续航、待机、寿命等性能要求的持续提升及新的应用场景需求，锰酸锂产品技术也出现了快速迭代，除了原有产品的技术指标迭代之外，也出现了新的产品技术，这些对产品的技术指标及检测方法也提出了新的和更严格的要求。如颗粒形貌、粒度分布、振实密度、磁性异物含量及充放电效率等。YS/T 677-2016《锰酸锂》标准在相关方面无具体规定或规定过宽，无法满足下游用户的需求，由此继续对相关产品指标进行修订，同时对技术迭代中新的产品技术要求及实验方法进行规定。

国家发改委发布的《产业结构调整指导目录（2024 年本）》中，将锂电池等相关产业列为国家鼓励类行业，动力电池、高性能锂电池正极材料等面临良好的发展环境。《新能源汽车产业发展规划（2021-2035 年）》明确提出实施电池技术突破行动，开展正负极材料、电解液、隔膜、膜电极等关键核心技术研究，加强高强度、轻量化、高安全、低成本、长寿命的动力电池和燃料电池系统短板技术攻关，加快固态动力电池技术研发及产业化。相关政策为锰酸锂电池的发展创造了良好的市场环境和广阔的市场空间，带动行业高质量发展。本文件规定的内容遵循充分满足市场要求原则、指导生产的原则，可以提高锰酸锂的生产技术水平，促进相关技术的进步，为国内相关产业提供技术指导，满足用户的需求，促进锂电正极材料行业的不断发展。

**三、确定标准主要内容的依据**

**3.1 企业生产和使用情况**

**3.1.1 主要使用企业**

锰酸锂是一种无机化合物，化学式为 LiMn2O4，通常为尖晶石相，黑色粉末，易溶于水。其具有锰资源丰富、成本低、安全性好、倍率性能及低温性能好等优势，因此广泛应用于电动两轮车、3C 数码、电动工具、新能源汽车等领域。此外，锰酸锂与三元、磷酸锰铁锂等其他材料的混合使用也是锂电池企业选择的重要技术路线之一。近年来，锰酸锂正极材料受到了诸如特斯拉、比亚迪、宁德时代、国轩高科等主流电池厂商的重视，已经成为了业内动力电池研发的一个突破点。

**3.1.2 产品分类依据**

根据产品性能和应用场景不同，锰酸锂可以分为容量型和动力型两大类。每一大类再根据锰源的不同，又区分为二锰型（锰源为二氧化锰）和四锰型（锰源为四氧化三锰）两小类。具体分类见表2。

**表 2 产品分类**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 锰酸锂产品分类 | | | |
| 容量型锰酸锂 | | 动力型锰酸锂 | |
| 二锰型 | 四锰型 | 二锰型 | 四锰型 |

**3.1.3 国内主要生产企业主要指标质量情况**

国内生产锰酸锂的企业主要有天津国安盟固利新材料科技股份有限公司、济宁市无界科技有限公司、江门市科恒实业股份有限公司、青岛乾运高科新材料股份有限公司、广西立劲新材料有限公司、北京当升材料科技股份有限公司、巴斯夫杉杉电池材料有限公司、珠海冠启新材料有限公司、湖北万润新能源科技股份有限公司、格林美股份有限公司、广东邦普循环科技有限公司、湖南长远锂科新能源有限公司等。对国内锰酸锂产品开展调研，共收集到7家生产企业的数据反馈，相关数据在下文中均有展示。

**3.2 主要技术指标确定依据**

**3.2.1 主要修订点说明**

本文件代替YS/T 677-2016《锰酸锂》。与YS/T 677-2016相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

——更改了“范围”的表述（见第1章，2016年版第1章）；

——更改了“规范性引用文件”章节中部分引用文件（见第2章，2016年版第2章）；

——更改了“产品分类”（见第4章，2016年版的4.1）；

——更改了“化学成分”要求（见5.1，2016年版的4.2）；

——更改了“pH值”要求（见5.3，2016年版的4.4）；

——更改了“磁性异物”要求（见5.4，2016年版的4.5）；

——更改了“粒度分布”要求（见5.5，2016年版的4.6）；

——更改了“振实密度”要求（见5.6，2016年版的4.7）；

——更改了“比表面积”要求（见5.7，2016年版的4.8）；

——增加了“微观形貌”要求（见5.8）；

——更改了“外观质量”要求（见5.9，2016年版的4.9）；

——更改了“首次放电比容量”要求（见5.11，2016年版的4.11）；

——更改了“首次充放电效率”要求（见5.12，2016年版的4.12）；

——删除了“平台容量比率”要求（见2016年版的4.13）；（解释说明：通过此次调研发现，少有企业在生产过程中测试平台容量比率，且下游客户对此也无要求。横向对比YS/T 1448-2021《包覆型镍钴锰酸锂》、YS/T 1520-2022《掺杂型镍钴锰酸锂》、YS/T 1521-2022 《镍钴酸锂》、YS/T 798-202X《镍钴锰酸锂》、YS/T XXX—20XX《钠离子电池用正极材料镍铁锰酸钠》和GB/T XXXXX—20XX《富锂铁酸锂》等正极材料相关的标准，均未对平台容量比率做出规定。为了适应行业的发展和需求，本文件中也将此指标删除。）

——更改了“循环寿命”要求（见5.13，2016年版的4.14和4.15）；

——更改了“试验方法”章节中的部分测定参考标准（见第6章，2016年版的第5章）；

——更改了“包装、标志、运输、贮存和随行文件”的表述（见第8章，2016年版的第7章）；

——更改了“订货单内容”的表述（见第9章，2016年版的第8章）。

**3.2.2 化学成分**

**表 3 主元素调研数据**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **化学指标** | **企业** | **容量型锰酸锂** | | **动力型锰酸锂** | |
| **二锰型** | **四锰型** | **二锰型** | **四锰型** |
| **Mn，wt%** | **企业1** | 58.00-60.00 | 58.00-60.00 | 58.00-60.00 | 58.00-60.00 |
| **企业2** | 59.50±0.50 | 59.50±0.50 | 56.00±0.50 | 60.00±1.00 |
| **企业3** | 58.37 | 59.38 | 58.57 | 58.20 |
| **企业4** | 59.00±1.00 | 59.00±1.00 | 58.00±2.00 | 58.50±2.50 |
| **企业5** | / | 59.50±1.00 | 56.50±1.00 | 58.20±1.00 |
| **企业6** | / | / | / | 59.50±1.00 |
| **企业7** | 58.00±2.00 | 58.00±2.00 | 58.00±2.00 | 58.00±2.00 |
| **Li，wt%** | **企业1** | 3.80-4.00 | 3.60-3.80 | 4.10-4.70 | 3.70-3.90 |
| **企业2** | 4.00±0.50 | 4.20±0.50 | 4.20±0.50 | 3.90±0.50 |
| **企业3** | 4.08 | 4.01 | 4.29 | 4.14 |
| **企业4** | 4.00±0.20 | 4.10±0.30 | 4.20±0.20 | 4.15±0.35 |
| **企业5** | / | 4.00±0.50 | 4.20±0.50 | 4.00±0.50 |
| **企业6** | / | / | / | 4.00±0.30 |
| **企业7** | 3.80-4.20 | 3.80-4.20 | 3.80-4.20 | 3.80-4.20 |

**表4 改性元素调研数据**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **化学指标** | **企业** | **容量型锰酸锂** | | **动力型锰酸锂** | |
| **二锰型** | **四锰型** | **二锰型** | **四锰型** |
| **M，wt%** | **企业1** | 0.01-0.50 | 0.01-0.50 | 0.01-0.50 | 0.01-0.50 |
| **企业2** | ≤1.50 | ≤1.50 | ≤1.50 | ≤1.50 |
| **企业3** | ≤3.00 | ≤3.00 | ≤3.00 | ≤3.00 |
| **企业4** | ≤2.00 | ≤2.00 | ≤2.00 | ≤2.00 |
| **企业7** | 0.01-1.00 | 0.01-1.00 | 0.01-2.00 | 0.01-2.00 |

**表 5 杂质元素调研数据**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **化学指标** | **企业** | **容量型锰酸锂** | | **动力型锰酸锂** | |
| **二锰型** | **四锰型** | **二锰型** | **四锰型** |
| **K，wt%** | **企业1** | ≤0.1000 | ≤0.0100 | ≤0.1000 | ≤0.0100 |
| **企业2** | ＜0.0200 | ＜0.0100 | ＜0.0300 | ＜0.0500 |
| **企业3** | 0.0069 | 0.0002 | 0.0035 | 0.0008 |
| **企业4** | ≤0.0250 | ≤0.0100 | ≤0.0250 | ≤0.0100 |
| **企业5** | / | ＜0.0500 | ＜0.0300 | ＜0.0300 |
| **企业6** | / | / | / | Na+K≤0.0500 |
| **企业7** | ≤0.0200 | ≤0.0200 | ≤0.0200 | ≤0.0200 |
| **Na，wt%** | **企业1** | ≤0.1000 | ≤0.0100 | ≤0.1000 | ≤0.0100 |
| **企业2** | ＜0.4000 | ＜0.0200 | ＜0.3000 | ＜0.1000 |
| **企业3** | 0.2419 | 0.0109 | 0.2632 | 0.0088 |
| **企业4** | ≤0.2600 | ≤0.0300 | ≤0.2800 | ≤0.0300 |
| **企业5** | / | ＜0.4000 | ＜0.0500 | ＜0.0500 |
| **企业6** | / | / | / | Na+K≤0.0500 |
| **企业7** | ≤0.3000 | ≤0.0200 | ≤0.3000 | ≤0.0200 |
| **Ca，wt%** | **企业1** | ≤0.0300 | ≤0.0100 | ≤0.0300 | ≤0.0100 |
| **企业2** | ＜0.0250 | ＜0.0100 | ＜0.0400 | ＜0.0500 |
| **企业3** | 0.0216 | 0.0071 | 0.0137 | 0.0083 |
| **企业4** | ≤0.0300 | ≤0.0100 | ≤0.0300 | ≤0.0100 |
| **企业5** | / | ＜0.1000 | ＜0.0300 | ＜0.0300 |
| **企业6** | / | / | / | ≤0.0100 |
| **企业7** | ≤0.0500 | ≤0.0200 | ≤0.0500 | ≤0.0200 |
| **Fe，wt%** | **企业1** | ≤0.0100 | ≤0.0100 | ≤0.0100 | ≤0.0100 |
| **企业2** | ＜0.0100 | ＜0.0100 | ＜0.0080 | ＜0.0100 |
| **企业3** | 0.0025 | 0.0011 | 0.0020 | 0.0034 |
| **企业4** | ≤0.0070 | ≤0.0060 | ≤0.0070 | ≤0.0050 |
| **企业5** | / | ＜0.0100 | ＜0.0100 | ＜0.0100 |
| **企业6** | / | / | / | ≤0.0100 |
| **企业7** | ≤0.0100 | ≤0.0100 | ≤0.0100 | ≤0.0100 |
| **Cu，wt%** | **企业1** | ≤0.0010 | ≤0.0020 | ≤0.0010 | ≤0.0020 |
| **企业2** | ＜0.0050 | ＜0.0050 | ＜0.0020 | ＜0.0050 |
| **企业3** | 0.0003 | 0.0008 | 0.0002 | 0.0010 |
| **企业4** | ≤0.0020 | / | ≤0.0020 | / |
| **企业5** | / | ＜0.0050 | ＜0.0050 | ＜0.0050 |
| **企业6** | / | / | / | ≤0.0100 |
| **企业7** | ≤0.0050 | ≤0.0030 | ≤0.0050 | ≤0.0030 |

为提升锰酸锂正极材料的性能，目前市场中现有的锰酸锂产品在生产过程中大多使用了掺杂和包覆方法，且掺杂和包覆的元素种类也较多，因此本文件中新增了对掺杂和包覆元素含量总和的规定，考虑到未来掺杂和包覆元素占比可能会逐渐增大，再结合调研结果，将此范围规定为不大于3.0%。

在调研过程中发现，由于S元素对锰酸锂材料性能影响较小，很少有企业在生产过程中对S元素的含量进行测试和监控。且已有文献中报道，可使用S元素对锰酸锂进行体相掺杂，以维持循环时材料的结构稳定性，抑制Jahn-Teller效应。因此本文件决定删除标准中的S元素杂质指标。

其他元素含量均根据最新调研结果做出了适应性修改，详见表6。

**表6 化学成分**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 产品种类  化学成分 | | 容量型锰酸锂 | | 动力型锰酸锂 | |
| 二锰型 | 四锰型 | 二锰型 | 四锰型 |
| 主元素含量，质量分数/% | Mn | 58.0±2.0 | | 58.5±2.5 | |
| Li | 4.0±0.5 | 4.1±0.5 | 4.2±0.5 | 4.0±0.5 |
| 改性元素含量，质量分数/% | Ma | ≤3.0 | | | |
| 杂质元素含量，质量分数/% | Na | ≤0.30 | ≤0.10 | ≤0.30 | ≤0.10 |
| Ca | ≤0.05 | ≤0.03 | ≤0.05 | ≤0.03 |
| K | ≤0.05 | | | |
| Fe | ≤0.01 | | | |
| Cu | ≤0.005 | | | |
| a M是对尖晶石锰酸锂晶格中Li、Mn、O位进行掺杂取代或对锰酸锂表面进行包覆修饰的元素，包括但不限于B、C、F、Mg、Al、Ti、Co、Ni、Zn、Sr、Zr、Nb。 | | | | | |

**3.2.3 水分含量**

**表7 水分含量调研数据**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **指标** | **企业** | **容量型锰酸锂** | | **动力型锰酸锂** | |
| **二锰型** | **四锰型** | **二锰型** | **四锰型** |
| **水分含量，%** | **企业1** | ≤0.05 | ≤0.05 | ≤0.05 | ≤0.05 |
| **企业2** | ＜0.10 | ＜0.10 | ＜0.05 | ＜0.10 |
| **企业3** | 0.06 | 0.07 | 0.05 | 0.05 |
| **企业4** | ≤0.05 | ≤0.05 | ≤0.05 | ≤0.05 |
| **企业5** | / | ＜0.10 | ＜0.05 | ＜0.05 |
| **企业6** | / | / | / | ≤0.06 |
| **企业7** | ≤0.07 | ≤0.07 | ≤0.05 | ≤0.05 |

正极材料水分超标，会引起浆料团聚，极片涂覆性能差，极片掉粉等问题，多余的水分带入电池中，会和电解液反应产生氢氟酸，腐蚀电池引发安全问题，所以应严格控制产品水分含量。考虑生产企业产品水分含量和使用企业水分要求，行业内各企业控制的水分指标差异较大，结合调研数据，本文件规定容量型锰酸锂产品中的水分含量应不大于0.07%，动力型锰酸锂产品中的水分含量应不大于0.05%，与2016年版相同。

**3.2.4 pH值**

**表8 pH值调研数据**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **指标** | **企业** | **容量型锰酸锂** | | **动力型锰酸锂** | |
| **二锰型** | **四锰型** | **二锰型** | **四锰型** |
| **pH值** | **企业1** | ≤9.50 | ≤9.50 | ≤9.50 | ≤9.50 |
| **企业2** | 8.00-10.00 | 8.50-10.50 | 7.00-9.00 | 8.50-11.50 |
| **企业3** | 9.32 | 10.52 | 9.46 | 10.13 |
| **企业4** | 7.00-10.00 | 7.00-10.00 | 7.00-11.00 | 7.00-9.00 |
| **企业5** | / | 8.00-10.00 | 7.00-10.00 | 8.00-11.00 |
| **企业6** | / | / | / | 8.00-10.00 |
| **企业7** | 7.00-11.50 | 7.00-11.50 | 7.00-11.50 | 7.00-11.50 |

与其他锂离子电池正极材料类似，因为Li元素的存在，锰酸锂的pH值为碱性，根据元素组成、生产工艺水平及实际测试结果，结合行业内锰酸锂的研究、生产和使用的主要企业对pH值的要求，本文件规定了锰酸锂的pH值应在7.0~11.5范围内。

**3.2.5 磁性异物**

**表9 磁性异物调研数据**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **指标** | **企业** | **容量型锰酸锂** | | **动力型锰酸锂** | |
| **二锰型** | **四锰型** | **二锰型** | **四锰型** |
| **磁性异物，%** | **企业1** | ≤0.0008 | ≤0.0002 | ≤0.0008 | ≤0.0002 |
| **企业2** | ＜0.0008 | ＜0.0002 | ＜0.0008 | ＜0.0002 |
| **企业3** | 0.0002 | 0.00006 | 0.00009 | 0.00002 |
| **企业4** | ≤0.0008 | ≤0.0002 | ≤0.0008 | ≤0.0002 |
| **企业6** | / | / | / | ≤0.00001 |
| **企业7** | ≤0.0003 | ≤0.0002 | ≤0.0003 | ≤0.0001 |

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，综合调研结果，本文件中规定二锰型锰酸锂中磁性异物含量应不大于0.0008%，四锰型锰酸锂中磁性异物含量应不大于0.0002%。

**3.2.6 粒度分布**

**表10 粒度分布调研数据**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **指标** | **企业** | **容量型锰酸锂** | | **动力型锰酸锂** | |
| **二锰型** | **四锰型** | **二锰型** | **四锰型** |
| **D50，μm** | **企业1** | 10.00-15.00 | 7.00-15.00 | 10.00-15.00 | 7.00-15.00 |
| **企业2** | 16.00-19.00 | 10.00-16.00 | 15.00-22.00 | 8.00-13.00 |
| **企业3** | 15.10 | 10.19 | 14.99 | 9.94 |
| **企业4** | 12.00-18.00 | 10.50-14.50 | 12.00-18.00 | 9.00-13.00 |
| **企业5** | / | 12.00-18.00 | 14.00-20.00 | 14.00-20.00 |
| **企业6** | / | / | / | 13.00±3.00 |
| **企业7** | 10.00-18.00 | 9.00-16.00 | 10.00-18.00 | 9.00-16.00 |
| **D90，μm** | **企业1** | ≤40.00 | ≤30.00 | ≤40.00 | ≤30.00 |
| **企业2** | ＜42.00 | ＜40.00 | ＜40.00 | ＜35.00 |
| **企业3** | 31.84 | 23.23 | 31.64 | 23.76 |
| **企业4** | ≤40.00 | ≤40.00 | ≤40.00 | ≤35.00 |
| **企业6** | / | / | / | ≤35.00 |
| **企业7** | ≤40.00 | ≤35.00 | ≤40.00 | ≤35.00 |

从大量的制浆经验以及行业交流反馈来看，粒度分布几乎决定了材料的加工性能。行业内常用的粒度指标为D50和D90，分别表示粒度的中位数和大颗粒。虽然YS/T 677-2016版中对Dmax也做出了规定，但通过此次调研，发现少有企业在生产过程中对Dmax进行测试，且Dmax属于极端数据，指所有颗粒中最大颗粒的直径，测试时存在一定的不稳定性。横向对比YS/T 1448-2021《包覆型镍钴锰酸锂》、YS/T 1520-2022《掺杂型镍钴锰酸锂》、YS/T 1521-2022 《镍钴酸锂》、YS/T 798-202X《镍钴锰酸锂》、YS/T XXX—20XX《钠离子电池用正极材料镍铁锰酸钠》和GB/T XXXXX—20XX《富锂铁酸锂》等正极材料相关的标准，均未对Dmax做出规定，而是对D90作出了规定，为了适应行业的发展和需求，所以本次修订将Dmax指标更改为D90。本文件规定锰酸锂产品的粒度分布符合表11的规定。

**表11 粒度分布**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 产品种类  粒度分布 | 容量型锰酸锂 | | 动力型锰酸锂 | |
| 二锰型 | 四锰型 | 二锰型 | 四锰型 |
| D50/μm | 10.0~19.0 | 7.0~18.0 | 10.0~19.0 | 7.0~18.0 |
| D90/μm | ≤40.0 | | | ≤35.0 |

**3.2.7 振实密度**

**表12 振实密度调研数据**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **指标** | **企业** | **容量型锰酸锂** | | **动力型锰酸锂** | |
| **二锰型** | **四锰型** | **二锰型** | **四锰型** |
| **振实密度，g/cm3** | **企业1** | ≥1.60 | ≥1.80 | ≥1.60 | ≥1.80 |
| **企业2** | 2.00-2.40 | 1.60-2.20 | ＞1.60 | 1.60-2.20 |
| **企业3** | 2.02 | 2.23 | 1.86 | 2.06 |
| **企业4** | ≥1.80 | ≥1.80 | ≥1.80 | ≥1.8 |
| **企业5** | / | ＞1.50 | ＞1.80 | ＞1.00 |
| **企业6** | / | / | / | ≥2.00 |
| **企业7** | ≥1.80 | ≥1.90 | ≥1.90 | ≥2.00 |

振实密度是衡量活性材料的一个重要指标，因为锂离子电池的体积是有限的，如果振实密度太低，单位体积的活性物质质量偏少，使得体积容量偏低。结合生产和使用的主要企业对振实密度的要求，本文件规定产品的振实密度应不小于1.60 g/cm3。

**3.2.8 比表面积**

**表13 比表面积调研数据**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **指标** | **企业** | **容量型锰酸锂** | | **动力型锰酸锂** | |
| **二锰型** | **四锰型** | **二锰型** | **四锰型** |
| **比表面积，m2 /g** | **企业1** | ≤0.80 | ≤0.80 | ≤0.80 | ≤0.80 |
| **企业2** | 0.40-1.00 | 0.40-1.00 | 0.40-0.90 | 0.30-0.90 |
| **企业3** | 0.61 | 0.81 | 0.62 | 0.70 |
| **企业4** | 0.40-0.90 | 0.40-0.90 | ≤0.90 | 0.40-0.90 |
| **企业5** | / | ＜1.00 | ＜0.90 | ＜0.90 |
| **企业6** | / | / | / | 0.60±0.20 |
| **企业7** | 0.20-1.00 | 0.20-1.00 | 0.10-0.70 | 0.10-0.70 |

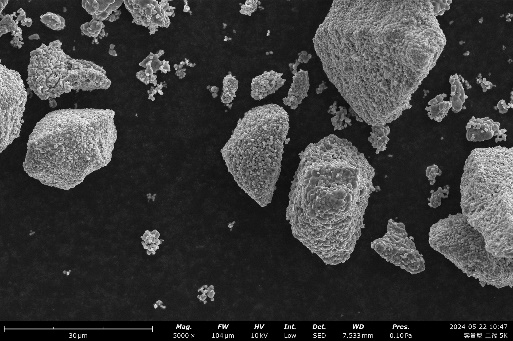
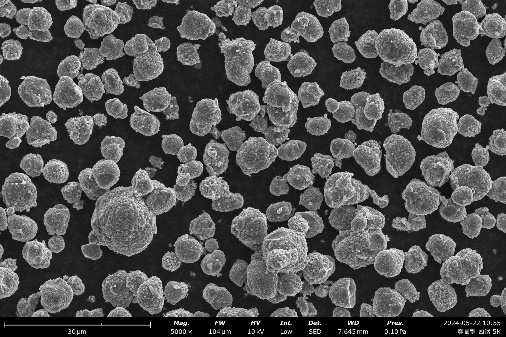
材料比表面积大时，电池的倍率特性较好，但通常更易与电解液发生反应，使得循环和存储变差。材料比表面积与颗粒大小及分布、表面孔隙度、表面包覆物等密切相关。结合生产和使用的主要企业对比表面积的要求，本文件规定产品的比表面积符合表14的规定。

**表14 比表面积**

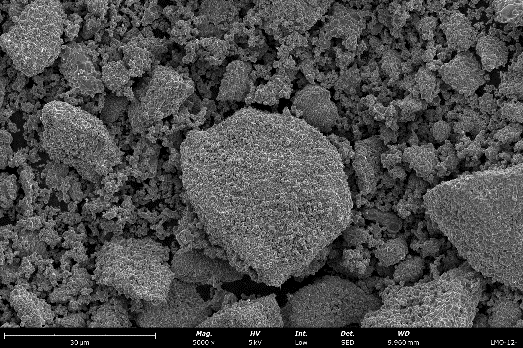
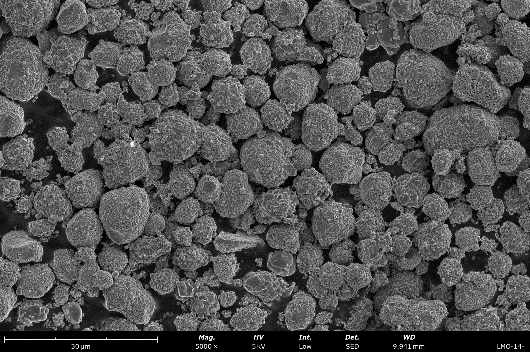
|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **产品种类** | **容量型锰酸锂** | | **动力型锰酸锂** | |
| **二锰型** | **四锰型** | **二锰型** | **四锰型** |
| **比表面积/( m2 /g )** | 0.2~1.0 | | 0.1~0.9 | |

**3.2.9 微观形貌**

本文件规定了二锰型锰酸锂产品的微观形貌应为不规则的块状，四锰型锰酸锂产品的微观形貌应为球形或类球形，产品扫描电子照片如下图所示。

** **

**容量型二锰产品 容量型四锰产品**

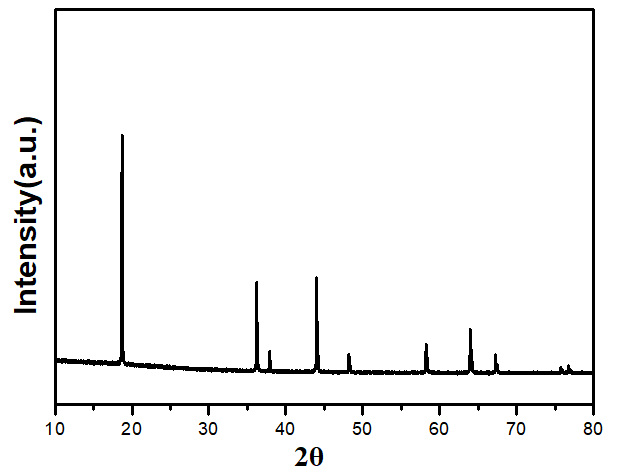
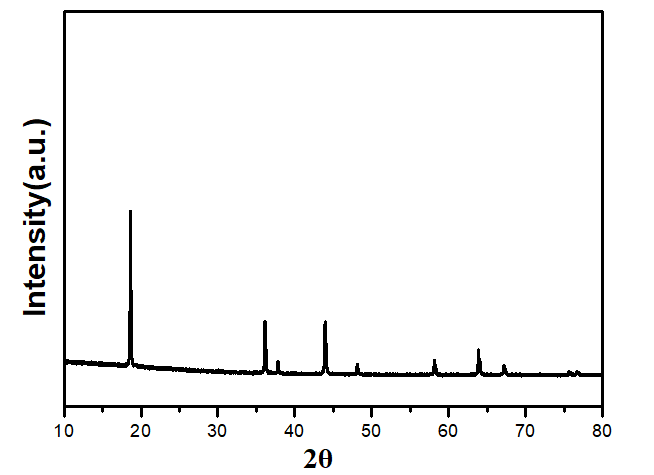
** **

**动力型二锰产品 动力型四锰产品**

**3.2.10 外观质量**

本文件规定了产品的外观应为黑色粉末, 颜色均一，无结块、无夹杂物。

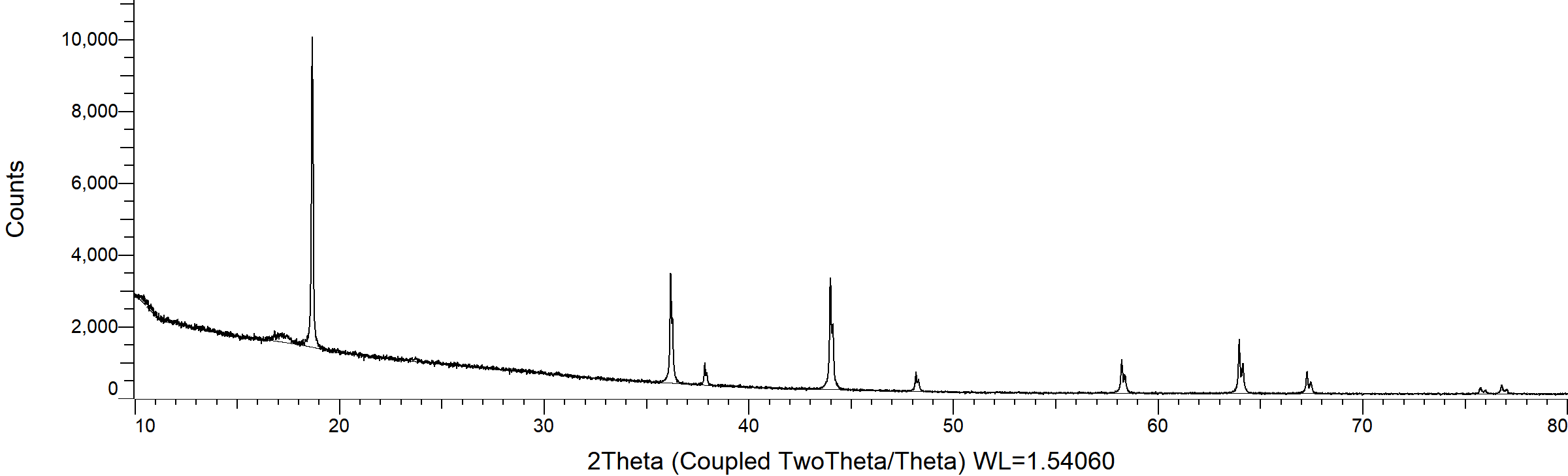
**3.2.11 晶体结构**

本文件规定了产品的晶体结构应符合JCPDS(35-0782)，与标准图谱相比无杂质相检出。如下图所示。

**容量型二锰产品 容量型四锰产品**

****

**动力型二锰产品**

****

**动力型四锰产品**

**3.2.12首次放电比容量**

**表 15 首次放电比容量调研结果**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **指标** | **企业** | **容量型锰酸锂** | | **动力型锰酸锂** | |
| **二锰型** | **四锰型** | **二锰型** | **四锰型** |
| **首次放电比容量，mAh/g** | **企业1** | ≥116.00（0.2C） | ≥126.00（0.2C） | ≥110.00（0.2C） | ≥116.00（0.2C） |
| **企业2** | ＞118.00 | ＞124.00 | ＞110.00 | ＞118.00 |
| **企业3** | 122.40 | 126.30 | 113.40 | 116.70 |
| **企业4** | ≥115.00 | ≥115.00 | ≥120.00 | ≥110.00 |
| **企业5** | / | 120.00 | 114.00 | 108.00 |
| **企业6** | / | / | / | ≥115.00 |
| **企业7** | ≥115.00 | ≥115.00 | ≥105.00 | ≥105.00 |

根据行业内锰酸锂的研究、生产和使用的主要企业，以及对首次放电比容量要求的调研情况，本文件规定产品在电压范围3.00 V～4.35V，0.1 C 充放电倍率条件下，容量型锰酸锂产品的首次放电比容量应不小于115 mAh/g，动力型锰酸锂产品的首次放电比容量应不小于105 mAh/g。

**3.2.13首次充放电效率**

**表16 首次充放电效率调研结果**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **指标** | **企业** | **容量型锰酸锂** | | **动力型锰酸锂** | |
| **二锰型** | **四锰型** | **二锰型** | **四锰型** |
| **首次放电比效率，%** | **企业1** | ≥95.00 | ≥95.00 | ≥95.00 | ≥95.00 |
| **企业2** | ＞91.00 | ＞91.00 | ＞91.00 | ＞91.00 |
| **企业3** | 96.40 | 96.10 | 98.20 | 97.50 |
| **企业4** | ≥92.00 | ≥92.00 | ≥92.00 | ≥92.00 |
| **企业5** | / | 97.60 | 99.10 | 98.20 |
| **企业6** | / | / | / | ≥92.00 |
| **企业7** | ≥94.00 | ≥94.00 | ≥95.00 | ≥95.00 |

根据行业内锰酸锂的研究、生产和使用的主要企业，以及对首次充放电效率要求的调研情况，本文件规定产品在电压范围3.00 V～4.35V，0.1 C 充放电倍率条件下的首次充放电效率应不小于91%。

**3.2.14 循环寿命**

**表 17循环寿命调研结果**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **循环寿命，次** | **企业** | **容量型锰酸锂** | | **动力型锰酸锂** | |
| **二锰型** | **四锰型** | **二锰型** | **四锰型** |
| **常温(25±1℃)** | **企业1** | ≥300 | ≥300 | ≥1000 | ≥1200 |
| **企业2** | ＞300 | ＞300 | ≥1200 | ≥1200 |
| **企业4** | ≥300 | ≥300 | ≥1000 | ≥1200 |
| **企业5** | / | / | ＞1500 | ＞1500 |
| **企业7** | ≥300 | ≥300 | ≥400 | ≥400 |
| **高温(45±1℃)** | **企业1** | / | / | ≥200 | ≥200 |
| **企业2** | ＞200 | ＞200 | ＞250 | ＞250 |
| **企业4** | / | / | ≥200 | ≥200 |
| **企业5** | / | / | ＞500 | ＞300 |
| **企业7** | ≥50 | ≥50 | ≥200 | ≥200 |

本文件规定产品在规定条件下放电容量达到首次循环放电比容量的 80% 时，其循环寿命应符合表18 的要求。与YS/T 677-2016版相比，循环性能指标要求有所降低，原因是：通过此次产品调研发现，就目前产品发展趋势来看，无论是容量型锰酸锂，还是动力型锰酸锂，客户的要求都集中在提高容量，且要求提高幅度均比较大。为达到此要求，就需要相应的要“牺牲”一部分循环性能，因此与2016年版相比，循环指标会有所降低。

**表 18 循环寿命**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 产品种类  循环寿命 | 容量型锰酸锂 | | 动力型锰酸锂 | |
| 二锰型 | 四锰型 | 二锰型 | 四锰型 |
| 常温(25±1 ℃)循环寿命/次 | ≥300 | | ≥400 | |
| 高温（45±1 ℃）循环寿命/次 | — | | ≥200 | |

**3.3 试验方法**

**3.3.1 化学成分**

化学成分的测定按照“GB/T 1506 锰矿石 锰含量的测定 电位滴定法和硫酸亚铁铵滴定法”和“YS/T 1472.4 富锂锰基正极材料化学分析方法 第4部分：锂、镍、钴、钠、钾、铜、钙、铁、锌、硅量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法”的规定进行。

**3.3.2 水分含量**

产品水分含量的测定参照“GB/T 6283 化工产品中水分含量的测定 卡尔·费休法(通用方法) ”的规定进行。

**3.3.3 pH值**

产品的pH测定参照“GB/T 5211.6 颜料和体制颜料通用试验方法 第6部分：水悬浮液pH值的测定”的规定进行。

**3.3.4磁性异物**

产品磁性异物含量的测定参照“GB/T 41704 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”的规定进行。

**3.3.5粒度分布**

产品粒度分布的测定参照“GB/T 19077 粒度分析 激光衍射法”的规定进行。

**3.3.6振实密度**

产品振实密度的测定参照“GB/T 5162 金属粉末 振实密度的测定”的规定进行。

**3.3.7比表面积**

产品比表面积的测定参照“GB/T 13390 金属粉末比表面积的测定 氮吸附法”的规定进行。

**3.3.8微观形貌**

产品的微观形貌用扫描电子显微镜检测。

**3.3.9外观质量**

产品的外观质量直接通过目视检查，方便快速。

**3.3.10晶体结构**

产品的晶体结构用X射线衍射仪检测，参照“GB/T 30904 晶体结构分析 X射线衍射法”的规定进行。

**3.3.11首次放电比容量**

产品的首次放电比容量测定按“GB/T 39864 锰酸锂电化学性能测试 首次放电比容量及首次充放电效率测试方法”的规定进行电池制作和测试，测试环境温度为25℃±1℃。推荐充放电制度如下：

a）恒流充电电流：0.1C；

b）充电限制电压：4.35V；

c）静置5min；

d）恒流放电电流：0.1C；

e）放电终止电压：3.00V。

**3.3.12首次充放电效率**

产品的首次充放电效率测定按“GB/T 39864 锰酸锂电化学性能测试 首次放电比容量及首次充放电效率测试方法”的规定进行电池制作和测试，测试环境温度为25℃±1℃。推荐充放电制度如下：

a）恒流充电电流：0.1C；

b）充电限制电压：4.35V；

c）静置5min；

d）恒流放电电流：0.1C；

e）放电终止电压：3.00V。

**3.3.13循环寿命**

产品的循环寿命测定按“GB/T 39861 锰酸锂电化学性能测试 放电平台容量比率及循环寿命测试方法”的规定进行电池制作和测试，常温循环寿命测试环境温度为25℃±1℃，高温循环寿命测试环境温度为45℃±1℃。推荐充放电制度如下：

a）恒流充电电流：1C；

b）充电限制电压：4.20V；

c）静置5min；

d）恒流放电电流：1C；

e）放电终止电压：3.00V。

循环至容量保持率为80%时的循环次数为产品的循环寿命。

**3.4周期检验和逐批检验的项目及取样数量**

**表 19 检验项目及取样**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 检验项目 | 取样方法 | 取样数量 | 要求的章条号 | 试验方法的章条号 | 检验类别 |
| 化学成分 | 按照GB/T 5314规定的方法取样 | 每批 1 份 | 5.1 | 6.1 | 逐批检验 |
| 水分含量 | 每批 1 份 | 5.2 | 6.2 | 逐批检验 |
| pH值 | 每批 1 份 | 5.3 | 6.3 | 逐批检验 |
| 磁性异物 | 每批 1 份 | 5.4 | 6.4 | 逐批检验 |
| 粒度分布 | 每批 1 份 | 5.5 | 6.5 | 逐批检验 |
| 振实密度 | 每批 1 份 | 5.6 | 6.6 | 逐批检验 |
| 比表面积 | 每批 1 份 | 5.7 | 6.7 | 逐批检验 |
| 微观形貌 | 每批 1 份 | 5.8 | 6.8 | 逐批检验 |
| 外观质量 | 逐袋（箱） | 5.9 | 6.9 | 逐批检验 |
| 晶体结构 | 每批 1 份 | 5.10 | 6.10 | 周期检验 |
| 首次放电比容量 | 每批 1 份 | 5.11 | 6.11 | 周期检验 |
| 首次充放电效率 | 每批 1 份 | 5.12 | 6.12 | 周期检验 |
| 循环寿命 | 每批 1 份 | 5.13 | 6.13 | 周期检验 |

**3.5 验证数据**

**3.5.1 化学成分**

**表20 样品1-4主元素实测数据**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **化学指标** | **企业** | **容量型锰酸锂** | | **动力型锰酸锂** | |
| **二锰型（样品1）** | **四锰型（样品2）** | **二锰型（样品3）** | **四锰型（样品4）** |
| **Mn，wt%** | **企业1** | 59.10 | 58.90 | / | / |
| **企业2** | 59.20 | 59.31 | / | / |
| **企业9** | 58.05 | 59.56 | / | / |
| **企业3** | / | / | 57.30 | 58.23 |
| **企业6** | / | / | 59.37 | 58.53 |
| **企业7** | / | / | 58.17 | 58.30 |
| **企业8** | 58.80 | 60.00 | 59.00 | 59.58 |
| **Li，wt%** | **企业1** | 3.93 | 3.67 | / | / |
| **企业2** | 4.11 | 4.25 | / | / |
| **企业5** | 4.22 | 4.08 | / | / |
| **企业9** | 4.14 | 4.03 | / | / |
| **企业3** | / | / | 4.17 | 4.11 |
| **企业6** | / | / | 4.15 | 3.98 |
| **企业7** | / | / | 4.08 | 4.09 |
| **企业8** | 4.21 | 4.11 | 4.40 | 4.33 |

**表21 样品1-4改性元素实测数据**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **化学指标** | **企业** | **容量型锰酸锂** | | **动力型锰酸锂** | |
| **二锰型（样品1）** | **四锰型（样品2）** | **二锰型（样品3）** | **四锰型（样品4）** |
| **M，wt%** | **企业2** | 0.0735 | 0.0302 | / | / |
| **企业5** | 0.0053 | 0.0005 | / | / |
| **企业9** | 0.2910 | 0.0070 | / | / |
| **企业6** | / | / | 0.3092 | 0.3189 |
| **企业7** | / | / | 0.4700 | 0.3600 |
| **企业8** | 0.2492 | 0.0566 | 0.3009 | 0.3079 |
| 注：受限于测试设备和方法，各企业测试的元素种类无法统一，因此实测M的含量差异较大。 | | | | | |

**表22 样品1-4杂质元素实测数据**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **化学指标** | **企业** | **容量型锰酸锂** | | **动力型锰酸锂** | |
| **二锰型（样品1）** | **四锰型（样品2）** | **二锰型（样品3）** | **四锰型（样品4）** |
| **K，wt%** | **企业2** | 0.0018 | ＜0.0001 | / | / |
| **企业9** | 0.0006 | 0.0000 | / | / |
| **企业3** | / | / | 0.0130 | 0.0058 |
| **企业6** | / | / | 0.0234 | 0.0099 |
| **企业7** | / | / | 0.0005 | 0.0002 |
| **企业8** | 0.0016 | 0.0000 | 0.0037 | 0.0016 |
| **Na，wt%** | **企业1** | 0.0722 | 0.0064 | / | / |
| **企业2** | 0.2296 | ＜0.0001 | / | / |
| **企业5** | 0.2259 | 0.0034 | / | / |
| **企业9** | 0.2640 | 0.0031 | / | / |
| **企业3** | / | / | 0.2619 | 0.0333 |
| **企业6** | / | / | 0.1787 | 0.0223 |
| **企业7** | / | / | 0.2348 | 0.0320 |
| **企业8** | 0.2167 | 0.0142 | 0.2333 | 0.0291 |
| **Ca，wt%** | **企业1** | 0.0251 | 0.0057 | / | / |
| **企业2** | 0.0214 | 0.0126 | / | / |
| **企业5** | 0.0161 | 0.0022 | / | / |
| **企业9** | 0.0173 | 0.0006 | / | / |
| **企业3** | / | / | 0.0191 | 0.0041 |
| **企业6** | / | / | 0.0200 | 0.0059 |
| **企业7** | / | / | 0.0149 | 0.0003 |
| **企业8** | 0.0111 | 0.0000 | 0.0155 | 0.0021 |
| **Fe，wt%** | **企业1** | 0.0044 | 0.0016 | / | / |
| **企业2** | ＜0.0001 | ＜0.0001 | / | / |
| **企业5** | 0.0000 | 0.0000 | / | / |
| **企业9** | 0.0000 | 0.0000 | / | / |
| **企业3** | / | / | 0.0038 | 0.0016 |
| **企业6** | / | / | 0.0031 | 0.0009 |
| **企业7** | / | / | 0.0054 | 0.0027 |
| **企业8** | 0.0012 | 0.0007 | 0.0038 | 0.0003 |
| **Cu，wt%** | **企业1** | 0.0000 | 0.0001 | / | / |
| **企业2** | ＜0.0001 | ＜0.0001 | / | / |
| **企业5** | 0.0019 | 0.0008 | / | / |
| **企业9** | 0.0000 | 0.0004 | / | / |
| **企业3** | / | / | 0.0003 | 0.0005 |
| **企业6** | / | / | 0.0026 | 0.0020 |
| **企业7** | / | / | 0.0006 | 0.0008 |
| **企业8** | 0.0034 | 0.0000 | 0.0044 | 0.0045 |

**表23 样品5-12主元素和杂质元素实测数据**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **样品种类** | **指标** | **主元素，wt%** | | **掺杂、包覆元素，wt%** | **杂质元素，wt%** | | | | |
| **Mn** | **Li** | **M** | **K** | **Na** | **Ca** | **Fe** | **Cu** |
| **容量型二锰** | **样品5** | 59.20 | 4.11 | 0.9800 | 0.0080 | 0.2200 | 0.0200 | 0.0020 | ＜0.0001 |
| **样品6** | 59.10 | 3.91 | **/** | **/** | 0.0760 | 0.0220 | 0.0042 | 0.0002 |
| **容量型四锰** | **样品7** | 59.32 | 4.25 | 0.8800 | 0.0010 | 0.0080 | 0.0100 | 0.0015 | ＜0.0001 |
| **样品8** | 59.20 | 3.70 | **/** | **/** | 0.0062 | 0.0057 | 0.0016 | 0.0002 |
| **动力型二锰** | **样品9** | 56.40 | 4.17 | 1.3400 | 0.0080 | 0.2300 | 0.0150 | 0.0015 | ＜0.0001 |
| **样品10** | 59.20 | 4.40 | **/** | **/** | 0.0730 | 0.0200 | 0.0041 | 0.0002 |
| **动力型四锰** | **样品11** | 60.05 | 3.95 | 1.4200 | 0.0010 | 0.0090 | 0.0080 | 0.0011 | ＜0.0001 |
| **样品12** | 59.10 | 3.81 | **/** | **/** | 0.0058 | 0.0051 | 0.0021 | 0.0002 |

**3.5.2 水分含量**

**表24 样品1-4水分含量实测数据**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **指标** | **企业** | **容量型锰酸锂** | | **动力型锰酸锂** | |
| **二锰型（样品1）** | **四锰型（样品2）** | **二锰型（样品3）** | **四锰型（样品4）** |
| **水分含量，%** | **企业1** | 0.0310 | 0.0330 | / | / |
| **企业2** | 0.0133 | 0.0169 | / | / |
| **企业5** | 0.0164 | 0.0200 | / | / |
| **企业9** | 0.0248 | 0.0238 | / | / |
| **企业6** | / | / | 0.0323 | 0.0232 |
| **企业7** | / | / | 0.0375 | 0.0176 |
| **企业8** | 0.0176 | 0.0196 | 0.0275 | 0.0124 |

**表25 样品5-12水分含量实测数据**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **样品**  **指标** | **容量型二锰** | | **容量型四锰** | | **动力型二锰** | | **动力型四锰** | |
| **样品5** | **样品6** | **样品7** | **样品8** | **样品9** | **样品10** | **样品11** | **样品12** |
| **水分含量，%** | 0.0185 | 0.0330 | 0.0277 | 0.0320 | 0.0190 | 0.0310 | 0.0285 | 0.0340 |

**3.5.3 pH值**

**表26 样品1-4 pH值实测数据**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **指标** | **企业** | **容量型锰酸锂** | | **动力型锰酸锂** | |
| **二锰型（样品1）** | **四锰型（样品2）** | **二锰型（样品3）** | **四锰型（样品4）** |
| **pH值** | **企业1** | 8.81 | 7.88 | / | / |
| **企业2** | 8.93 | 9.63 | / | / |
| **企业5** | 8.82 | 10.23 | / | / |
| **企业9** | 8.98 | 10.22 | / | / |
| **企业3** | / | / | 9.25 | 8.45 |
| **企业6** | / | / | 9.46 | 8.34 |
| **企业7** | / | / | 9.15 | 8.52 |
| **企业8** | 9.01 | 9.83 | 9.25 | 8.33 |

**表27 样品5-12品pH值实测数据**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **样品**  **指标** | **容量型二锰** | | **容量型四锰** | | **动力型二锰** | | **动力型四锰** | |
| **样品5** | **样品6** | **样品7** | **样品8** | **样品9** | **样品10** | **样品11** | **样品12** |
| **pH值** | 9.75 | 8.81 | 9.85 | 8.19 | 8.58 | 8.87 | 10.00 | 8.46 |

**3.5.4磁性异物**

**表28 样品1-4磁性异物实测数据**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **指标** | **企业** | **容量型锰酸锂** | | **动力型锰酸锂** | |
| **二锰型（样品1）** | **四锰型（样品2）** | **二锰型（样品3）** | **四锰型（样品4）** |
| **磁性异物，%** | **企业1** | 0.0006 | 0.0001 | / | / |
| **企业2** | 0.0002 | 0.000006 | / | / |
| **企业9** | 0.0001 | 0.000006 | / | / |
| **企业3** | / | / | 0.00003 | 0.00001 |
| **企业7** | / | / | 0.0005 | |  | | --- | | 0.0002 | |
| **企业8** | 0.0002 | 0.000004 | 0.00009 | 0.0001 |

**表29 样品5-12磁性异物实测数据**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **样品**  **指标** | **容量型二锰** | | **容量型四锰** | | **动力型二锰** | | **动力型四锰** | |
| **样品5** | **样品6** | **样品7** | **样品8** | **样品9** | **样品10** | **样品11** | **样品12** |
| **磁性异物，%** | 0.0003 | 0.0003 | 0.00004 | 0.0001 | 0.0002 | 0.0004 | 0.00003 | 0.0001 |

**3.5.5粒度分布**

**表30 样品1-4粒度分布实测数据**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **指标** | **企业** | **容量型锰酸锂** | | **动力型锰酸锂** | |
| **二锰型（样品1）** | **四锰型（样品2）** | **二锰型（样品3）** | **四锰型（样品4）** |
| **D50，μm** | **企业1** | 14.440 | 8.610 | / | / |
| **企业2** | 15.087 | 8.673 | / | / |
| **企业5** | 14.700 | 8.438 | / | / |
| **企业9** | 14.895 | 8.396 | / | / |
| **企业3** | / | / | 13.965 | 9.363 |
| **企业6** | / | / | 12.869 | 9.362 |
| **企业7** | / | / | 13.410 | 9.710 |
| **企业8** | 14.948 | 8.518 | 13.365 | 9.790 |
| **D90，μm** | **企业1** | 32.100 | 17.880 | / | / |
| **企业2** | 32.166 | 18.840 | / | / |
| **企业5** | 29.786 | 18.266 | / | / |
| **企业9** | 30.249 | 18.908 | / | / |
| **企业3** | / | / | 31.510 | 20.786 |
| **企业6** | / | / | 28.664 | 20.286 |
| **企业7** | / | / | 30.640 | 22.270 |
| **企业8** | 30.068 | 18.756 | 29.630 | 21.618 |

**表31 样品5-12粒度分布实测数据**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **样品**  **指标** | **容量型二锰** | | **容量型四锰** | | **动力型二锰** | | | **动力型四锰** | | |
| **样品5** | **样品6** | **样品7** | **样品8** | **样品9** | **样品10** | **样品11** | | **样品12** |
| **D50，μm** | 15.50 | 12.13 | 11.50 | 10.95 | 18.20 | 12.18 | 11.20 | | 9.86 |
| **D90，μm** | 33.30 | 31.64 | 27.20 | 25.53 | 34.50 | 30.99 | 25.70 | | 20.03 |

**3.5.6振实密度**

**表32 样品1-4振实密度实测数据**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **指标** | **企业** | **容量型锰酸锂** | | **动力型锰酸锂** | |
| **二锰型（样品1）** | **四锰型（样品2）** | **二锰型（样品3）** | **四锰型（样品4）** |
| **振实密度，g/cm3** | **企业1** | 1.96 | 2.03 | / | / |
| **企业2** | 1.91 | 2.02 | / | / |
| **企业5** | 1.93 | 2.12 | / | / |
| **企业9** | 2.10 | 2.19 | / | / |
| **企业3** | / | / | 1.88 | 1.96 |
| **企业6** | / | / | 2.06 | 2.02 |
| **企业7** | / | / | 2.18 | 2.15 |
| **企业8** | 2.31 | 2.13 | 2.11 | 2.05 |

**表33 样品5-12振实密度实测数据**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **样品**  **指标** | **容量型二锰** | | **容量型四锰** | | **动力型二锰** | | | **动力型四锰** | | |
| **样品5** | **样品6** | **样品7** | **样品8** | **样品9** | **样品10** | **样品11** | | **样品12** |
| **振实密度，g/cm3** | 1.72 | 1.91 | 1.95 | 2.08 | 1.92 | 1.92 | 1.85 | | 2.10 |

**3.5.7比表面积**

**表34 样品1-4比表面积实测数据**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **指标** | **企业** | **容量型锰酸锂** | | **动力型锰酸锂** | |
| **二锰型（样品1）** | **四锰型（样品2）** | **二锰型（样品3）** | **四锰型（样品4）** |
| **比表面积，m2 /g** | **企业1** | 0.58 | 0.72 | / | / |
| **企业2** | 0.57 | 0.65 | / | / |
| **企业5** | 0.44 | 0.58 | / | / |
| **企业9** | 0.53 | 0.67 | / | / |
| **企业3** | / | / | 0.66 | 0.71 |
| **企业6** | / | / | 0.68 | 0.70 |
| **企业7** | / | / | 0.61 | 0.66 |
| **企业8** | 0.48 | 0.71 | 0.67 | 0.68 |

**表35 样品5-12比表面积实测数据**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **样品**  **指标** | **容量型二锰** | | **容量型四锰** | | **动力型二锰** | | | **动力型四锰** | |
| **样品5** | **样品6** | **样品7** | **样品8** | **样品9** | **样品10** | **样品11** | | **样品12** |
| **比表面积，m2 /g** | 0.55 | 0.61 | 0.60 | 0.59 | 0.62 | 0.60 | 0.55 | | 0.58 |

**3.5.8首次放电比容量**

**表36 样品1-4首次放电比容量实测结果**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **指标** | **企业** | **容量型锰酸锂** | | **动力型锰酸锂** | |
| **二锰型（样品1）** | **四锰型（样品2）** | **二锰型（样品3）** | **四锰型（样品4）** |
| **首次放电比容量，mAh/g** | **企业1** | 124.80 | 132.90 | / | / |
| **企业2** | 119.92 | 127.50 | / | / |
| **企业9** | 123.08 | 130.80 | / | / |
| **企业3** | / | / | 112.24 | 113.82 |
| **企业6** | / | / | 112.02 | 113.04 |
| **企业7** | / | / | 117.90 | 118.70 |
| **企业8** | 121.80 | 131.00 | 115.20 | 117.30 |

**表37 样品5-12首次放电比容量实测数据**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **样品**  **指标** | **容量型二锰** | | **容量型四锰** | | **动力型二锰** | | | **动力型四锰** | |
| **样品5** | **样品6** | **样品7** | **样品8** | **样品9** | **样品10** | **样品11** | | **样品12** |
| **首次放电比容量，mAh/g** | 126.00 | 122.70 | 127.50 | 127.90 | 114.50 | 113.10 | 117.00 | | 117.90 |

**3.5.9首次充放电效率**

**表38 样品1-4首次放电比效率实测结果**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **指标** | **企业** | **容量型锰酸锂** | | **动力型锰酸锂** | |
| **二锰型（样品1）** | **四锰型（样品2）** | **二锰型（样品3）** | **四锰型（样品4）** |
| **首次放电比效率，%** | **企业1** | 97.10 | 96.90 | / | / |
| **企业5** | 97.34 | 98.16 | / | / |
| **企业9** | 97.61 | 98.24 | / | / |
| **企业3** | / | / | 98.20 | 98.07 |
| **企业6** | / | / | 95.09 | 96.65 |
| **企业7** | / | / | 98.00 | 97.50 |
| **企业8** | 97.61 | 98.39 | 98.32 | 98.36 |

**表39 样品5-12首次放电比效率实测数据**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **样品**  **指标** | **容量型二锰** | | **容量型四锰** | | **动力型二锰** | | | **动力型四锰** | | |
| **样品5** | **样品6** | **样品7** | **样品8** | **样品9** | **样品10** | **样品11** | | **样品12** |
| **首次放电比效率，%** | 94.00 | 96.80 | 93.00 | 96.20 | 95.00 | 97.20 | 94.00 | | 96.90 |

**3.5.10循环寿命**

**表40 样品5-12循环寿命实测数据**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **样品**  **指标** | **容量型二锰** | | **容量型四锰** | | **动力型二锰** | | | **动力型四锰** | | |
| **样品5** | **样品6** | **样品7** | **样品8** | **样品9** | **样品10** | **样品11** | | **样品12** |
| **常温循环寿命，次** | 500 | 422 | 400 | 471 | 1500 | 1227 | 1200 | | 1466 |
| **高温循环寿命，次** | 300 | / | 260 | / | 600 | / | 480 | | / |

**四、标准中涉及的专利情况**

本文件不涉及专利问题。

**五、标准预期达到的社会效益等情况**

**5.1 标准编写的目的和意义**

锰酸锂正极材料在消费电子、储能、新能源汽车电池中有着广泛的应用。近年来，随着消费者对电池续航、待机、寿命等性能要求的持续提升及新的应用场景需求，锰酸锂产品技术也出现了快速迭代，除了原有产品的技术指标迭代之外，也出现了新的产品技术，这些对产品的技术指标及检测方法也提出了新的和更严格的要求。如颗粒形貌、粒度分布、振实密度、磁性异物含量及充放电效率等。YS/T 677-2016《锰酸锂》标准在相关方面无具体规定或规定过宽或与现在实际情况不相符，无法满足下游用户的需求，因此需要对相关产品指标进行修订，同时对技术迭代中新的产品技术要求及实验方法进行规定。

国内首个《锰酸锂》行业标准于2008年3月发布，2008年10月实施；2016年7月进行首次修订，2017年1月实施；首次修订迄今已有8年，目前标准中的部分规定无法适应当前行业对锰酸锂产品技术规格的要求。

通过本标准的修订，能够让锰酸锂行业标准适应当前的产品发展水平，促进相关测试技术的进步，为国内相关产业提供技术指导，促进锂离子电池正极材料行业的不断健康稳定发展。

**5.2 标准预期的作用和效益**

本文件充分考虑了目前国内锂离子电池锰酸锂正极材料生产、研发、应用和检测的实际技术水平。本文件颁布执行后，将助力我国锂离子电池产业的发展，提高国内企业在国际市场的影响力和竞争力。

**六、采用国际标准和国外先进标准的情况**

经查询，本文件与国内外现行标准及制定中的标准无重复交叉情况。

**七、与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准协调配套情况**

本文件与有关的现行法律、法规和强制性国家标准没有冲突。标准涉及内容全面、条款详细、在编制过程中吸纳了国内相关先进技术，能够与现行产品配套使用，整体达到国内先进水平。

**八、重大分歧意见的处理经过和依据**

无。

**九、标准作为强制性或推荐性标准的建议**

建议本文件为推荐性行业标准，供相关组织参考采用。

**十、贯彻标准的要求和措施建议**

建议向锰酸锂正极材料研发、生产、销售、检测的相关企业和单位积极贯彻本文件的内容。

**十一、废止现行有关标准的建议**

本标准实施后，YS/T 677-2016《锰酸锂》废止。

**十二、其他应予说明的事项**

无。

《锰酸锂》标准编制组

2024年7月29日

标准征求意见稿意见汇总处理表

标准项目名称：锰酸锂

标准起草单位：天津国安盟固利新材料科技股份有限公司

承办人：赵晶晶；电话：18233566820；邮箱：[zhaojingjing@htmgl.com.cn](mailto:zhaojingjing@htmgl.com.cn) 2024年7月29日填写

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 标准章条编号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 | 备注 |
| 1 | 4 | 产品分类不合理，建议删除单晶型锰酸锂。 | 合肥国轩高科动力能源有限公司 | 已采纳 |  |
| 2 | 2 | 规范性引用文件中的“GB/T 1717 颜料水悬浮液pH值的测定”应该为“GB/T 5211.6 颜料和体制颜料通用试验方法 第6部分：水悬浮液pH值的测定” | 国标(北京)检验认证有限公司 | 已采纳 |  |
| 3 | 5.8 | 二锰型产品的微观形貌应修改为“不规则块状” | 格林美（江苏）钴业股份有限公司 | 已采纳 |  |
| 4 | 6.1 | 化学成分应增加具体的可参考的测试方法 | 有色金属技术经济研究院有限责任公司 | 已采纳 |  |
| 5 | 8.1.1 | 纸桶和塑料桶应该为纸箱和塑料箱 | 元能科技(厦门)有限公司 | 已采纳 |  |
| 7 |  |  |  |  |  |
| 8 |  |  |  |  |  |
| 9 |  |  |  |  |  |
| 10 |  |  |  |  |  |
| 11 |  |  |  |  |  |
| 12 |  |  |  |  |  |
| 13 |  |  |  |  |  |
| 14 |  |  |  |  |  |
| 15 |  |  |  |  |  |
| 16 |  |  |  |  |  |

说明:

（1）发送《征求意见稿》的单位数：15个；

（2）收到《征求意见稿》后，回函的单位数：15个；

（3）收到《征求意见稿》后，回函并有建议或意见的单位数：5个；

（4）收到《征求意见稿》后，回函并无建议或意见的单位数：10个。