



中华人民共和国国家标准

GB/T XXXXX—XXXX

镍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

Electrochemical performance test of lithium nickel manganese oxide—
Test method for discharge specific capacity and charge-discharge coulombic
efficiency of the first cycle

(点击此处添加与国际标准一致性程度的标识)

讨论稿

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 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。

本文件由中国有色金属工业协会提出。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

镍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

1 范围

本标准规定了锂离子电池正极材料镍锰酸锂的首次放电比容量及首次充放电效率测试方法。
本标准适用于锂离子电池正极材料镍锰酸锂首次放电比容量及首次充放电效率的测试。

2 规范性引用文件

本文件没有规范性引用文件。

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 试剂和原料

4.1 正极材料：镍锰酸锂。

4.2 负极材料：石墨。

4.3 锂离子电池电解液：由六氟磷酸锂（ LiPF_6 ）与混合碳酸酯基有机溶剂（碳酸乙烯酯 EC、碳酸二甲酯 DMC、碳酸甲乙酯 EMC 体积比为 1:1:1）组成的锂离子电池电解液，水分 $\leq 0.002\%$ ，游离酸（HF） $\leq 0.005\%$ ，电导率（ $25\text{ }^\circ\text{C}$ ） $\geq 7.0\text{ mS/cm}$ 。

4.4 乙醇：工业级。

4.5 聚偏二氟乙烯：简称 PVDF，电池级，均分子量 $\geq 5 \times 10^5$ ，旋转粘度 $\geq 6000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ，水分 $\leq 0.10\%$ 。

4.6 *N*-甲基吡咯烷酮：简称 NMP，电池级，纯度 $\geq 99.9\%$ ，水分 $\leq 0.02\%$ 。

4.7 羧甲基纤维素钠：简称 CMC。

4.8 丁苯橡胶：简称 SBR，优级品。

4.9 导电剂：简称 SP，乙炔黑或炭黑， $D_{50}: 1.0\text{ }\mu\text{m}\sim 3.0\text{ }\mu\text{m}$ 。

4.10 去离子水。

4.11 铝箔（电池级）：厚度 $10\text{ }\mu\text{m}\sim 18\text{ }\mu\text{m}$ 。

4.12 铜箔（电池级）：厚度 $6\text{ }\mu\text{m}\sim 14\text{ }\mu\text{m}$ 。

4.13 金属锂片：直径 $\phi 15.6\text{ mm}\sim \phi 18\text{ mm}$ ，厚度为 $0.5\text{ mm}\sim 0.58\text{ mm}$ 。

4.14 锂离子电池隔膜：聚烯烃多孔膜，孔隙率 $30.0\%\sim 65.0\%$ ，透气率 $200\text{ s}/100\text{ mL}\sim 800\text{ s}/100\text{ mL}$ ，平均孔径 $\leq 1.0\text{ }\mu\text{m}$ ，直径 $\phi 18\text{ mm}\sim \phi 22\text{ mm}$ ，厚度为 $9.0\text{ }\mu\text{m}\sim 32.0\text{ }\mu\text{m}$ 。

4.15 CR2016 或 CR2025 或 CR2032 或 CR2430 扣式电池标准结构件：包含正极壳，负极壳，垫片和弹簧支撑片或泡沫镍片。

4.16 无尘纸。

5 仪器和设备

- 5.1 烘箱。
- 5.2 真空烘箱。
- 5.3 干燥器：内盛适当的干燥剂（如变色硅胶、五氧化二磷等）。
- 5.4 电子天平：精确至 0.000 1g。
- 5.5 电子天平：精确至 0.000 01g。
- 5.6 分散搅拌机。
- 5.7 锂电池极片小涂布机。
- 5.8 对辊机：扣式锂电池专用。
- 5.9 极片冲片机。
- 5.10 注射器：2 mL。
- 5.11 惰性气体手套箱：水、氧含量均<1 ppm。
- 5.12 扣式电池封装机。
- 5.13 锂离子电池电化学性能测试仪：5 V/5 mA。
- 5.14 恒温箱：温度 25 ± 0.5 °C，湿度<40%。
- 5.15 前处理干燥房：温度 25 ± 2 °C，湿度<5%。
- 5.16 台式数显测厚仪：分辨率 1 μm 。
- 5.17 万分尺。
- 5.18 镊子。
- 5.19 绝缘镊子。

6 试验步骤

6.1 扣式半电池试验步骤

6.1.1 试剂或材料预处理

- 6.1.1.1 镍锰酸锂（4.1）、PVDF（4.5）、SP（4.9）：放入烘箱（5.1）内，温度 85 °C~120 °C 烘烤 4 h~20 h 进行干燥，冷却至室温后置入干燥器（5.3）中；
- 6.1.1.2 锂离子电池隔膜（4.14）：放入烘箱（5.1）内，在 50 °C~70 °C 条件下烘烤 4 h，取出后转移至惰性气体手套箱（5.12）中进行存放。
- 6.1.1.3 泡沫镍（4.15）、正极壳（4.15）、负极壳（4.15）：用乙醇（4.4）对电池结构件进行超声清洗，超声 1~3 次，每次 30 分钟，操作完毕后，取出结构件放置于烘箱（5.1）内，在 85 °C 条件下烘干 12 h 以上，随后转移至惰性气体手套箱（5.12）中进行存放。

6.1.2 正极片的制作

- 6.1.2.1 操作应在前处理干燥房（5.15）中进行，所用仪器、设备应清洁干净。
- 6.1.2.2 镍锰酸锂（4.1）、PVDF（4.5）、SP（4.9）称取的总量为 4.0 g~25.0 g，按其质量分数分别为 90%~96.0%：2%~5%：2%~5% 计算，用电子天平（5.4）称量；NMP 的量应按固含量的 30.0%~50.0% 计算，用电子天平（5.4）称量。
- 6.1.2.3 将称量的 NMP（4.6）加入到分散搅拌机（5.6）下的烧杯中，逐步加入称量的 PVDF，分散搅拌直至 PVDF 完全溶解，配成透明胶液。将称量的 SP（4.9）加入到上述透明胶液中，进行混合搅拌。再分次逐步加入称量的镍锰酸锂，分散搅拌均匀，使各种物料均匀混合。

6.1.2.4 用锂电池极片涂布机(5.7)将混合后的正极浆料均匀涂覆在铝箔(4.11)的一面,涂覆时刮刀厚度为150~250 μm,严格控制正极片涂覆制备过程。将涂覆后的正极片放入烘箱(5.1)中,在110 °C ±5 °C烘烤2 h~3 h。

6.1.3 正极片的制备

6.1.3.1 极片烘干后,使用极片冲片机(5.9)冲出直径为φ12 mm ~φ14 mm的圆形正极片,并使用极片冲片机(5.9)冲出与上述正极片直径相同的铝箔。采用台式数显测厚仪(5.16)或万分尺(5.17)分别测量圆形正极片厚度(d_c)和圆形铝箔厚度(d_{Al}),采用电子天平(5.5)分别称量圆形正极片质量(m_c)和圆形铝箔质量(m_{Al})。

6.1.3.2 正极片压实密度按式(1)计算:

$$\rho_c = \frac{(m_c - m_{Al})}{\pi(\frac{\phi}{2})^2 \times (d_c - d_{Al})} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- ρ_c ——正极片压实密度,单位为克每立方厘米(g/cm³);
- m_c ——正极片质量,单位为克(mg);
- m_{Al} ——铝箔质量,单位为克(mg);
- d_c ——正极片厚度,单位为微米(μm);
- d_{Al} ——铝箔厚度,单位为微米(μm);
- ϕ ——正极片直径,单位为毫米(mm)。

6.1.3.3 按2.9 g/cm³~3.2 g/cm³的压实密度进行设计,计算每个正极片的理论厚度,采用对辊机(5.8)对烘干后的正极片(6.1.2.4)辊压至目标厚度。随后使用极片冲片机(5.9)冲出直径为φ12 mm ~φ14 mm足够数量的圆形正极片,采用电子天平(5.4)称量圆形正极片质量,计算每个极片中镍锰酸锂的净重(m),并编号记录。将称量后的正极片放置于105 °C ±5 °C的真空烘箱(5.2)中烘烤4 h以上。

6.1.4 电池的组装

6.1.4.1 在惰性气体手套箱(5.11)中,以金属锂片(4.13)为负极,用锂离子电池隔膜(4.14)作为电池隔膜,以制备的正极片(6.1.3)为正极,以锂离子电池电解液(4.3)为电解液,将它们组装成纽扣试验电池,用扣式电池封装机(5.12)密封后,用无尘纸(4.16)擦拭干净,放置20 min~30 min。

6.1.4.2 组装扣式半电池层叠顺序为:自下而上依次为负极壳、泡沫镍片、锂片、锂离子电池隔膜、正极片、正极壳。电池组装步骤和要求:

- 负极壳(4.15)开口向上,平整的放于水平台面上;
- 用镊子(5.18)夹取泡沫镍片(4.15)置于负极壳(4.15)正中;
- 用镊子(5.18)夹取金属锂片(4.13)置于泡沫镍片(4.15)上,保持金属锂片(4.13)、泡沫镍片(4.15)二者对齐居中;
- 用注射器(5.10)将电解液注入到金属锂片(4.13)表面;
- 用镊子(5.18)放置一片锂离子电池隔膜(4.14)于负极壳正中,使其完全覆盖金属锂片(4.13);
- 用注射器(5.10)将电解液(4.3)注入隔膜表面;
- 用镊子(5.18)将正极片(6.1.3)放置于锂离子电池隔膜(4.14)正中间位置,使其有铝箔的一面朝上;
- 用绝缘镊子(5.19)夹取正极壳(4.15)覆盖;
- 平移到扣式电池封装机(5.12)上,扣压封装;

- 用无尘纸（4.16）擦拭泄露在扣式电池壳外的电解液；
- 对组装的电池逐一编号并做记录。

6.1.5 电池测试

试验电池的测试过程应在恒温箱(5.14)中进行。采用锂离子电池电化学性能测试仪（5.13）测试，充放电制度如下：

- 充电限制电压：恒流恒压充电至 4.95 V,恒压充电截止电流 0.05 mA；
- 放电终止电压：恒流放电至 3.0 V；
- 恒流充放电电流：0.1 C，数值可参考式（2）计算：

$$I_{0.1} = m \times C_0 \times \frac{1}{10} C_1 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

- $I_{0.1}$ ——恒流充放电电流（0.1 C），单位为毫安（mA）；
- C_0 ——镍锰酸锂理论比容量148，单位为毫安时每克（mA h/g）；
- m ——试验电池中活性物质镍锰酸锂的质量，单位为克（mg）；
- C_1 ——1 h倍率，数值为1，单位为(h⁻¹)。

注：可根据镍锰酸锂的性能和测试要求分别将试验电池的充放电电流、充电限制电压和终止电压进行调整。

6.2 扣式全电池试验步骤

6.2.1 试剂或材料预处理

- 6.2.1.1 镍锰酸锂（4.1）、石墨（4.2）、SP(4.9)：放入烘箱（5.1）内，温度 85 °C~120 °C烘烤 4 h~20 h 进行干燥，冷却至室温后置入干燥器(5.3)中；
- 6.2.1.2 PVDF（4.5）、CMC（4.7）：放入烘箱（5.1）内，温度 70 °C~90°C烘烤 4 h~6 h 进行干燥，冷却至室温后置入干燥器（5.3）中。
- 6.2.1.3 锂离子电池隔膜（4.14）：放入烘箱（5.1）内，在 50 °C~70 °C条件下烘烤 4 h，取出后转移至惰性气体手套箱（5.11）中进行存放。
- 6.2.1.4 用乙醇（4.4）对电池结构件进行超声清洗，超声 1~3 次，每次 30 分钟，操作完毕后，取出结构件放置于烘箱（5.1）内，在 85 °C条件下烘干 12 h 以上，随后转移至惰性气体手套箱（5.11）中进行存放。

6.2.2 正极片制作

- 6.2.2.1 操作应在前处理干燥房（5.15）中进行，所用仪器、设备应清洁干净。
- 6.2.2.2 镍锰酸锂（4.1）、PVDF（4.5）、SP（4.9）称取的总量为 3.6 g~20.0 g，按其质量分数分别为 90%~96.0%：2%~5%：2%~5%计算，用电子天平（5.4）称量；NMP 的量应按固含量的 30.0%~50.0%计算，用电子天平（5.4）称量。
- 6.2.2.3 将称量的 NMP（4.6）加入到分散搅拌机（5.6）下的烧杯中，逐步加入称量的 PVDF，分散搅拌直至 PVDF 完全溶解，配成透明胶液。将称量的 SP（4.9）加入到上述透明胶液中，进行混合搅拌，配成黑色浆料。再分次逐步加入称量的镍锰酸锂，分散搅拌均匀，使各种物料均匀混合。
- 6.2.2.4 用锂电池极片涂布机（5.7）将混合后的正极浆料均匀涂覆在铝箔（4.11）的一面上，涂覆时刮刀厚度为 150~200 μm，严格控制正极片涂覆制备过程。将涂覆后的正极片放入烘箱（5.1）中，在 110 °C±5 °C烘烤 2 h~3 h。

6.2.3 正极片的制备

6.2.3.1 极片烘干后，使用极片冲片机（5.9）冲出直径为 $\phi 12\text{ mm} \sim \phi 14\text{ mm}$ 的圆形正极片，并使用极片冲片机（5.9）冲出与上述正极片直径相同的铝箔。采用台式数显测厚仪（5.16）或万分尺（5.17）分别测量圆形正极片厚度（ d_c ）和圆形铝箔厚度（ d_{Al} ），采用电子天平（5.5）分别称量圆形正极片质量（ m_c ）和圆形铝箔质量（ m_{Al} ）。

6.2.3.2 正极片压实密度按式（3）计算：

$$\rho_c = \frac{(m_c - m_{Al})}{\pi(\frac{\phi}{2})^2 \times (d_c - d_{Al})} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

- ρ_c ——正极片压实密度，单位为克每立方厘米（ g/cm^3 ）；
- m_c ——正极片质量，单位为克（ mg ）；
- m_{Al} ——铝箔质量，单位为克（ mg ）；
- d_c ——正极片厚度，单位为微米（ μm ）；
- d_{Al} ——铝箔厚度，单位为微米（ μm ）；
- ϕ ——正极片直径，单位为毫米（ mm ）。

6.2.3.3 按 $2.9\text{ g}/\text{cm}^3 \sim 3.2\text{ g}/\text{cm}^3$ 的压实密度进行设计，计算每个正极片的理论厚度，采用对辊机（5.8）对烘干后的正极片（6.2.2.4）辊压至目标厚度。随后使用极片冲片机（5.9）冲出直径为 $\phi 12\text{ mm} \sim \phi 14\text{ mm}$ 足够数量的圆形正极片，采用电子天平（5.4）称量圆形正极片质量，计算每个极片中镍锰酸锂的净重（ m ），并编号记录。将称量后的正极片放置于 $105\text{ }^\circ\text{C} \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ 的真空烘箱（5.2）中烘烤 4 h 以上。

6.2.4 负极片制作

6.2.4.1 所用仪器、设备应清洁干净，负极活性物质的理论容量应大于正极活性物质的理论容量。

6.2.4.2 石墨负极、SP、CMC、SBR 称取的总量为 $4.0\text{ g} \sim 25.0\text{ g}$ ，按其质量分数分别为 90%~96%：1%~3%：1%~3%：2%~4% 计算，用电子天平（5.4）称量；去离子水的量应按固含量的 30.0%~50.0% 计算，用电子天平（5.4）称量。

6.2.4.3 将一定量的去离子水加入到分散搅拌机（5.6）下的烧杯中，逐步加入足量的 CMC（4.7），进行分散搅拌直至完全溶解，配成透明胶溶液。另取烧杯加入一定量的去离子水（4.10），加入称量的 SP（4.5）和石墨负极材料（4.2），按设计的固含量加入上述胶溶液，再按设计的固含量补加去离子水（4.10），分散搅拌 1.5 h~2 h；最后滴加称量的 SBR（4.8），转低速搅拌 20 min~30 min，使各种物料均匀混合。

6.2.4.4 用锂电池极片涂布机（5.7）将混合后的负极浆料均匀涂覆在铜箔（4.12）的一面，刮刀厚度根据所需的石墨负极材料（4.2）质量选取，严格控制负极片涂覆制备过程。将涂覆后的负极片放入烘箱（5.1）中，在 $70\text{ }^\circ\text{C} \sim 90\text{ }^\circ\text{C}$ 烘烤 2 h~4 h。

6.2.5 负极片的制备

6.2.5.1 极片烘干后，使用极片冲片机（5.9）冲出直径为 $\phi 12\text{ mm} \sim \phi 15\text{ mm}$ 的圆形负极片，负极片直径应大于正极片直径；并使用极片冲片机（5.9）冲出与上述负极片直径相同的铜箔。采用台式数显测厚仪（5.16）或万分尺（5.17）分别测量圆形负极片厚度（ d_a ）和圆形铜箔厚度（ d_{Cu} ），采用电子天平（5.5）分别称量圆形负极片质量（ m_a ）和圆形铜箔质量（ m_{Cu} ）。

6.2.5.2 负极片压实密度按式（4）计算：

$$\rho_a = \frac{(m_a - m_{Cu})}{\pi(\frac{\phi}{2})^2 \times (d_a - d_{Cu})} \dots\dots\dots (4)$$

式中：

ρ_a ——负极片压实密度，单位为克每立方厘米（ g/cm^3 ）；

m_a ——负极片质量，单位为克（ mg ）；

m_{Cu} ——铜箔质量，单位为克（ mg ）；

d_a ——负极片厚度，单位为微米（ μm ）；

d_{Cu} ——铜箔厚度，单位为微米（ μm ）；

\varnothing ——负极片直径，单位为毫米（ mm ）。

6.2.5.3 按 $1.4\text{ g/cm}^3 \sim 1.7\text{ g/cm}^3$ 的压实密度进行设计，计算每个负极片的理论厚度，采用对辊机（5.8）对烘干后的负极片（6.2.2.4）辊压至目标厚度。随后使用极片冲片机（5.9）冲出直径为 $\varnothing 12\text{ mm} \sim \varnothing 15\text{ mm}$ 足够数量的圆形负极片，负极片直径应大于正极片直径。将圆形负极片放置于 $105\text{ }^\circ\text{C} \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ 的真空烘箱（5.2）中烘烤 4 h 以上。

6.2.6 电池的组装

6.2.6.1 在惰性气体手套箱（5.11）中，以制备的负极片（6.2.5）为负极，用锂离子电池隔膜（4.14）作为电池隔膜，以制备的正极片（6.2.3）为正极，以锂离子电池电解液（4.3）为电解液，将它们组装成纽扣试验电池，用扣式电池封装机（5.12）密封后，用无尘纸（4.16）擦拭干净，放置 20 min~30 min。

6.2.6.2 组装扣式全电池层叠顺序为：自下而上依次为负极壳、弹簧支撑片、垫片、负极片、锂离子电池隔膜、正极片、正极壳。电池组装步骤和要求：

- 负极壳(4.15)开口向上，平整的放于水平面上；
- 用镊子（5.18）夹取弹片置于负极壳(4.15)上，弹片大口朝上并平整的处于负极壳正中；
- 用镊子（5.18）夹取垫片置于弹簧支撑片(4.15)上，有毛刺的一面朝下；
- 用镊子（5.18）夹取负极片（6.2.5）置入垫片（4.15）正中间位置，使其有铜箔的一面朝下，保持负极片（6.2.5）、垫片（4.15）和弹簧支撑片(4.15)三者对齐居中；
- 用注射器（5.10）将电解液注入到负极片（6.2.5）表面；
- 用镊子（5.18）放置一片锂离子电池隔膜（4.14）于负极片（6.2.5）正中，使其完全覆盖负极片（6.2.5）并居中；
- 用注射器（5.10）将电解液(4.3)注入隔膜表面；
- 用镊子（5.18）将正极片（6.2.3）放置于隔膜正中间位置，使其有铝箔的一面朝上；
- 用绝缘镊子（5.19）夹取正极壳（4.15）覆盖；
- 平移到扣式电池封装机（5.12）上，扣压封装；
- 用无尘纸（4.16）擦拭泄露在扣式电池壳外的电解液；
- 对组装的电池逐一编号并做记录。

6.2.7 电池化成与测试

试验电池的测试过程应在恒温箱(5.14)中进行。采用锂离子电池电化学性能测试仪（5.13）测试。电池化成和定容流程如下：

- 1) 静置： $\geq 3\text{ h}$ ；
- 2) 恒流充电：以电流 0.02 C 充电至 3.4 V ；
- 3) 恒流充电：以电流 0.1 C 充电至 3.75 V ；
- 4) 恒流恒压充电：以电流 0.333 C 充电至 4.95 V ，转恒压充电，截止电流 0.05 C ；
- 5) 静置： $\geq 10\text{ min}$ ；
- 6) 恒流放电：以电流 0.333 C 放电至 3.0 V ；
- 7) 静置： $\geq 10\text{ min}$ ；

8) 恒流放电：以电流 0.05 C 放电至 3.0 V；

9) 静置：10 min。

注：镍锰酸锂的理论比容量为148 mA·h/g，可根据镍锰酸锂的性能和测试要求分别将试验电池的充放电电流、充电限制电压和终止电压进行调整。

7 试验数据处理

7.1 首次放电比容量

镍锰酸锂的首次放电比容量按公式（5）计算：

$$C = \frac{Q_{D1}}{m} \dots\dots\dots(5)$$

式中：

C ——首次放电比容量，单位为毫安时每克（mA·h/g）；

Q_{D1} ——首次放电容量，单位为毫安时（mA·h）；

m ——电池中镍锰酸锂的质量，单位为克（mg）。

计算结果保留小数点后一位。

7.2 首次充放电效率

镍锰酸锂的首次充放电效率按公式（6）计算：

$$\eta = \frac{Q_{D1}}{Q_{C1}} \times 100\% \dots\dots\dots(6)$$

式中：

η ——首次充放电效率；

Q_{D1} ——首次放电容量，单位为毫安时（mA·h）；

Q_{C1} ——首次充电容量，单位为毫安时（mA·h）。

计算结果保留小数点后一位。

8 检测报告

检测报告应包括以下内容：

- a) 样品名称及批次；
- b) 检测结果；
- c) 检测日期；
- d) 本文件中没有规定的各种操作；
- e) 可能影响检测结果的情况；

f) 本标准编号。
