111111111111111111 1T

发布

**国家市场监督管理总局**

**国家标准化管理委员会**

202×-××-××实施

202×-××-××发布

磷酸铁锂电化学性能测试

首次放电比容量及首次充放电效率

测试方法

Electrochemical performance test of lithium iron phosphate—

Test method for the initial specific capacity and the initial efficiency

 （审定稿）

GB/T ××××—202×

中华人民共和国国家标准

ICS 77.160

CCS H 21

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）提出并归口。

本文件起草单位：西安泰金工业电化学技术有限公司、西北有色金属研究院、深圳市德方纳米科技股份有限公司、合肥国轩高科动力能源有限公司、天津国安盟固利新材料科技股份有限公司、蜂巢能源科技有限公司、广东邦普循环科技有限公司、西安亚弘泰新能源科技有限公司、贵州中伟兴阳储能科技有限公司、北京当升材料股份有限公司、湖北万润新能源科技股份有限公司、深圳清华大学研究院、万华化学集团股份有限公司、湖南长远锂科股份有限公司、国联汽车动力电池研究院有限责任公司。

本文件主要起草人：冯庆、吴怡芳、贾波、孙言、陈燕玉、胡淑婉、张勤才、周青宝、凌志刚、刘月园、戴海桃、唐红辉、刘远见、訚硕、涂勇、王玉娇、黄小燕，程小雪、陈建军、田勇、李心雨、刘玮、沈雪玲。

磷酸铁锂电化学性能测试

首次放电比容量及首次充放电效率

测试方法

1 范围

本文件规定了锂离子电池正极材料磷酸铁锂首次放电比容量及首次充放电效率测试方法。

本文件适用于锂离子电池用正极材料磷酸铁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

 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 20252-2014 钴酸锂

3 术语和定义

GB/T 20252-2014界定的术语和定义适用于本文件。

4 试验条件

本文件所规定的各项试验步骤，未作特别说明时，各试验步骤应在相对湿度≤40.0%， 温度20 ℃～40 ℃的环境条件下进行。辊压工序应在相对湿度≤30.0%，环境温度小于30℃的条件下进行。

5 试剂和原料

5.1 磷酸铁锂：粒度特征值D50为0.5 μm ~8.0 μm，比表面积为6~30 m2/g。

5.2 导电剂：导电碳材料。

5.3 聚偏二氟乙烯：简称PVDF，电池级，重均分子量≥5×105,水分≤0.10%。

5.4 N-甲基吡咯烷酮：简称NMP，电池级，纯度≥99.9%，水分≤0.02%。

5.5 铝箔：厚度12 μm～20 μm。

5.6 乙醇：分析纯。

5.7 锂离子电池隔膜：聚烯烃多孔膜，孔隙率35.0%～60.0%，透气率100 s/100 mL～500 s/100 mL,平均孔径≤1.0 μm，直径为16.0 mm～18.0 mm，厚度为9.0 μm～32.0 μm。

5.8 金属锂片：直径为12.0 mm～16.0 mm，厚度为0.40 mm～0.80 mm。

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

5.10 锂离子电池电解液：由六氟磷酸锂（LiPF6）与混合碳酸脂基有机溶剂（碳酸乙烯酯EC、碳酸二甲酯DMC、碳酸甲乙酯EMC体积比1：1：1）组成的锂离子电池电解液，水分≤0.002%，游离酸（HF）≤0.005%,电导率（25 ℃）≥7.0 mS/cm。

5.11 无尘纸。

5.12 氮气（或氩气）：纯度（体积分数）≥99.99%。

6 仪器和设备

6.1 真空烘箱。

6.2 烘箱。

6.3 电子天平：精度0.0001 g。

6.4 电子天平：精度0.00001 g。

6.5 分散搅拌器或合浆机。

6.6 锂离子电池极片小型涂布机。

6.7 冲片机：正极冲片模具直径为10 mm～14 mm，隔膜冲片模具直径为 16 mm～18 mm。

6.8 台式数显测厚仪：分辨率1 μm。

6.9 对辊机：扣式锂离子电池专用。

6.10 惰性气氛（氩气）手套箱：水、氧气含量不大于0.0005%。

6.11 绝缘镊子。

6.12 注液器：1 mL。

6.13 扣式电池封装机。

6.14 恒温箱：0 ℃～60 ℃，控温精度±2 ℃。

6.15 锂离子电池电化学性能测试仪：电流电压满量程精度为 0.1%。

6.16 干燥器：内盛适当的干燥剂（如变色硅胶、五氧化二磷等）。

7 试验步骤

7.1 试剂或材料预处理

7.1.1 磷酸铁锂(5.1)、导电剂 (5.2)：放入真空烘箱(6.1)内，烘干时抽真空或在氮气（或氩气） (5.12)气氛循环下，温度100 ℃～150℃烘烤2 h～20 h进行干燥，冷却至室温后置入干燥器(6.16)中；

7.1.2 聚偏二氟乙烯(5.3)：放入真空烘箱(6.1)内，烘干时抽真空或在氮气（或氩气） (5.12)气氛循环下，温度70 ℃～90℃烘烤4 h～6 h进行干燥，冷却至室温后置入干燥器(6.16)中。

7.1.3 锂离子电池隔膜(5.7)：放入真空烘箱(6.1)内，在50 ℃～70 ℃条件下烘烤4 h，取出后转移至惰性气氛（氩气）手套箱(6.10)中进行存放。

7.1.4 电池标准结构件（5.9）：用乙醇（5.6）对电池标准结构件（5.9）进行超声清洗，超声3次，每次不小于30分钟，操作完毕后，取出电池标准结构件（5.9）放置于烘箱（6.2）内，在70 ℃～120 ℃条件下烘烤12 h～24 h，随后转移至惰性气氛（氩气）手套箱(6.10)中进行存放。

7.2正极片的制备

7.2.1 称量

磷酸铁锂(5.1)、导电剂(5.2)、聚偏二氟乙烯(5.3)按其之间的质量分数分别为80~97%:1~10%:2~10%计算，用电子天平(6.3)称量；NMP(5.4)的量按固含量25%～65%的设计要求计算，用电子天平(6.3)称量。

7.2.2 制浆

将称量的NMP（5.4）加入到分散搅拌器或合浆机（6.5）的搅拌罐中，逐步加入称量的聚偏二氟乙烯PVDF（5.3），分散搅拌直至完全溶解，配成透明胶液,PVDF粉末质量占胶液总质量的百分比为2%～10%；取适量导电剂（5.2）加入到上述透明胶液中，抽真空分散搅拌均匀；再逐步分次加入称量的磷酸铁锂（5.1），抽真空分散搅拌均匀；最后按设计的固含量补加NMP（5.4），浆料黏度控制在3000～20000 mPa·s，抽真空分散搅拌均匀，完成制浆工序。

注：本文件中固含量为正极活性物质磷酸铁锂、导电剂、聚偏二氟乙烯质量之和与正极活性物质磷酸铁锂、导电剂、聚偏二氟乙烯、溶剂质量之和的比值。

7.2.3 涂覆

用锂离子电池极片小型涂布机（6.6）将7.2.2中搅拌混合后的正极浆料均匀涂覆在铝箔（5.5）的一面上（毛面）或直接涂覆在覆碳铝箔上，湿浆料涂层厚度为100 μm～300 μm。涂布完成后，将极片转移至真空烘箱（6.1）中进行烘干处理，烘干时抽真空或在氮气（或氩气）气氛循环下，烘烤温度控制在90℃～150 ℃，烘烤时间为2 h～18 h。

7.2.4 正极片制备

取7.2.3中烘干并达到可加工要求的极片，使用冲片机（6.7）冲出合适尺寸的正极片，采用电子天平（6.4）、台式数显测厚仪（6.8）分别测量正极片的质量$m\_{c}$、厚度$d\_{c}$。

采用冲片机（6.7）冲出合适尺寸的正极片，用电子天平（6.4）、台式数显测厚仪（6.8）分别测量铝箔基片的质量$m\_{Al}$、厚度$d\_{Al}$。

试验电池中活性物质磷酸铁锂的质量按式（1）计算：

 $m=\left(m\_{c}-m\_{Al}\right)\*ω ················································（1）$

式中：

$ m$——试验电池中活性物质磷酸铁锂的质量，单位为克（g）；

$ m\_{c}$——正极片质量，单位为克（g）；

$ m\_{Al}$——铝箔基片质量，单位为克（g）；

$ ω$——正极配方中活性物质磷酸铁锂所占比例，单位为%。

正极片压实密度按式（2）计算：

$$ρ\_{c}=\frac{(m\_{c}-m\_{Al})}{π(\frac{∅}{2})^{2}×(d\_{c}-d\_{Al})} ················································（2）$$

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（g）；

$m\_{Al}$——铝箔基片质量，单位为克（g）；

$d\_{c}$——正极片厚度，单位为微米（μm）；

$d\_{Al}$——铝箔基片厚度，单位为微米（μm）；

$∅$——正极片直径，单位为毫米（mm）。

按2.1 g/cm³～2.7 g/cm³的压实密度设计，计算正极片的理论厚度，采用对辊机（6.9）将7.2.3中烘烤后的极片辊压至目标厚度，确保极片涂层厚度为40 μm～160 μm。随后使用冲片机（6.7）冲出合适尺寸的正极片，采用电子天平（6.4）进行称量，并编号记录。随后将极片转移至真空烘箱（6.1）中进行烘干处理，烘干时抽真空或氮气气氛循环，烘烤温度控制在90℃～120 ℃，烘烤12 h～18 h，降温后转移至惰性气氛（氩气）手套箱（6.10）中存放。

7.3 电池组装

电池组装应在惰性气氛（氩气）手套箱(6.10)中进行。扣式电池装配可参考下列步骤：

——负极壳开口向上，平整的放于水平台面上；

——用绝缘镊子(6.11)夹取金属锂片(5.8)置入负极壳，与负极壳平面接触并平整的处于负极壳正中；

——用绝缘镊子(6.11)夹取隔膜(5.7)，使其完全覆盖金属锂片并居中；

——用注液器(6.12)将200 μL电解液(5.10)注入到负极壳中；

——用绝缘镊子(6.11)夹取7.2.4中制备的正极片放置于隔膜(5.7)正中间位置；

——用绝缘镊子(6.11)依次夹取垫片和弹簧支撑片或泡沫镍片放置于正极片上，并确保垫片和弹簧支撑片或泡沫镍片与正极片三者对齐居中；

——用注液器(6.12)取200 μL电解液(5.10)注入到含有垫片、弹簧片、正极片、隔膜及金属锂片的负极壳中；

——用绝缘镊子(6.11)夹取正极壳放置于负极壳上；

——平移到扣式电池封装机(6.13)上，扣压封装；

——用无尘纸（5.11）擦拭泄露在扣式电池壳外的电解液；

——对组装的试验电池逐一编号并做记录。

7.4 电池测试

将制作的试验电池放入恒温箱(6.14)，温度控制在25.0 ℃±1.0 ℃，静置12 h后，采用锂离子电池电化学性能测试仪(6.15)测试，充放电制度如下：

——充电限制电压：0.1 C倍率下，恒流恒压充电至4.0 V,恒压充电截止电流0.05 C；1 C倍率下，恒流恒压充电至4.3 V,恒压充电截止电流0.05 C；

——放电终止电压：恒流放电至2.0 V；

——*t* C倍率下的恒流充放电电流$I\_{t}$：数值可参考式（3）计算：

$$I\_{t}=m×C\_{0}×t ·················································（3）$$

式中：

$m$——试验电池中活性物质磷酸铁锂的质量，单位为克（g）；

$C\_{0}$——磷酸铁锂理论比容量170，单位为毫安时每克（mA·h/g）；

$t$——1/*t* h 下的倍率数，本文件中为0.1或1，单位为(h-1)。

7.5 数据记录

试验电池充放电循环一周后，记录充放电容量及对应的试验电池正极片中活性物质磷酸铁锂的质量，计算磷酸铁锂的首次放电比容量和首次充放电效率。

8 试验数据处理

8.1 首次放电比容量

磷酸铁锂的首次放电比容量按式（4）计算：

$$C=\frac{Q\_{ID}}{m}×100\% ·················································\left（4\right）$$

式中：

$C$——首次放电比容量，单位为毫安时每克（mA·h/g）；

$Q\_{ID}$——首次放电容量，单位为毫安时（mA·h）；

$m$——试验电池中活性物质磷酸铁锂的质量，单位为克（g）。

计算结果保留一位小数。

8.2 首次充放电效率

磷酸铁锂的首次充放电效率按式（5）计算：

$$η=\frac{Q\_{ID}}{Q\_{IC}}×100\% ················································（5）$$

 式中：

$ η$——首次充放电效率；

$ Q\_{IC}$——首次充电容量，单位为毫安时（mA·h）；

$ Q\_{ID}$——首次放电容量，单位为毫安时（mA·h）。

 计算结果保留一位小数。

9 允许差

首次放电比容量：0.1 C倍率条件下为160 mAh/g±10mAh/g；1 C倍率条件下为150 mAh/g±10mAh/g。

首次放电效率：0.1 C倍率下为97%±3%；1 C倍率下为92%±8%。

10 试验报告

试验报告应包括以下内容：

1. 样品名称及批次；
2. 试验结果；
3. 试验日期；
4. 本文件没有规定的各种操作；
5. 可能影响试验结果的情况；
6. 本文件编号。