T

发布

国家市场监督管理总局

国家标准化管理委员会

202X-XX-XX实施

202X-XX-XX发布

锂离子电池正极材料电化学性能测试

高温性能测试方法

Electrochemical performance test of lithium ion battery cathode materials—

Test method for high temperature performance

（征求意见稿）

GB/T ××××—201×

中华人民共和国国家标准

ICS 77.160

CCS H16

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：北京当升材料科技股份有限公司等

本文件主要起草人：

引 言

锂离子电池因具有能量密度高、输出电压高、循环寿命长、环境污染小等优点，在小型数码电器、新能源汽车和储能等领域得到大规模应用。锂离子电池的实际使用状况复杂，经常在较长时间处于高温状态，一方面锂离子电池受使用或者存储的环境影响，比如夏季暴晒后电动汽车电池的温度可达60℃以上；另一方面锂离子电池工作时的内阻会导致锂离子电池发热，出现温度升高的现象，同时电动汽车、储能用电池主流为大容量单体电池，散热效果较差，在使用时更容易导致电池处于高温状态。

影响锂离子电池高温性能的因素众多，正极材料的高温电化学性能占据主导因素。在高温条件下搁置和使用时，充电态正极材料的劣化会影响到与其匹配的电解液、负极等材料的性能，最终导致锂离子电池性能衰退。锂离子电池的高温电化学性能可以通过高温存储鼓胀率、高温存储内阻增加率、高温存储容量保持率、高温存储容量恢复率、高温循环寿命等高温存储及循环检测项目进行前期测试和判断，保障锂离子电池高温使用时的可靠性。

本文件的制定为行业内锂离子电池正极材料高温电化学性能的测试评价提供了重要依据，对提高检测结果的可靠性，减少供需双方因检测误差造成的商业纠纷，提升锂离子电池正极材料行业发展水平具有重要作用。

锂离子电池正极材料电化学性能测试

高温性能测试方法

**1 范围**

本文件规定了锂离子电池正极材料高温电化学性能的测试方法。

本文件适用于锂离子电池用钴酸锂、镍钴锰酸锂、镍钴铝酸锂、锰酸锂、磷酸铁锂、富锂锰基等正极材料高温电化学性能的测试。

**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 2900.1-2008 电工术语 原电池和蓄电池

GB/T 20252-2014 钴酸锂

GB/T 31484-2015 电动汽车用动力蓄电池循环寿命要求及试验方法

**3 术语、定义**

GB/T 2900.1-2008、GB/T 20252-2014、GB/T 31484-2015中界定的以及以下术语、定义适用于本文件。

3.1 充放电 Charge and discharge

以规定的电流充电至规定的限制电压，再恒压充电至规定的终止电流；搁置规定的时间后，以规定的电流放电至规定的终止电压的过程。

**4 符号**

C1：电池1h放电率额定容量（Ah）。

I1：1h放电率电流，其数值等于C1（A），以下电流倍率值简称nC，n为h率数值的倒数。

1C：1h放电率对应的电流数值（A）。

0.5C：2h放电率对应的电流数值（A）。

0.33C：3h放电率对应的电流数值（A）。

0.2C：5h放电率对应的电流数值（A）。

0.1C：10h放电率对应的电流数值（A）。

0.02C：50h放电率对应的电流数值（A）。

0.01C：100h放电率对应的电流数值（A）。

**5 扣式半电池高温性能测试方法**

**5.1 试剂和原料**

5.1.1 正极材料：钴酸锂、镍钴锰酸锂、镍钴铝酸锂、锰酸锂、磷酸铁锂、富锂锰基等一种或多种。

5.1.2 导电剂：炭黑、或碳纳米管。

5.1.3 粘结剂：聚偏二氟乙烯（PVDF）（电池级），重均分子量≥600000。

5.1.4 溶剂：N-甲基吡咯烷酮（NMP）（电池级），纯度≥99.9%，水分≤0.02%。

5.1.5 集流体：铝箔（电池级），厚度为6μm～20μm。

5.1.6 负极：金属锂片或其他负极（电池级）。

5.1.7 隔膜：聚烯烃多孔膜，孔隙率30%-65%，透气率200s/100ml～800s/100ml，厚度5μm-45μm。

5.1.8 吸液纸：玻璃纤维膜，厚度0.1mm-0.5mm，孔隙率≥80%，吸液率≥300%。

5.1.9 电解液：由六氟磷酸锂（LiPF6）与混合碳酸酯有机溶剂（碳酸乙烯酯EC、碳酸二甲酯DMC、碳酸甲乙酯EMC、碳酸二乙酯DEC等）以及添加剂等组成，H2O≤20ppm，HF≤20ppm。

5.1.10 扣式电池壳及部件：正极壳、负极壳、泡沫镍或垫片和弹片。

**5.2 仪器和设备**

5.2.1 电子天平：精确不低于0.0001g。

5.2.2 搅拌机。

5.2.3 小型涂布机。

5.2.4 高温烘箱：温控范围室温至250℃。

5.2.5 辊压机（锂电池专用）。

5.2.6 测厚仪：量程≥2mm，精度不低于0.001mm。

5.2.7 极片冲片机：冲孔模具直径尺寸为10mm～15mm。

5.2.8 电子天平：精确不低于0.00001g。

5.2.9 真空烘箱：温控范围室温至250℃，真空度≤-0.1MPa。

5.2.10 惰性气体手套箱：水、氧含量＜1ppm。

5.2.11 扣式电池封口机。

5.2.12 锂离子电池电化学性能测试仪：5V/(5～20)mA。

5.2.13 电压测试仪：精确不低于0.001V。

5.2.14 干燥房间：环境露点≤-25℃，环境温度25℃±5℃。

**5.3 扣式半电池制作步骤**

**5.3.1正极片的制备**

制备过程环境露点应≤-20℃。配方中正极材料（5.1.1）的质量分数为90%～98%，导电剂（5.1.2）质量分数为1%～5%，粘结剂（5.1.3）聚偏二氟乙烯质量分数为1%～5%。将正极材料、导电剂、聚偏二氟乙烯、N-甲基吡咯烷酮混合，固含量40%～75%，将浆料均匀涂覆到正极集流体铝箔（5.1.5）上并烘干。严格控制混料和涂覆的工艺过程，被测极片涂层厚度要均匀一致，辊压（压实密度参数范围参考表1）、裁切、称量、烘干，极片质量精确到0.00001g。

**5.3.2 电池的组装**

组装在手套箱（5.2.10）中进行，以金属锂片（5.1.6）作为负极，将聚烯烃多孔膜（5.1.7）、玻璃纤维膜（5.1.8）、电解液（5.1.9）、扣式电池壳及部件（5.1.10）组装到一起，使用扣式电池封口机（5.2.11）将电池密封，用锂离子电池电化学性能测试仪（5.2.12）进行充放电测试。

**表1 不同正极材料扣式半电池测试参数范围**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 材料 | 分类 | 压实密度(g/cm3) | 充电限制电压(V) | 放电终止电压(V) |
| 钴酸锂 | 能量型4.35V | 3.8-4.3 | 4.40 | 3.0 |
| 能量型4.4V | 3.8-4.3 | 4.45 | 3.0 |
| 能量型4.45V | 3.8-4.3 | 4.50 | 3.0 |
| 倍率型4.2V | 3.2-3.8 | 4.30 | 3.0 |
| 倍率型4.4V | 3.2-3.8 | 4.45 | 3.0 |
| 镍钴锰酸锂、  镍钴铝酸锂 | 团聚型 | 3.0-3.7 | 4.30 | 3.0 |
| 单晶型 | 3.2-3.9 | 4.40 | 3.0 |
| 磷酸铁锂 | | 2.0-2.8 | 3.75 | 2.5 |
| 锰酸锂 | | 2.0-3.5 | 4.30 | 3.0 |
| 富锂锰基 | | 2.0-3.5 | 4.60 | 2.0 |

**5.4扣式半电池的测试**

**5.4.1 高温存储测试**

制作的电池，在25℃±1℃的环境下，用锂离子电池电化学性能测试仪进行1次充放电测试，充放电制度如下：

1. 恒流充电电流：0.1C；
2. 恒压充电终止电流：0.01C；
3. 恒流放电电流：0.1C；
4. 不同材料充电限制电压和放电终止电压参照表1。

接着进行2次1C充放电，再以1C恒流充电至限制电压，恒压充电至终止电流，充放电制度如下：

1. 恒流充电电流：1C；
2. 恒压充电终止电流：0.01C；
3. 恒流放电电流：1C；
4. 不同材料充电限制电压和放电终止电压参照表1。

静置4h，用电压测试仪（5.2.13）测试电压，放入高温环境静置。存储结束后将电池取出常温静置4h，测试电池电压，先1C恒流放电至终止电压，再进行5次1C充放电测试，充放电制度如下：

1. 恒流充电电流：1C；
2. 恒压充电终止电流：0.01C；
3. 恒流放电电流：1C；
4. 不同材料充电限制电压和放电终止电压参照表1。

**5.4.2 高温循环测试**

制作的电池，在45℃±1℃的环境下静置4h后，进行1次0.1C充放电，充放电制度如下：

1. 恒流充电电流：0.1C；
2. 恒压充电终止电流：0.01C；
3. 恒流放电电流：0.1C；
4. 不同材料充电限制电压和放电终止电压参照表1。

接着进行规定次数的1C充放电循环测试，充放电制度如下：

1. 恒流充电电流：1C；
2. 恒压充电终止电流：0.01C；
3. 恒流放电电流：1C；
4. 不同材料充电限制电压和放电终止电压参照表1。

**5.5 扣式半电池的数据处理**

**5.5.1 扣式半电池的高温存储电压衰减率**

扣式半电池的高温存储电压衰减率按式（1）计算：

…………………………………………（1）

式中：

VC——高温存储电压衰减率，单位为伏特每天（V/d）；

Vc1——高温存储前电压，单位为伏特（V）；

Vc2——高温存储后电压，单位为伏特（V）；

Tc——高温存储时间，单位为天（d）。

**5.5.2 扣式半电池的高温存储容量保持率**

扣式半电池的高温存储容量保持率按式（2）计算：

……………………………………………（2）

式中：

ηCR1——高温存储容量保持率（%）；

Qc0——高温存储前最后一次放电比容量，单位为毫安时每克（mA·h/g）；

Qc2——高温存储后第一次放电比容量，单位为毫安时每克（mA·h/g）。

**5.5.3 扣式半电池的高温存储容量恢复率**

扣式半电池的高温存储容量恢复率按式（3）计算：

……………………………………………（3）

式中：

ηCR2——高温存储容量恢复率（%）；

Qc0——高温存储前最后一次放电比容量，单位为毫安时每克（mA·h/g）；

Qc3——高温存储后放电比容量最高值，单位为毫安时每克（mA·h/g）。

**5.5.4 扣式半电池的高温循环容量保持率**

扣式半电池的高温循环保持率按式（4）计算：

……………………………………………（4）

式中：

ηCn——高温循环容量保持率（%）；

Qc1——高温循环第一次放电比容量，单位为毫安时每克（mA·h/g）；

Qcn——高温循环第n次放电比容量，单位为毫安时每克（mA·h/g）。

**6 软包全电池高温性能测试方法**

**6.1 软包全电池试剂和原料**

6.1.1 正极材料：钴酸锂、镍钴锰酸锂、镍钴铝酸锂、锰酸锂、磷酸铁锂、富锂锰基等一种或多种。

6.1.2 导电剂：导电石墨、炭黑或碳纳米管。

6.1.3 正极粘结剂：聚偏二氟乙烯（PVDF）（电池级），重均分子量≥600000。

6.1.4 正极溶剂：N-甲基吡咯烷酮（NMP）（电池级），纯度99.9%，水分≤0.02%。

6.1.5 正极集流体：铝箔（电池级），厚度为6μm～20μm。

6.1.6 正极极耳（铝极耳）：带极耳胶。

6.1.7 负极材料：石墨等材料，D50为5μm -25μm，比表面为0.2m2/g-2 m2/g，首次放电比容量≥330mAh/g，首次充放电效率≥88%。

6.1.8 负极分散剂：羧甲基纤维素钠（CMC）（电池级），主含量≥99%。

6.1.9 负极粘结剂：丁苯橡胶乳液（SBR）（电池级），固含量40%～55%，pH=6～7。

6.1.10 负极溶剂：去离子水，电导率≤10μs/cm。

6.1.11 负极集流体：铜箔（电池级），厚度为5μm～15μm。

6.1.12 负极极耳（镍极耳）：带极耳胶。

6.1.13 隔膜（电池级）：聚烯烃多孔膜，孔隙率30%-65%，厚度5μm -25μm。

6.1.14 高温胶带（电池级）。

6.1.15 终止胶带（电池级）。

6.1.16 铝塑膜（锂电池专用）：厚度100μm-160μm。

6.1.17 电解液：由六氟磷酸锂（LiPF6）与混合碳酸酯有机溶剂（碳酸乙烯酯EC、碳酸二甲酯DMC、碳酸甲乙酯EMC、碳酸二乙酯DEC等）以及添加剂等组成，H2O≤20ppm，HF≤20ppm。

**6.2 软包全电池仪器和设备**

6.2.1 真空烘箱：温控范围室温至250℃，真空度≤-0.1MPa。

6.2.2 电子称：精确不低于0.01g。

6.2.3 高温烘箱：温控范围室温至250℃。

6.2.4 真空搅拌机。

6.2.5 涂布机（锂电池专用）。

6.2.6 分切机（锂电池专用）。

6.2.7 辊压机（锂电池专用）。

6.2.8 测厚仪：量程≥2mm，精度不低于0.001mm。

6.2.9 电子天平：精确不低于0.001g。

6.2.10 正极超声波焊接机。

6.2.11 负极超声波焊接机。

6.2.12 手动卷绕机。

6.2.13 自动卷绕机。

6.2.14 平压机。

6.2.15 铝塑膜成型机。

6.2.16 顶侧封口机。

6.2.17 惰性气体手套箱：水、氧含量小于1ppm。

6.2.18 注液器。

6.2.19 真空静置箱。

6.2.20 真空预封机。

6.2.21 锂离子电池电化学性能测试仪。

6.2.22 真空二封机。

6.2.23 测厚仪：量程≥10mm，精度不低于0.01mm。

6.2.24 电子固体密度计。

6.2.25 内阻测试仪

6.2.26 热压化成机（锂电池专用）。

6.2.27 干燥房间：环境露点≤-20℃，温度25℃±5℃。

**6.3 软包全电池制作步骤**

**6.3.1 原材料处理**

正极材料（6.1.1）、导电剂（6.1.2）、正极粘结剂（6.1.3）、负极材料石墨（6.1.7）、负极分散剂（6.1.8）进行烘烤。

**6.3.2 正极的制备**

全部制备过程环境露点应≤-20℃。配方中正极材料的质量分数为90%～98%，导电剂质量分数为1%～5%，粘结剂聚偏二氟乙烯质量分数为1%～5%。将正极材料、导电剂、聚偏二氟乙烯、N-甲基吡咯烷酮混合，制备分散均匀的浆料，固含量40%～75%，将浆料均匀涂覆到正极集流体铝箔上并烘干。严格控制匀浆和涂覆的工艺过程，被测极片涂层厚度要均匀一致，辊压（压实密度参数范围参考表2）、裁切、烘干、称量。

**6.3.3 负极的制备**

负极涂布后的制备过程环境露点应≤-20℃。配方中负极材料的质量分数为95%～97%；导电剂质量分数为0.5%～1%；负极分散剂CMC质量分数为1.0%～1.5%；负极粘结剂SBR（6.1.9）质量分数为1.5%～2.5%。将负极材料、导电剂、CMC、SBR、纯水混合，制备分散均匀的浆料，将浆料均匀涂覆到负极集流体铜箔上并烘干。严格控制匀浆和涂覆的工艺过程，被测极片涂层厚度要均匀一致，辊压、裁切、烘干、称量。

**6.3.4 软包全电池的组装**

电池组装环境露点应≤-20℃。正极片和负极片分别干燥、极耳焊接，随后使用卷绕机将隔膜、正极片、负极片卷绕制成卷芯，放入铝塑壳中，进行顶侧封。随后将电池放入真空烘箱（6.2.1）中烘烤，于手套箱（6.2.17）中注液，预封后静置。

**表2 不同正极材料软包全电池测试参数范围**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 材料 | 分类 | 压实密度(g/cm3) | 充电限制电压(V) | 放电终止电压(V) |
| 钴酸锂 | 能量型4.35V | 3.8-4.3 | 4.35 | 3.0 |
| 能量型4.4V | 3.8-4.3 | 4.40 | 3.0 |
| 能量型4.45V | 3.8-4.3 | 4.45 | 3.0 |
| 倍率型4.2V | 3.2-3.8 | 4.20 | 3.0 |
| 倍率型4.4V | 3.2-3.8 | 4.40 | 3.0 |
| 镍钴锰酸锂、  镍钴铝酸锂 | 团聚型 | 3.0-3.7 | 4.20 | 2.8 |
| 单晶型 | 3.2-3.9 | 4.30 | 2.8 |
| 磷酸铁锂 | | 2.0-2.8 | 3.70 | 2.5 |
| 锰酸锂 | | 2.0-3.5 | 4.20 | 3.0 |
| 富锂锰基 | | 2.0-3.5 | 4.60 | 2.0 |

**6.3.5 软包全电池化成和分容**

制作好的电池使用夹板夹住电池两侧，使用锂离子电化学性能测试仪进行化成；或者使用热压化成机夹具夹住电池进行化成。以较小电流恒流充电至限制电压3.9V（磷酸铁锂为3.4V）。使用真空二封机（6.2.22）封口，随后进行分容，充放电制度如下：

1. 恒流充电电流：0.2C、0.33C、0.5C、1C；
2. 恒压充电终止电流：0.02C；
3. 恒流放电电流：0.2C、0.33C、0.5C、1C；
4. 不同材料充电限制电压和放电终止电压参照表2。

**6.4 软包全电池的测试**

**6.4.1高温存储测试流程**

将分容后的电池在25℃±1℃的环境进行2次1C充放电,再以1C恒流充电至限制电压，恒压充电至终止电流，充放电制度如下：

1. 恒流充电电流：1C；
2. 恒压充电终止电流：0.02C；
3. 恒流放电电流：1C；
4. 不同材料充电限制电压和放电终止电压参照表2。

静置4h，使用测厚仪（6.2.23）测量锂电池厚度，或者使用电子固体密度计（6.2.24）测试电池体积，使用内阻测试仪（6.2.25）测试电池电压和内阻，放入高温环境静置。

高温存储结束后，电池25℃±1℃的环境静置4h，测试电池的电压、内阻，测量厚度或者使用电子固体密度计测试电池体积，先1C恒流放电至终止电压，再进行5次1C充放电测试，充放电制度如下：

1. 恒流充电电流：1C；
2. 恒压充电终止电流：0.02C；
3. 恒流放电电流：1C；
4. 不同材料充电限制电压和放电终止电压参照表2。

**6.4.2 高温循环测试：**

将分容后的电池，在45℃±1℃的环境静置4h后进行1C充放电循环测试，充放电制度如下：

1. 恒流充电电流：1C；
2. 恒压充电终止电流：0.02C；
3. 恒流放电电流：1C；
4. 不同材料充电限制电压和放电终止电压参照表2。

直到循环过程中放电比容量降为首次放电比容量的80%，结束测试。

**6.5 软包全电池的数据处理**

**6.5.1 软包全电池的高温存储电压衰减率**

软包全电池的高温存储电压衰减率按式（1）计算：

…………………………………………（1）

式中：

F——高温存储电压衰减率，单位为伏特每天（V/d）；

Uf1——高温存储前电压，单位为伏特（V）；

Uf2——高温存储后电压，单位为伏特（V）；

Tf——高温存储时间，单位为天（d）。

**6.5.2 软包全电池的高温存储厚度鼓胀率**

软包全电池的高温存储厚度鼓胀率按式（2）计算：

…………………………………………（2）

式中：

ηFS1——高温存储厚度鼓胀率（%）；

Tf1——高温存储前电池厚度，单位为毫米（mm）；

Tf2——高温存储后电池厚度，单位为毫米（mm）。

**6.5.3 软包全电池的高温存储体积鼓胀率**

软包全电池的高温存储体积胀率按式（3）计算：

…………………………………………（3）

式中：

ηFS2——高温存储体积鼓胀率（%）；

Vf1——高温存储前电池体积，单位为立方厘米（cm3）；

Vf3——高温存储后电池体积，单位为立方厘米（cm3）。

**6.5.4 软包全电池的高温存储内阻增加率**

软包全电池的高温存储内阻增加率按式（4）计算：

…………………………………………（4）

式中：

ηFI——高温存储内阻增加率（%）；

Rf1——高温存储前电池内阻，单位为毫欧（mΩ）；

Rf2——高温存储后电池内阻，单位为毫欧（mΩ）。

**6.5.5 软包全电池的高温存储容量保持率**

软包全电池的高温存储容量保持率按式（5）计算：

……………………………………………（5）

式中：

ηFR1——高温存储容量保持率（%）；

Qf1——高温存储前最后一次放电比容量，单位为毫安时每克（mA·h/g）；

Qf2——高温存储后第一次放电比容量，单位为毫安时每克（mA·h/g）。

**6.5.6 软包全电池的高温存储容量恢复率**

软包全电池的高温存储容量恢复率按式（6）计算：

……………………………………………（6）

式中：

ηFR2——高温存储容量恢复率（%）；

Qf0——高温存储前最后一次放电比容量，单位为毫安时每克（mA·h/g）；

Qf3——高温存储后放电比容量最高值，单位为毫安时每克（mA·h/g）。

**6.5.7 软包全电池的高温循环寿命**

软包全电池的高温循环保持率按式（7）计算：

……………………………………………（7）

式中：

ηn——第n次循环放电比容量与第一次循环放电比容量的比值；

Qf1——循环第一次放电比容量，单位为毫安时每克（mA·h/g）；

Qfn——循环至第n次的放电比容量，单位为毫安时每克（mA·h/g）；

循环寿命按照下面方法确定：当ηn的数值为80%时，循环次数n为测定样品的高温循环寿命。

**7 测试允许差**

根据扣式半电池高温电化学性能的测试结果精密度以及重复性和再现性分析，相同实验室扣式半电池高温电化学性能测试允许差的参考范围如表3所示：

**表3 扣式半电池高温电化学性能测试允许差**

|  |  |
| --- | --- |
| 测试项目 | 测试允许差 |
| 高温存储电压衰减率 mV/天 | ±1 |
| 高温存储容量保持率 % | ±1.5% |
| 高温存储容量恢复率 % | ±1.5% |
| 高温循环第80周保持率/% | ±2% |

根据对软包全电池高温电化学性能的测试结果精密度以及重复性和再现性分析，相同实验室软包全电池高温电化学性能测试允许差的参考范围如表4所示：

**表4 软包全电池高温电化学性能测试允许差**

|  |  |
| --- | --- |
| 测试项目 | 测试允许差 |
| 高温存储电压衰减率 mV/天 | ±1 |
| 高温存储热厚度鼓胀率 % | ±2% |
| 高温存储冷厚度鼓胀率 % | ±2% |
| 高温存储体积鼓胀率 % | ±2% |
| 高温存储内阻增加率 % | ±3% |
| 高温存储容量保持率 % | ±1.5% |
| 高温存储容量恢复率 % | ±1.5% |
| 高温循环第500周保持率/% | ±2.5% |

**8 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. 本文件没有规定的或认为可以自定的各种操作；
5. 可能影响试验结果的情况；
6. 本文件编号。