|  |  |
| --- | --- |
| ICS  | 77.160 |
| CCS  | H 70 |

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 specfic 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)

（本草案完成时间：2022.9.13）

XXXX - XX - XX发布

XXXX - XX - XX实施

`

1. 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。

本文件由全国色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）归口。

本文件起草单位：xxx。

本文件主要起草人：xxx

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

本文件规定了锂离子电池正极活性物质镍锰酸锂的首次放电比容量及首次充放电效率测试方法。

本文件适用于扣式电池法测试锂离子电池正极活性物质镍锰酸锂的首次放电比容量及首次充放电效率。

* 1. 规范性引用文件

本文件没有规范性引用文件。

* 1. 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

* 1. 试剂和材料

正极活性物质：镍锰酸锂。

负极活性物质：人造石墨。

锂离子电池电解液：由六氟磷酸锂（LiPF6）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等）组成的锂离子电池电解液，1M LiPF6，水分≤0.002 %，游离酸（HF）≤0.005 %，电导率（25 ℃）≥7.0 mS/cm。

乙醇：工业级。

粘结剂：聚偏二氟乙烯（polyvinylidene difluoride，PVDF），电池级，均重分子量≥5×105，水分≤0.10 %；羧甲基纤维素钠（Carboxymethylcellulose sodium，CMC），电池级，粘度500 mPa·s～1200 mPa·s；丁苯橡胶（Polymerized Styrene Butadiene Rubber，SBR）乳液。

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

导电剂：乙炔黑或导电炭黑（Super P），D50:1.0 μm～3.0 μm。

去离子水。

铝箔（电池级）：厚度10 μm～18 μm。

铜箔（电池级）：厚度6 μm～50 μm。

金属锂片：直径*φ*15.6 mm～*φ*18 mm，厚度为0.45 mm～0.58 mm。

锂离子电池隔膜：聚烯烃多孔膜，孔隙率30.0 %～65.0 %，透气率200 s/100 mL～800 s/100 mL，平均孔径≤1.0 μm，直径*φ*18 mm～*φ*22 mm，厚度为9.0 μm～32.0 μm；玻璃纤维隔膜，孔率≥90%，吸液率≥500%，直径φ18 mm～φ22 mm，厚度为0.1 mm～0.2 mm。

电池标准结构件：常用型号CR2016或CR2025或CR2032或CR2430，包含正极壳、负极壳、泡沫镍片（或弹簧支撑片和垫片）。

无尘纸。

* 1. 仪器和设备

烘箱。

真空烘箱。

干燥器：内盛适当的干燥剂（如变色硅胶、五氧化二磷等）。

分析天平：精确至0.000 1 g。

精密分析天平：精确至0.000 01 g。

分散搅拌机。

锂电池极片小涂布机。

对辊机：扣式锂电池专用。

极片冲片机。

滴定管：30 μL，70 μL。

惰性气体手套箱：水、氧含量均<1 ppm，氩气氛围。

扣式电池封装机。

锂离子电池电化学性能测试仪：5 V/5 mA。

恒温箱：温度25 ℃±0.5 ℃，湿度<40%。

前处理干燥房：温度25 ℃±2 ℃，湿度<5%。

台式数显测厚仪：分辨率1 μm。

万分尺。

镊子。

绝缘镊子。

* 1. 试验步骤
		1. 扣式半电池试验步骤
			1. 预处理

镍锰酸锂（4.1）、PVDF（4.5）、导电剂（4.7）：放入烘箱（5.1）内，在85 ℃～120 ℃条件下烘烤4 h～20 h，置入干燥器（5. 3）中冷却至室温；

锂离子电池隔膜（4.12）：放入烘箱（5.1）内，在50 ℃～70 ℃条件下烘烤4 h，取出后转移至惰性气体手套箱（5.11）。

电池标准结构件（4.13）：用乙醇（4.4）对电池结构件进行超声清洗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 ℃条件下烘烤12 h以上，随后转移至惰性气体手套箱（5.11）。

* + - 1. 正极片的制作

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。

预处理后，称取镍锰酸锂（4.1）、PVDF（4.5）、导电剂（4.7）的总量为4.0 g～25.0 g，分别按其质量分数90.0%~96.0%：2.0%~5.0%：2.0%~5.0%计算，用分析天平（5.4）称量；NMP的量应按固含量30.0 %～75.0 %的设计要求计算，用分析天平（5.4）称量。

将称量的NMP（4.6）加入到分散搅拌机（5.6）下的烧杯中，加入称量的PVDF，分散搅拌直至PVDF完全溶解，配成透明胶液。将称量的导电剂（4.7）加入到上述透明胶液中，进行混合搅拌。缓慢加入称量的镍锰酸锂，分散搅拌均匀，使各种物料均匀混合。

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（4.9）的一面上，严格控制正极片涂覆制备过程，使其均匀分布在铝箔上。将涂覆后的正极片放入烘箱（5.1）中，在110 ℃ ± 5 ℃烘烤2 h～3 h。

1. 本文件中固含量为正极活性物质镍锰酸锂、导电剂、PVDF质量之和与正极活性物质镍锰酸锂、导电剂、PVDF、NMP质量之和的比值。
	* + 1. 正极片的制备

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。

极片烘干后，采用台式数显测厚仪（5.16）或万分尺（5.17）测量铝箔厚度（dAl），采用分析天平（5.4）分别称量正极片质量（Mc）和铝箔质量（MAl）。

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。正极片理论厚度按式（1）计算：

 $d\_{c}=\frac{\left(M\_{c}-M\_{Al}\right)×10^{4}}{S\_{Al}×ρ\_{c}}+d\_{Al}$ ()

式中：

$d\_{c}$——正极片理论厚度，单位为微米（μm）；

$M\_{c}$——正极片质量，单位为克（g）；

$M\_{Al}$——所涂覆铝箔的质量，单位为克（g）；

$S\_{Al}$——所涂覆铝箔的面积，单位为平方厘米（cm2）；

$ρ\_{c}$——正极片压实密度，单位为克每立方厘米（g/cm3）；

$d\_{Al}$——铝箔厚度，单位为微米（μm）。

正极片辊压至目标厚度后，使用极片冲片机（5.9）冲出直径为φ12.0 mm～φ14.0 mm足够数量的圆形正极片，并使用极片冲片机（5.9）冲出与上述圆形正极片直径相同的圆形铝箔。采用精密分析天平（5.5）分别称量圆形正极片质量（mc）和圆形铝箔质量（mAl），计算每个极片中镍锰酸锂的质量（m），并编号记录。将称量后的正极片放置于105 ℃±5 ℃的真空烘箱（5.2）中烘烤4 h以上。

* + - 1. 电池的组装

在惰性气体手套箱（5.11）中，以金属锂片（4.11）为负极，以制备的正极片（6.1.3.4）为正极，与锂离子电池隔膜（4.12）和锂离子电池电解液（4.3）一起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（4.14）擦拭干净，放置20 min～30 min。

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（或弹簧支撑片和垫片）、锂片、隔膜、正极片、正极壳。电池组装步骤和要求可参考：

1. 取扣式电池标准结构件（4.13）负极壳开口向上，平整的放于水平台面上；
2. 用镊子（5.18）夹取泡沫镍片（或弹簧支撑片和垫片）置于负极壳正中；
3. 用镊子（5.18）夹取金属锂片（4.11）置于泡沫镍片上，保持金属锂片（4.11）、泡沫镍片二者对齐居中；
4. 用滴定管（5.10）将20 μL ~200 μL电解液滴加到金属锂片（4.11）表面；
5. 用镊子（5.18）放置一片锂离子电池隔膜（4.12）于负极壳正中，使其完全覆盖金属锂片（4.11）；
6. 用滴定管（5.10）将20 μL ~200 μL电解液（4.3）滴加到隔膜表面；
7. 用镊子（5.18）将正极片（6.1.3.4）放置于锂离子电池隔膜（4.12）正中间位置，使其有铝箔的一面朝上；
8. 用绝缘镊子（5.19）夹取正极壳扣于负极壳上方，并手动按压扣紧；
9. 将负极壳朝上，转移至扣式电池封装机（5.12）上，扣压封装，封装压力为500 psi～625 psi；
10. 用无尘纸（4.14）擦拭泄露在扣式电池壳外的电解液；
11. 对组装的电池逐一编号并做记录。
	* + 1. 电池测试

将制作的试验电池放入恒温箱（5.14），静置2 h ~12后，采用锂离子电池电化学性能测试仪（5.13）测试，推荐充放电制度如下：

1. 充电截止电压：恒流充电至4.95 V，恒压充电截止电流0.05 C；
2. 放电终止电压：恒流放电至3.0 V；
3. 恒流充放电电流：0.1 C。
4. 采用其他充放电制度时，由供需双方协商确定。
	* 1. 扣式全电池试验步骤
			1. 预处理

镍锰酸锂（4.1）、石墨（4.2）、导电剂（4.7）：放入烘箱（5.1）内，在85 ℃～120 ℃条件下烘烤4 h～20 h，冷却至室温后置入干燥器（5.3）中；

PVDF（4.5）、CMC（4.5）：放入烘箱（5.1）内，在70 ℃～90 ℃条件下烘烤4 h～6 h，冷却至室温后置入干燥器（5. 3）中。

锂离子电池隔膜（4.12）：放入烘箱（5.1）内，在50 ℃～70 ℃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。

电池标准结构件（4.13）：用乙醇（4.4）对电池结构件进行超声清洗，超声1次～3次，每次30 min，操作完毕后，取出结构件放置于烘箱（5.1）内，在85 ℃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。

* + - 1. 正极片制作

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。

预处理后，称取镍锰酸锂（4.1）、PVDF（4.5）、导电剂（4.7）的总量为3.6 g～20.0 g，分别按其质量分数90.0%~96.0%：2.0%~5.0%：2.0%~5.0%计算，用分析天平（5.4）称量；NMP的量应按固含量30.0 %～75.0 %的设计要求计算，用分析天平（5.4）称量。

将称量的NMP（4.6）加入到分散搅拌机（5.6）下的烧杯中，加入称量的PVDF，分散搅拌直至PVDF完全溶解，配成透明胶液。将称量的导电剂（4.7）加入到上述透明胶液中，进行混合搅拌，配成黑色浆料。再缓慢加入称量的镍锰酸锂，分散搅拌均匀，使各种物料均匀混合。

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（4.9）的一面上，严格控制正极片涂覆制备过程，使其均匀分布在铝箔上。将涂覆后的正极片放入烘箱（5.1）中，在110 ℃±5 ℃烘烤2 h～3 h。

1. 本文件中固含量为正极活性物质镍锰酸锂、导电剂、PVDF质量之和与正极活性物质镍锰酸锂、导电剂、PVDF、NMP质量之和的比值。
	* + 1. 正极片的制备

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。

极片烘干后，采用台式数显测厚仪（5.16）或万分尺（5.17）测量铝箔厚度（dAl），采用精密分析天平（5.5）分别称量圆形正极片质量（Mc）和圆形铝箔质量（MAl）。

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（6.2.2.4）辊压至目标厚度。正极片理论厚度按式（3）计算：

 $d\_{c}=\frac{\left(M\_{c}-M\_{Al}\right)×10^{4}}{S\_{Al}×ρ\_{c}}+d\_{Al}$ (3)

式中：

$d\_{c}$——正极片理论厚度，单位为微米（μm）；

$M\_{c}$——正极片质量，单位为克（g）；

$M\_{Al}$——所涂覆铝箔的质量，单位为克（g）；

$S\_{Al}$——所涂覆铝箔的面积，单位为平方厘米（cm2）；

$ρ\_{c}$——正极片压实密度，单位为克每立方厘米（g/cm3）；

$d\_{Al}$——铝箔厚度，单位为微米（μm）。

随后使用极片冲片机（5.9）冲出直径为φ12.0 mm ～φ14.0 mm足够数量的圆形正极片，并使用极片冲片机（5.9）冲出与上述圆形正极片直径相同的圆形铝箔。采用精密分析天平（5.5）分别称量圆形正极片质量（mc）和圆形铝箔质量（mAl），计算每个极片中镍锰酸锂的质量（m），并编号记录。将称量后的正极片放置于105 ℃±5 ℃的真空烘箱（5.2）中烘烤4 h以上。

* + - 1. 负极材料质量的确定

电极片面密度按式（4）计算：

 $σ\_{X}=\frac{M\_{X}-M\_{x}}{S\_{x}}$ (4)

式中：

σx——电极片的面密度，单位为克每平方厘米（g/cm2）；

*M*x——电极片质量，单位为克（g）；

$M\_{x}$——所涂覆铝箔或铜箔的质量，单位为克（g）；

*Sx*——所涂覆铝箔或铜箔的面积，单位为平方厘米（cm2）。

CB值应按1.05~1.20设计，计算负极材料的理论质量。按式（5）计算：

 $M=\frac{σ\_{c }×C\_{c}×CB×S\_{Cu}}{C\_{n}}$ (5)

式中：

*M*——所需负极材料的理论质量，单位为克（g）；

σc——正极片面密度，单位为克每平方厘米（g/cm2）；

*Cc*——正极充电克容量，单位为毫安时每克（mA·h/g）；

*CB*——单位面积正负极容量的比值，又叫N/P比；

*SCu*——所需涂覆铜箔的面积，单位为平方厘米（cm2）；

*Cn*——负极放电克容量，单位为毫安时每克（mA·h/g）；

* + - 1. 负极片制作

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。

预处理后，根据6.2.4.2计算的负极材料质量，称取石墨负极、导电剂、CMC、SBR乳液的总量，分别按其质量分数90.0%~97.0%∶0.5%~3.0%∶1.0%~3.0%：1.5%~4.0%计算，用分析天平（5.4）称量；去离子水的量应按固含量30.0 %～55.0 %的设计要求计算，用分析天平（5.4）称量。

将一定量的去离子水加入到分散搅拌机（5.6）下的烧杯中，加入足量的CMC（4.5），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（4.8），加入称量的导电剂（4.7）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（4.8），分散搅拌1.5 h~2 h；最后滴加称量的SBR乳液（4.5），转低速搅拌20 min~30 min，使各种物料均匀混合。

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（4.10）的一面上，严格控制负极片涂覆制备过程，使其均匀分布在铜箔上。将涂覆后的负极片放入烘箱（5.1）中，在70 ℃~90 ℃烘烤2 h～4 h。

1. 本文件中固含量为正极活性物质镍锰酸锂、导电剂、CMC、SBR质量之和与正极活性物质镍锰酸锂、导电剂、CMC、SBR和去离子水质量之和的比值。
	* + 1. 负极片的制备

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。

极片烘干后，采用台式数显测厚仪（5.16）或万分尺（5.17）测量铜箔厚度（*dCu*），采用分析天平（5.4）分别称量负极片质量（*Ma*）和铜箔质量（*MCu*）。

按1.4 g/cm3～1.7 g/cm3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。负极片理论厚度按式（6）计算：

 $d\_{a}=\frac{\left(M\_{a}-M\_{Cu}\right)×10^{4}}{S×ρ\_{a}}+d\_{Cu}$ (6)

式中：

$d\_{a}$——负极片厚度，单位为微米（μm）；

$M\_{a}$——负极片质量，单位为克（g）；

$M\_{Cu}$——铜箔质量，单位为克（g）；

$S$——负极片面积，单位为平方厘米（cm2）；

$ρ\_{a}$——负极片压实密度，单位为克每立方厘米（g/cm3）；

$d\_{Cu}$——铜箔厚度，单位为微米（μm）。

负极片辊压至目标厚度后，使用极片冲片机（5.9）冲出直径为φ14.0 mm ～φ15.0 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 ℃±5 ℃的真空烘箱（5.2）中烘烤4 h以上。

* + - 1. 电池的组装

在惰性气体手套箱（5.11）中，以制备的负极片（6.2.6.4）为负极，以制备的正极片（6.2.3.4）为正极，与锂离子电池隔膜（4.12）和锂离子电池电解液（4.3）一起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（4.14）擦拭干净，放置20 min～30 min。

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、隔膜、正极片、正极壳。电池组装步骤和要求可参考：

1. 取扣式电池标准结构件（4.13）负极壳开口向上，平整的放于水平台面上；
2. 用镊子（5.18）夹取弹簧支撑片置于负极壳上，弹簧支撑片大口朝上并平整的处于负极壳正中；
3. 用镊子（5.18）夹取垫片置于弹簧支撑片上，有毛刺的一面朝下；
4. 用镊子（5.18）夹取负极片（6.2.6.4）置入垫片正中间位置，使其有铜箔的一面朝下，保持负极片（6.2.6.4）、垫片和弹簧支撑片三者对齐居中；
5. 用滴定管（5.10）将50 μL~200 μL电解液滴加到负极片（6.2.6.4）表面；
6. 用镊子（5.18）放置一片锂离子电池隔膜（4.12）于负极片（6.2.6.4）正中，使其完全覆盖负极片（6.2.6.4）并居中；
7. 用滴定管（5.10）将50 μL~200 μL电解液（4.3）滴加到隔膜表面；
8. 用镊子（5.18）将正极片（6.2.3.4）放置于隔膜正中间位置，使其有铝箔的一面朝上；
9. 用绝缘镊子（5.19）夹取正极壳扣于负极壳上，并手动按压扣紧；
10. 将负极壳朝上，转移至扣式电池封装机（5.12）上，扣压封装，封装压力为500 psi～625 psi；
11. 用无尘纸（4.14）擦拭泄露在扣式电池壳外的电解液；
12. 对组装的电池逐一编号并做记录。
	* + 1. 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。推荐电池化成和定容流程如下：

1. 静置：≥3 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4.8 V，转恒压充电，截止电流0.05 C；
5. 静置：≥10 min；
6. 恒流放电：以电流0.333 C放电至3.0 V；
7. 静置：≥10 min；
8. 恒流放电：以电流0.05 C放电至3.0 V；
9. 静置：10 min。
10. 采用其他充放电制度时，由供需双方协商确定。
	1. 试验数据处理
		1. 试验电池中镍锰酸锂的质量

试验电池中镍锰酸锂的质量按式（7）计算：

 $m=（m\_{c}-m\_{Al}）×w$ (7)

式中：

$m$——试验电池中正极活性物质镍锰酸锂的质量，单位为克（g）；

$m\_{c}$——圆形正极片质量，单位为克（g）；

$m\_{Al}$——圆形铝箔质量，单位为克（g）；

$w$——正极配方中活性物质镍锰酸锂的质量分数，单位为%。

计算结果保留小数点后五位。

* + 1. 首次放电比容量

镍锰酸锂的首次放电比容量按式（8）计算：

 $C\_{m}=\frac{Q\_{D1}}{m}$ (8)

式中：

*Cm* ——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* ——试验电池中正极活性物质镍锰酸锂的质量，单位为克（g）。

计算结果保留小数点后一位。

* + 1. 首次充放电效率

镍锰酸锂的首次充放电效率按式（9）计算：

$η=\frac{Q\_{D1}}{Q\_{C1}}×100\%$…………………......…………………… （9）

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。

* 1. 允许差
		1. 扣式半电池试验

首次放电比容量：同一实验室间同一批次电池为实测比容量值的±1.5 mA·h/g；不同独立实验室间同一批次电池为实测容量值的±3.0 mA·h/g。

首次充放电效率：同一实验室间同一批次电池为实测充放电效率的±1.5%；不同独立实验室间同一批次电池为实测充放电效率的±3.0%。

* + 1. 扣式全电池试验

首次放电比容量：同一实验室间同一批次电池为实测比容量值的±2.0 mA·h/g；不同独立实验室间同一批次电池为实测容量值的±3.5 mA·h/g。

首次充放电效率：同一实验室间同一批次电池为实测充放电效率的±1.5%；不同独立实验室间同一批次电池为实测充放电效率的±3.0%。

* 1. 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) 本文件中未规定的或视为可选的操作；

e) 可能影响检测结果的情况；

f）本文件编号。