



中华人民共和国国家标准

GB/T 23365—20XX

代替GB/T 23365—2009

钴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 manganese oxide—
Test method for the initial specific discharge capacity and the initial
efficiency

202×-××-××发布

202×-××-××实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

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。

本文件代替 GB/T 23365-2009《钴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》。与 GB/T 23365-2009 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- 更改了适用“范围”的表述（见第1章）；
- 增加了“规范性引用文件”一章（见第2章）；
- 增加了“术语和定义”一章（见第3章）；
- 增加了“试验条件”一章（见第4章）；
- 更改了第5章的章标题“试剂或材料”（见第5章，2009版第2章）
- 更改了“聚偏二氟乙烯”、“锂离子电池隔膜”、“金属锂片”、“锂离子电池用电解液”的要求，并按照其在文中出现的先后次序调整了相关条编号（见5.3、5.7、5.8，5.10，2009版的2.5、2.9、2.8、2.1）；
- 更改了第6章的章标题“仪器设备”（见第6章，2009版第3章）；
- 增加了“除湿机”、“测厚仪”、“对辊机”、“真空烘箱”、“注液器”、“扣式电池封装机”的要求，并按照其在文中出现的先后次序调整了第6章相关条编号（见6.1、6.8、6.9、6.10、6.13、6.14）；
- 更改了第7章“试验步骤”（见第7章，2009版第4章）；
- 增加了“试剂或材料预处理”、“数据记录”的要求（见7.1、7.5）；
- 修改了“正极片制备”、“电池组装”、“电池测试”的要求（见7.2、7.3、7.4，2009版4.1、4.2、4.3）；
- 更改了第8章的章标题“试验数据处理”（见第8章，2009版第5章）；
- 增加了计算结果精度要求“计算结果保留到小数点后一位”（见8.1、8.2，2009版5.1、5.2）；
- 增加了第9章“允许差”（见第9章）。
- 更改了第10章的章标题“试验报告”（见第10章，2009版第6章）。

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：XXX、XXX、XXX、XXX……

本文件主要起草人：XXX、XXX、XXX、XXX……

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

——GB/T 23365-2009

钴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材料钴酸锂首次放电比容量及首次充放电效率的测试方法。

本文件适用于锂离子电池正极材料钴酸锂首次放电比容量及首次充放电效率的测试，其它具有相似特性电池材料的首次放电比容量及首次充放电效率的测试可供参考。

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 试验条件

本文件所规定的各项试验步骤，未做特别说明时，宜在干燥间（环境露点温度 $\leq -20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）中进行；对无干燥间试验条件情形，各试验步骤应在相对湿度 $\leq 40.0\%$ ，温度 $20\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的环境条件下进行。

5 试剂或材料【涉及具体参数的，可以给出适用参数值或建议范围，可直接在文本中标注/修改】

5.1 钴酸锂。

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

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

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

5.5 铝箔：厚度为 $12\text{ }\mu\text{m} \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 。

5.6 乙醇：工业级。

5.7 锂离子电池隔膜：聚烯烃多孔膜，孔隙率 $35.0\% \sim 60.0\%$ ，透气率 $300\text{ s}/100\text{ mL} \sim 700\text{ s}/100\text{ mL}$ ，平均孔径 $\leq 1.0\text{ }\mu\text{m}$ ，直径 $\varnothing 16\text{ mm} \sim \varnothing 20\text{ mm}$ ，厚度 $9.0\text{ }\mu\text{m} \sim 25.0\text{ }\mu\text{m}$ 。

5.8 金属锂片：直径 $\varnothing 14.0\text{ mm} \sim \varnothing 16.0\text{ mm}$ ，厚度为 $0.40\text{ mm} \sim 0.80\text{ mm}$ 。

5.9 扣式电池标准结构件：包含负极壳、垫片、弹簧支撑片、正极壳。

5.10 锂离子电池用电解液：由电池级六氟磷酸锂(LiPF_6)溶于有机溶剂(碳酸乙烯酯EC、碳酸二甲酯DMC、碳酸甲乙酯EMC体积比为 $1:1:1$)中形成的浓度为 1 mol/L 的溶液组成，水分 $\leq 0.002\%$ ，游离酸(HF) $\leq 0.005\%$ ，密度 $1.23 \pm 0.02\text{ g/cm}^3$ ，色度 $\leq 50\text{ Hazen}$ 。

6 仪器设备【涉及具体参数的，可以给出适用参数值或建议范围，可直接在文本中标注/修改】

6.1 干燥间除湿机组：可控环境露点温度 $\leq -20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

6.2 电子天平：精确到 0.0001 g 。

- 6.3 电子天平：精确到0.00001 g。
- 6.4 离心分散器。
- 6.5 锂电池极片小型涂布机。
- 6.6 烘箱。
- 6.7 冲片机：正极冲片模具直径尺寸为 $\varnothing 10\text{ mm}\sim\varnothing 14\text{ mm}$ ，隔膜冲片模具直径尺寸为 $\varnothing 16\text{ mm}\sim\varnothing 18\text{ mm}$ 。
- 6.8 台式数显测厚仪：分辨率1 μm 。
- 6.9 对辊机：扣式锂电池专用。
- 6.10 真空烘箱：真空度 10^{-3} bar 。
- 6.11 惰性气氛（氩气）手套箱：水、氧气含量均不大于0.0005%。
- 6.12 绝缘镊子。
- 6.13 注液器：1 mL。
- 6.14 扣式电池封装机。
- 6.15 锂离子电池电化学性能测试仪：6 V/10 mA，精度为0.1%。
- 6.16 恒温箱：0 $^{\circ}\text{C}\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，控温精度0.5 $^{\circ}\text{C}$ 。
- 6.17 干燥器。

7 试验步骤【涉及具体参数的，可以给出适用参数值或建议范围，可直接在文本中标注/修改】

7.1 试剂或材料预处理

- 7.1.1 钴酸锂（5.1）、导电剂（5.2）、聚偏二氟乙烯（5.3）：放入真空烘箱（6.10）内，在100 $^{\circ}\text{C}$ 条件下烘烤15 h，后置入干燥器（6.17）中冷却至室温。
- 7.1.2 锂离子电池隔膜（5.7）：放入真空烘箱（6.10）内，在75 $^{\circ}\text{C}\sim 95\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下烘烤4 h，取出后转移至手套箱（6.11）中进行存放。
- 7.1.3 扣式电池标准结构件（5.9）：用乙醇（5.6）对扣式电池结构件进行超声清洗，超声3次，每次30 min，操作完毕后，取出结构件（5.9）放置于真空烘箱（6.10）内，在90 $^{\circ}\text{C}$ 条件下烘干15 h，随后转移至手套箱（6.11）中进行存放。
- 7.1.4 铝箔：采用乙醇（5.6）对铝箔（5.5）进行擦拭清洁处理。

7.2 正极片制备

7.2.1 配胶

NMP（5.4）、导电剂（5.2）、聚偏二氟乙烯 PVDF（5.3）按其之间的质量分数分别为90：4：6计算，用电子天平（6.2）称量。

a) 将称量的NMP（5.4）加入到离心分散器（6.4）下的烧杯中，逐步加入称量的聚偏二氟乙烯（5.3），分散搅拌直至完全溶解。

b) 将称量的导电剂（5.2）加入上述离心分散器（6.4）烧杯中分散搅拌至混合均匀，然后转移至聚四氟乙烯罐中密封存储，备用，此步配制待用的混合物称为导电胶。

7.2.2 制浆

钴酸锂（5.1）、导电胶（7.2.1 b))按其质量（40 $\sim$ 60）：（60 $\sim$ 40）计算，补加一定量的NMP，使其固含量为50% $\sim$ 60%，分别用电子天平（6.2）称量。

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

取适量导电胶(7.2.1 b))加入离心分散器(6.4)的搅拌罐中,逐步加入称量的钴酸锂(5.1),加入称量的NMP搅拌至混合均匀。

7.2.3 涂覆

调节锂电池极片小型涂布机(6.5)刮刀厚度至250 μm,涂布速度调至30%指针位置,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。涂布完成后,将极片转移至烘箱(6.6)中进行烘干处理,烘烤温度控制在120℃,烘烤30 min。

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)冲出尺寸为Φ14 mm的正极片,采用电子天平(6.3)、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)冲出直径为Φ14 mm的足够数量的铝箔基片,用电子天平(6.3)、台式数显测厚仪(6.8)分别测量铝箔基片的质量和厚度,并取平均值记为 m_{Al} 、 d_{Al} 。

试验电池中活性物质磷酸铁锂的质量按公式(1)计算:

$$m = (m_c - m_{Al}) \times \omega \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

m ——试验电池中活性物质钴酸锂的质量,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钴酸锂的质量分数。

正极片压实密度 ρ_c 按式(2)计算:

$$\rho_c = \frac{(m_c - m_{Al})}{\pi(\Phi/2)^2 \times (d_c - d_{Al})} \times 10^6 \quad \dots\dots\dots (2)$$

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);

Φ ——正极片直径,单位为毫米(mm)。

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);

采用对辊机(6.9)对7.2.3中烘烤后的极片进行辊压,当正极片压实密度达到设计值(一般为3.4 g/cm³~4.0 g/cm³)时,停止辊压,使用冲片机(6.7)冲出尺寸为Φ14 mm的足够数量的正极片,放入真空烘箱(6.10)中,在90℃条件下烘烤15 h后,采用电子天平(6.3)进行称量,计算正极片中活性物质锰酸锂的质量 m ,并编号记录,转移至惰性气氛(氩气)手套箱(6.11)中存放。

7.3 电池组装

电池组装应在手套箱(6.11)中实施。扣式电池装配顺序自下而上依次为:负极壳、锂片、聚烯烃多孔膜(5.7)、正极片、垫片、弹簧片、正极壳。具体操作可参考下述步骤:

——负极壳(5.9)开口向上,平整的放于水平台面上;

——用绝缘镊子(6.12)夹取金属锂片(5.8)置入负极壳(5.9),与负极壳平面接触并平整的处于负极壳正中;

——用绝缘镊子(6.12)夹取隔膜(5.7),使其完全覆盖金属锂片并居中;

——用注液器(6.13)将200 μL电解液(5.10)注入到负极壳中;

——用绝缘镊子(6.12)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. 12)依次夹取垫片(5. 9)和弹簧支撑片(5. 9)放置于正极片上,并确保垫片(5. 9)、弹簧支撑片(5. 9)与正极片三者对齐居中;
- 用注液器(6. 13)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. 12)夹取正极壳放置于负极壳上;
- 平移到扣式电池封装机(6. 14)上,扣压封装;
- 用无尘纸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(3. 16),温度控制在25℃±1℃,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:参考表1进行参数设置;
- 放电终止电压:参考表1进行参数设置;
- 恒流充放电电流:0. 1C,数值可参考式(3)计算:

$$I_t = m \times C_0 \times \frac{1}{10} C_1 \dots\dots\dots (3)$$

式中:
 I_t ——恒流充放电电流,单位为毫安(mA);
 C_0 ——不同使用工况电压的钴酸锂比容量(见表1),单位为毫安时每克(mA·h/g);
 m ——试验电池中活性物质钴酸锂的质量,单位为克(g);
 C_1 ——1 h倍率,单位为(h⁻¹)。

表1 电池测试充放电参数

参数设置		层状氧化物正极钴酸锂 LiCo _x M _{1-x} O ₂ (x>0. 96)						
使用工况电压(V)	4. 20	4. 35	4. 40	4. 45	4. 50	4. 53	4. 55	4. 60
充电限制电压(V)	4. 25	4. 40	4. 45	4. 50	4. 55	4. 58	4. 60	4. 65
放电终止电压(V)	3. 00	3. 00	3. 00	3. 00	3. 00	3. 00	3. 00	3. 00
C_0 (mA·h/g)	145±2	169±2	181±2	186±2	194±2	199±2	210±2	228±2

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钴酸锂的质量。

8 试验数据处理

8.1 首次放电比容量

钴酸锂的首次放电比容量按式(4)计算:

$$C = \frac{Q_{ID}}{m} \times 100\% \dots\dots\dots (4)$$

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钴酸锂的质量,单位为克(g)。
计算结果保留小数点后一位。

8.2 首次充放电效率

钴酸锂的首次充放电效率按式（5）计算：

$$\eta = \frac{Q_{ID}}{Q_{IC}} \times 100\% \dots\dots\dots (5)$$

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）；
计算结果保留小数点后一位。

9 允许差

9.1 首次放电比容量允许差

0.1 C倍率条件下，同一实验室同一批次电池的首次放电比容量允许差为±1.5 mA·h/g，不同独立实验室间同一批次电池的首次放电比容量允许差为±2.0 mA·h/g。

9.2 首次充放电效率允许差

0.1 C倍率条件下，在确保首次充放电效率不低于90%的前提下，同一实验室同一批次电池首次充放电效率允许差为±1.0%，不同独立实验室间同一批次电池首次充放电效率允许差为±1.5%。

10 试验报告

- 试验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) 本文件没有规定的各种操作；
 - e) 可能影响检测结果的情况；
 - f) 本文件编号。
-