

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

编制说明
(征求意见稿)

2022 年 9 月

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 编制说明（征求意见稿）

一、工作简况

1.1 任务来源

根据国家标准化管理委员会《关于下达 2021 年第三批推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知》（国标委发[2021]28 号）的文件精神，国家标准《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》由全国有色金属标准化技术委员会负责归口，由北京盟固利新材料科技有限公司（原中信国安盟固利电源技术有限公司）、天津国安盟固利新材料科技股份有限公司牵头起草。该项目计划编号为 20214354-T-610，项目计划完成时间为 2023 年 5 月。

1.2 主要参加单位和工作组成员及其工作

本文件起草单位有：天津国安盟固利新材料科技股份有限公司、北京盟固利新材料科技有限公司、北京当升材料科技股份有限公司、广东邦普循环科技有限公司、华友新能源科技(衢州)有限公司、湖南长远锂科股份有限公司、成都巴莫科技有限责任公司、格林美（无锡）能源材料有限公司、天津力神电池股份有限公司、宁德新能源科技有限公司等。

其中天津国安盟固利新材料科技股份有限公司负责样品的收集和分发，分析方法的实验研究，样品测试结果的收集和处理，标准文本、试验报告和编制说明的撰写。北京当升材料科技股份有限公司、广东邦普循环科技有限公司、华友新能源科技(衢州)有限公司、湖南长远锂科股份有限公司为一验单位，负责对试验报告中的试验过程参数进行填写、提供钴酸锂电化学性能测试数据，并对标准文本提出修改意见。成都巴莫科技有限责任公司、格林美（无锡）能源材料有限公司、天津力神电池股份有限公司、宁德新能源科技有限公司为二验单位，负责对试验报告中的试验过程参数进行填写、提供高温电化学性能测试数据。本文件样品收集过程中，北京当升材料科技股份有限公司、广东邦普循环科技有限公司、华友新能源科技(衢州)有限公司、湖南长远锂科股份有限公司负责提供钴酸锂材料样品。本文件起草过程中，广东邦普循环科技有限公司、成都巴莫科技有限责

任公司、天津力神电池股份有限公司、宁德新能源科技有限公司对标准文本提出修改意见。

天津国安盟固利新材料科技股份有限公司，位于天津市宝坻区九园工业园区，成立于 2009 年 11 月，控股股东为中国 500 强企业亨通集团有限公司，控股子公司为北京盟固利新材料科技有限公司。公司是主要从事锂离子二次电池正极材料的研发、生产与销售的高新技术企业，具有年产各类锂离子二次电池正极材料 3.5 万吨的生产能力。公司主要产品包括钴酸锂、锰酸锂和镍钴锰酸锂等正极材料，经过近二十年的研发、生产和销售，已成为国内主要的锂离子电池正极材料企业之一。公司始终坚持技术创新与产品技术升级共同发展，建立了近万平米的现代化研发中心，配备有国内外先进的研发设施。公司拥有一支以硕士、博士为主的高素质研发团队，承担完成了多项国家和省部级重大科技项目，取得了一系列重要的研究成果，先后荣获 2019 年度天津市科技进步二等奖、2021 年度北京市技术发明一等奖和多项省部级科学技术奖。先后被认定为国家高新技术企业、国家企业技术中心、国家级绿色工厂、绿色供应链企业、“专精特新”小巨人企业、天津市企业技术中心、天津市科技领军企业和天津市工程研究中心等，并已通过国际 ISO9001:2008 质量管理体系认证、ISO14001:2004 环境管理体系认证、OHSAS18001 职业健康安全认证、IATF16949: 2016 汽车行业质量管理体系认证和两化融合体系认证。

经过多年的不懈努力，公司已发展成为国内技术优势领先、产品质量过硬、品牌效应明显的综合实力较强的锂电池正极材料供应商，申请专利 200 余项，形成了具有自主知识产权的核心技术体系。参与制定标准 50 余项，并主导完成钴酸锂和镍酸锂国家标准、锰酸锂行业标准等系列标准的制定工作，荣获 2021 年度全国有色标准化技术委员会技术标准优秀奖。

本文件主要起草人有：

各起草人在本文件编制过程中的工作职责见表 1 所示：

表 1 各起草人及其工作职责

起草人姓名	工作职责

1.3 主要工作过程

天津国安盟固利新材料科技股份有限公司在接到本文件制订任务后，立即组织骨干人员成立了标准编制组，制定了该标准的研究内容、技术路线、任务分工和进度安排。主要工作过程经历以下阶段：

1.3.1 立项阶段

2020 年 4 月，天津国安盟固利新材料科技股份有限公司向全国有色金属标准化技术委员会粉末冶金分会(SAC/TC243/SC4)提交国家标准《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》修订项目建议书。

2021 年 10 月 13 日，国家标准化管理委员会印发《关于下达 2021 年第三批推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知》（国标委发[2021]28 号），国家标准《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》修訂立项成功。

2022 年 5 月 7 日，全国有色标准化技术委员会召开网络工作会议，会议对《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》进行了任务落实。

1.3.2 起草阶段

天津国安盟固利新材料科技股份有限公司接到《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》起草编制工作任务后，成立了标准编制工作组，展开了标准讨论稿、编制说明、参与单位验证工作分配及实施工作计划等事项。本文件在起草过程中，工作组成员查阅了大量行业测试方法相关资料，收集了各同行及上下游的钴酸锂首次放电比容量及首次充放电效率的测试方法。工作组中的分析测试工作人员，对上述资料整合汇总后，形成了标准草案和编制说明。

1.3.3 征求意见阶段

2022 年 9 月 X 日，全国有色金属标准化技术委员会组织在 XX 召开本标准的讨论会，

1.3.4 审查阶段

20XX 年 X 月 XX 日~XX 日，全国有色金属标准化技术委员会在。

二、标准编制原则

2.1 符合性

1、本标准按 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写规则》要求编写。

2、本标准的试验方法是根据镍锰酸锂的检测现状和要求，既能满足检测材料电化学性能的要求，又能简洁易行，对电池的前期制作环境要求不高，可操作性强。

3、本标准既能满足镍锰酸锂电池实际生产和使用的要求，又遵从创新发展的原则。

2.2 适用性和先进性

《推动重点消费品更新升级 畅通资源循环利用实施方案（2019-2020）》的通知指出，要牢牢把握新一轮产业变革大趋势，聚焦汽车、家电、消费电子产品领域，进一步巩固产业升级势头，努力增强新产品供给保障能力。而锂离子电池是3C类消费电子产品的核心部分，钴酸锂正极材料又是3C类锂离子电池的重要原料，因此，大力发展钴酸锂材料是实现3C类消费电子产品高质量发展的前提。近年来，国家也发布了关于锂离子电池正极材料研发与生产的鼓励性政策，如《战略性新兴产业分类（2018）》中指出，正极材料镍钴锰酸锂和镍钴铝酸锂等层状材料、尖晶石型锰酸锂材料、磷酸铁锂、镍酸锂、钴酸锂和富锂锰基正极材料都属于鼓励类产品。

国内首个《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》标准 GB/T 23365-2009 于2009年3月发布，2010年1月实施，迄今已有近十年，该标准的实施应用显著的降低了供需双方针对钴酸锂产品的沟通标及贸易成本。

近年来，随着钴酸锂产品迭代和技术升级，钴酸锂产品的使用电压上限由2009年前后的4.20V已逐步提升到4.45V/4.48V，未来预计可以使用到4.50V/4.55V。电压的提升除了导致材料充放电比容量及首次充放电效率的变化之外，还对测评的电池制成及测试条件提出了更严格的要求。

通过本标准的修订，能够让钴酸锂首次放电比容量及首次充放电效率测试方法进一步适应目前的产品发展水平，促进相关测试技术的进步，为国内相关产业提供技术指导，促进锂离子电池正极材料行业的不断健康稳定发展。

三、确定标准主要内容的依据

扣式半电池法已广泛应用于锂离子电池正极材料的电化学性能测试，如 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》、GB/T 39864-2021《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》、GB/T 37201 -2018《镍钴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》。对于首次放电比容量及首次充放电效率性能的测试结果准确、可靠，且方法简单，测试周期短。

3.2 标准主要内容说明

本文件正文部分工分为分为 10 章，其中第 1、2、3、4 章为规范性一般要素，包括范围、规范性引用文件、术语定义和符号，第 5、6、7、8、9、10 章为规范性技术要素。

第 1 章 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。

第 2、3 章分别为规范性引用文件、术语和定义。

第 4 章 试验条件：规定了本文第 7 章 试验步骤 章节的环境条件要求，避免了在试验步骤章节反复阐述各个试验步骤的共性条件要求，使文件的结构更加简洁，逻辑上更为清晰合理。

第 5、6 章 分别为试剂和原料、仪器设备，规定了本文件第 7 章 试验步骤 章节需要用到的各种试剂和原料、仪器设备，所述仪器设备按照其在本文件中出现的先后顺序列出，便于前后对照。章节中只规定和列出了潜在影响实际试验效果的关键必备试剂、原料、设备及其具体参数的要求，对于试验台、口罩、手套等与试验开展相关且必须的共性或公知要求，不在第 5、6 章及第 4 章列出。

第 7 章 试验步骤，规定了本文件中试验的步骤及测试要求，是本文件中核心章节，本章节按照时间顺序和操作流程的方式进行编排，重点关注试验步骤的科学性、规范性、可操作性，对于可能引起重大分歧不宜给出特别具体的参数要求的步骤条款，本章节以给出范围和规定过程要求的方式进行处理。

第 8 章 试验数据处理，给出了首次放电比容量和首次充放电效率的计算方法。

第 9 章 允许差，规定了首次放电比容量允许差和首次充放电效率允许差；

第 10 章 试验报告，规定了报告所包含的必备要求内容，包括样品名称及批次、检测结果、检测日期、本文件没有规定的各种操作、可能影响检测结果的情况及本文件的编号。

3.3 主要试验验证情况

3.3.1 试样的选择

选择 4.40V 钴酸锂、4.45V 钴酸锂、4.48V 钴酸锂、4.50V 钴酸锂、4.53V 钴酸锂代表性样品进行实验验证。

3.3.2 实验电池制备

3.3.2.1 试剂或材料预处理

钴酸锂、导电剂、聚偏二氟乙烯，放入真空烘箱内，在 100℃ 条件下烘烤 15 h，后置入干燥器中冷却至室温。隔膜放入真空烘箱内，在 75℃-95℃ 条件下烘烤 4 h，取出后转移至手套箱中进行存放。用乙醇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，取出结构件放置于真空烘箱内，在 90℃ 条件下烘干 15 h，随后转移至手套箱中进行存放。采用乙醇对铝箔进行擦拭清洁处理。

3.3.2.2 正极片制备

NMP、导电剂、聚偏二氟乙烯 PVDF 按其之间的质量分数分别为 90 : 4 : 6 计算,用电子天平称量。将称量的 NMP 加入到离心分散器下的烧杯中，逐步加入称量的聚偏二氟乙烯，分散搅拌直至完全溶解。将称量的导电剂加入上述离心分散器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。

钴酸锂、导电胶按其质量 (40~60) : (60~40) 计算，补加一定量的 NMP，使其固含量为 50%~60%，分别用电子天平称量。

取适量导电胶加入离心分散器的搅拌罐中，逐步加入称量的钴酸锂，加入称量的 NMP 搅拌至混合均匀。

调节锂电池极片小型涂布机刮刀厚度至 250 μm，涂布速度调至 30% 指针位置，将搅拌混合后的正极浆料均匀涂覆在铝箔的一面上。涂布完成后，将极片转移至烘箱中进行烘干处理，烘烤温度控制在 120℃，烘烤 30 min。

取出烘干并达到可加工要求的极片，使用冲片机冲出尺寸为 Ø14 mm 的正极片和直径为 Ø14 mm 的足够数量的铝箔基片，分别测量正极片的质量、厚度。

采用对辊机对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 $3.4 \text{ g/cm}^3 \sim 4.0 \text{ g/cm}^3$ ）时，停止辊压，使用冲片机冲出尺寸为 $\varnothing 14 \text{ mm}$ 的足够数量的正极片，放入真空烘箱中，在 90°C 条件下烘烤 15 h 后，采用电子天平进行称量，计算正极片中活性物质锰酸锂的质量，并编号记录，转移至惰性气氛（氩气）手套箱中存放。

3.3.2.3 电池组装

电池组装在惰性气体手套箱中实施，装配过程按照负极壳、垫片、锂片、电解液、隔膜、电解液、正极片、垫片、弹片、正极壳的顺序进行组装，最后利用封口机对组装好的电池进行封口。

3.3.3 电池测试

将制作的试验电池放入恒温箱，温度控制在 $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ ，静置 12 h 后，采用锂离子电池电化学性能测试仪测试。

充放电制度如下：

- 充电限制电压：参考表 2 进行参数设置；
- 放电终止电压：参考表 2 进行参数设置；
- 恒流充放电电流：0.1C，数值可参考式（3）计算：

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

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 2 电池测试充放电参数

参数设置		层状氧化物正极钴酸锂 $\text{LiCo}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ ($x > 0.96$)						
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

$C_0(\text{mA} \cdot \text{h/g})$	145 ± 2	169 ± 2	181 ± 2	186 ± 2	194 ± 2	199 ± 2	210 ± 2	228 ± 2
-----------------------------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------

3.3.4 试验验证情况

四、标准中涉及的专利情况

本文件不涉及专利问题。

五、标准预期达到的社会效益等情况

5.1 标准编写的目的和意义

《推动重点消费品更新升级 畅通资源循环利用实施方案（2019-2020）》的通知指出，要牢牢把握新一轮产业变革大趋势，聚焦汽车、家电、消费电子产品领域，进一步巩固产业升级势头，努力增强新产品供给保障能力。而锂离子电池是 3C 类消费电子产品的核心部分，钴酸锂正极材料又是 3C 类锂离子电池的重要原料，因此，大力发展钴酸锂材料是实现 3C 类消费电子产品高质量发展的前提。近年来，国家也发布了关于锂离子电池正极材料研发与生产的鼓励性政策，如《战略性新兴产业分类（2018）》中指出，正极材料镍钴锰酸锂和镍钴铝酸锂等层状材料、尖晶石型锰酸锂材料、磷酸铁锂、镍酸锂、钴酸锂和富锂锰基正极材料都属于鼓励类产品。

国内首个《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》标准 GB/T 23365-2009 于 2009 年 3 月发布，2010 年 1 月实施，迄今已有近十年，该标准的实施应用显著的降低了供需双方针对钴酸锂产品的沟通标及贸易成本。

近年来，随着钴酸锂产品迭代和技术升级，钴酸锂产品的使用电压上限由 2009 年前后的 4.20V 已逐步提升到 4.45V/4.48V，未来预计可以使用到 4.50V/4.55V。电压的提升除了导致材料充放电比容量及首次充放电效率的变化之外，还对测评的电池制成及测试条件提出了更严格的要求。

通过本标准的修订，能够让钴酸锂首次放电比容量及首次充放电效率测试方法进一步适应目前的产品发展水平，促进相关测试技术的进步，为国内相关产业

提供技术指导，促进锂离子电池正极材料行业的不断健康稳定发展。

5.2 标准预期的作用和效益

本文件充分考虑了目前国内锂离子电池钴酸锂正极材料生产、研发、应用和检测的实际技术水平。本文件颁布执行后，将在国内形成对钴酸锂正极材料首次放电比容量及首次充放电效率的统一的分析测试标准，能够加强企业和各研究机构测试之间的可靠性和可比性，助力我国锂离子电池产业的发展，提高国内企业在国际市场发展力和竞争力。

六、采用国际标准和国外先进标准的情况

经查询，本文件与国内外现行标准及制定中的标准无重复交叉情况。

七、与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准协调配套情况

本文件与有关的现行法律、法规和强制性国家标准没有冲突。标准涉及内容全面、条款详细、在编制过程中吸纳了国内相关先进技术，能够与现行产品标准 GB/T 20252-2014《钴酸锂》、GB/T 23366-2009《钴酸锂电化学性能测试 放电平台容量比率及循环寿命测试方法》、GB/T 23367.1-2009《钴酸锂化学分析方法 第1部分：钴量的测定 EDTA 滴定法》、GB/T 23367.2-2009《钴酸锂化学分析方法 第2部分：锂、镍、锰、镁、铝、铁、钠、钙和铜量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》等配套使用，整体达到国内先进水平。

八、重大分歧意见的处理经过和依据

无。

九、标准作为强制性或推荐性标准的建议

建议本文件为推荐性国家标准，供相关组织参考采用。

十、贯彻标准的要求和措施建议

建议向钴酸锂正极材料研发、生产、销售、检测的相关企业和单位积极贯彻

本文件的内容。

十一、废止现行有关标准的建议

无。

十二、其他应予说明的事项

无。

《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》编制组
2022年9月2日