T

国家市场监督管理总局

发布

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

低温性能测试方法

Electrochemical performance test of lithium ion battery cathode materials—

Test method forlow temperature performance

（预审稿）

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：

本文件主要起草人：

锂离子电池正极材料电化学性能测试

低温性能测试方法

1 范围

本文件规定了锂离子电池正极材料低温电化学性能测试方法 。

本文件适用于锂离子电池用钴酸锂、镍钴锰酸锂、磷酸铁锂等正极材料低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 电工术语 基本术语

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 20252 钴酸锂

GB/T 31484 电动汽车用动力蓄电池循环寿命要求及试验方法

GB/T 18287 移动电话用锂离子蓄电池及蓄电池组总规范

3 术语和定义

GB/T 2900.1、GB/T 20252、GB/T 31484和GB/T 18287中界定的以及以下术语和定义适用于本文件。

3.1

充放电 Charge and discharge

以规定的电流充电至限制电压，转恒压充电；静置一段时间，以规定的电流放电至终止电压的过程。

4 符号

下列符号适用于本文件：

——C：电池1 h放电率额定容量；

——1 C：1 h放电倍率对应的电流数值；

——0.5 C：2 h放电倍率对应的电流数值；

——0.2 C：5 h放电倍率对应的电流数值；

——0.1 C：10 h放电倍率对应的电流数值；

——0.05 C：20 h放电倍率对应的电流数值。

——0.02 C：50 h放电倍率对应的电流数值。

5电池低温性能测试方法

5.1 电池试剂和原料

5.1.1 正极材料：钴酸锂、镍钴锰酸锂、磷酸铁锂等的一种或多种。

5.1.2 导电剂：导电石墨、炭黑或碳纳米管，电池级。

5.1.3 正极粘结剂：聚偏二氟乙烯（PVDF），电池级，重均分子量不小于600 000。

5.1.4 正极溶剂：N-甲基吡咯烷酮（NMP），电池级，纯度99.9%，水分含量不大于0.02%。

5.1.5 正极集流体：铝箔，电池级，厚度为6 μm～20 μm。

5.1.6 正极极耳（铝极耳）：带极耳胶。

5.1.7 负极材料：碳纳米微球，碳纳米管等材料，D50为5 μm～25 μm，比表面为0.2 m2/g～2 m2/g，首次放电比容量不小于330 mAh/g，首次充放电效率不小于88%。

5.1.8 负极分散剂：羧甲基纤维素钠（CMC），电池级，主含量不小于99%。

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

5.1.10 负极溶剂：去离子水，电导率不大于10 μs/cm。

5.1.11 负极集流体：铜箔，电池级，厚度为5 μm～15 μm。

5.1.12 负极极耳（镍极耳）：带极耳胶。

5.1.13 隔膜：聚烯烃多孔膜，电池级，孔隙率30%～65%，厚度5 μm～25 μm。

5.1.14 铝塑膜（锂电池专用）：厚度100 μm～160 μm。

5.1.15 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）以及添加剂等组成的低温电解液，H2O不大于20 ppm，HF不大于20 ppm。

5.2 仪器设备

5.2.1 真空烘箱：温控范围室温至250 ℃，真空度不大于-0.1 MPa。

5.2.2 高温烘箱：温控范围为室温至250 ℃。

5.2.3 电子称：显示分度值0.01 g。

5.2.4 真空搅拌机。

5.2.5 涂布机：锂电池专用。

5.2.6 分切机：锂电池专用。

5.2.7 模切机：锂电池专用。

5.2.8 辊压机：锂电池专用。

5.2.9 测厚仪：量程不小于2 mm，精度不低于0.001 mm。

5.2.10 电子天平：显示分度值0.001 g。

5.2.11 超声波焊接机。

5.2.12 卷绕机。

5.2.13 叠片机。

5.2.14 铝塑膜成型机。

5.2.15 平压机。

5.2.16 顶侧封口机。

5.2.17 手套箱：惰性气体氛围，水分含量、氧含量分别不大于0.000 1%。

5.2.18 注液器。

5.2.19 真空静置箱。

5.2.20 真空预封机。

5.2.21 锂离子电池电化学性能测试仪，电压和电流精度不小于量程的0.1%。

5.2.22 热压化成机：锂电池专用。

5.2.23 真空二封机。

5.3 电池制作步骤

5.3.1 原材料处理

正极材料（5.1.1）使用真空烘箱（5.2.1）进行烘烤，导电剂（5.1.2）、正极粘结剂（5.1.3）、负极材料（5.1.7）、负极分散剂（5.1.8）使用高温烘箱（5.2.2）进行烘烤。

5.3.2 正极片的制备

制备过程环境露点应不大于-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%，正极粘结剂（5.1.3）的质量分数为1%～5%。将处理后的正极材料（5.1.1）、导电剂（5.1.2）、正极粘结剂（5.1.3），正极溶剂（5.1.4）使用电子称（5.2.3）称量并使用真空搅拌机（5.2.4）制备成固含量为50%～75%的正极浆料（固含量参考范围见表1），使用涂布机（5.2.5）将正极浆料均匀涂覆到正极集流体（5.1.5）上并烘干。严格控制匀浆和涂覆的工艺过程，极片涂层厚度应均匀一致，将正极片使用分切机（5.2.6）或模切机（5.2.7）裁切后，使用辊压机（5.2.8）进行辊压（压实密度参考范围见表1），使用测厚仪（5.2.9）测试辊压时极片厚度，烘烤后的正极片用天子天平（5.2.10）称重并记录。

5.3.3 负极片的制备

配方中负极材料（5.1.7）的质量分数为95%～97%；导电剂质量分数为0.5%～1%；负极分散剂（5.1.8）质量分数为1.0%～1.5%；负极粘结剂（5.1.9）质量分数为1.5%～2.5%。将负极材料（5.1.7）、导电剂（5.1.2）、负极分散剂（5.1.8）、负极粘结剂（5.1.9）、负极溶剂（5.1.10）混合制备成固含量为40%～60%的负极浆料（固含量参考范围见表1）。使用涂布机（5.2.5）将负极浆料涂覆到负极集流体（5.1.11）上并烘干。严格控制匀浆和涂覆的工艺过程，极片涂层厚度应均匀一致，将负极片使用分切机（5.2.6）或模切机（5.2.7）裁切后，使用辊压机（5.2.8）进行辊压（压实密度参考范围见表1），使用测厚仪（5.2.9）测试辊压时极片厚度，烘烤后的负极片用天子天平（5.2.10）称重并记录。

5.3.4 电池的组装

电池组装环境露点应不大于-20 ℃。卷绕电芯制备方法：正极片（5.3.2）和负极片（5.3.3）分别采用用超声波焊接机（5.2.11）进行极耳焊接，使用卷绕机（5.2.12）将正极片（5.3.2）、负极片（5.3.3）、隔膜（5.1.13）卷绕制成卷绕电芯；叠片电芯制备方法：使用叠片机（5.2.13）将正极片（5.3.2）、隔膜（5.1.13）、负极片（5.3.3）、隔膜（5.1.13）依次按顺序叠片，使用超声波焊接机（5.2.12）对叠片电芯进行正、负极极耳焊接制成叠片电芯。

使用铝塑膜成型机（5.2.14）将铝塑膜（5.1.14）制成铝塑壳，将卷绕电芯或者叠片电芯使用平压机（5.2.15）进行平压，放入铝塑壳后使用顶侧封口机（5.2.16）进行顶边和侧边封口。将电池放入真空烘箱（5.2.1）中烘烤（推荐烘烤制度85 ℃，36 h，每隔4 h置换一次干燥气体），于手套箱（5.2.17）中使用注液器（5.2.18）进行注液并使用真空静置箱（5.2.19）进行静置，使用真空预封机（5.2.20）进行预封。

表1 不同正极材料软包电池制备和测试参数参考范围

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 材料 | 正极压实密度(g/cm3) | 正极固含量(%) | 负极压实密度(g/cm3) | 负极固含量(%) | 常温充电限制电压(V) | 常温放电终止电压(V) | -40℃～-10℃放电终止电压(V) |
| 钴酸锂 | 3.2～4.2 | 65.0～75.0 | 1.4～1.8 | 45.0～55.0 | 4.20 | 2.75 | 2.50 |
| 镍钴锰酸锂（三元） | 3.2～3.7 | 65.0～75.0 | 1.4～1.8 | 45.0～55.0 | 4.20 | 2.75 | 2.50 |
| 磷酸铁锂 | 2.0～2.7 | 50.0～65.0 | 1.4～1.7 | 45.0～55.0 | 3.65 | 2.5 | 1.50 |

5.3.5 电池化成和分容

5.3.5.1 电池的化成

制作好的电池使用夹板夹住，使用锂离子电池电化学性能测试仪（5.2.21）或者热压化成机（5.2.22）进行电池化成，可参考下述流程进行测试：

1. 恒流充电：电流0.05 C，充电时间200 min；
2. 恒流充电：电流0.1 C，充电时间200 min；
3. 恒流充电：电流0.2 C，充电至限制电压（推荐限制电压为3.9 V，磷酸铁锂为3.4 V）；
4. 静置：10 min。

5.3.5.2 电池的分容

使用真空二封机（5.2.23）抽气封口，使用锂离子电池电化学性能测试仪（5.2.21）可参考下述流程进行充放电测试：

1. 恒流充电：恒流充电至限制电压；
2. 恒压充电：终止电流0.05 C；
3. 静置：10 min；
4. 恒流放电：恒流放电至终止电压；
5. 静置：10 min；
6. 工步a）～e）循环4次，恒流电流值依次使用0.2 C、0.5 C、1 C。

注：不同正极材料充电限制电压和放电终止电压见表1。

5.4 电池的测试

5.4.1 取样要求

当采用同一组三个平行样重复进行低温测试时，必须保证电池在下一次测试前已经在常温23 ℃±2 ℃的环境下回温不小于24 h。电池低温测试结果取三个平行样的平均值。

5.4.2 标准充放电制度

电池低温测试所涉及的标准充电制度和标准放电制度可参考下述流程进行：

标准充电制度：先以0.5 C的电流恒流充电至充电限制电压，再以恒压方式充电，在恒压过程中电流降到0.02 C即终止充电。

标准放电制度：以1 C电流恒流放电至放电终止电压。

注：不同正极材料充电限制电压和放电终止电压见表1。

5.4.3 初始容量

将分容后的电池在常温23 ℃±2 ℃的环境下，以标准充放电制度充放电循环5次，取第3、4、5次容量的平均值为初始容量。

5.4.4 -10℃充电容量

 a) 单体电池在23 ℃±2 ℃环境中以标准放电制度放电至放电终止电压；

 b) 在-10 ℃环境中静置2～12 h；

 c) 单体电池在-10 ℃环境下按0.2 C电流恒流充电至充电限制电压，再以恒压方式充电，在恒压过程中电流降到0.02 C即终止充电；

注：不同正极材料充电限制电压和放电终止电压见表1。

记录单体电池在-10 ℃环境下的充电容量。该方法适用于-10 ℃低温下充电容量达初始容量90%以上的低温锂离子电池。

5.4.5 -10℃放电容量

 a) 单体电池在常温23 ℃±2 ℃的环境下按标准充电制度充满电；

 b) 在-10℃环境中静置2～12 h；

c) 单体电池在-10 ℃环境下按0.2 C电流恒流放电至放电终止电压；

注：不同正极材料充电限制电压和放电终止电压见表1。

记录单体电池在-10 ℃环境下的放电容量。该方法适用于-10 ℃低温下放电容量达初始容量85%以上的低温锂离子电池。

5.4.6 -20℃放电容量

 a) 单体电池在常温23 ℃±2 ℃下按标准充电制度充满电；

 b) 在-20℃环境中静置2～12 h；

 c) 单体电池在-20 ℃环境下按0.2 C电流恒流放电至放电终止电压；

注：不同正极材料充电限制电压和放电终止电压见表1。

记录单体电池在-20℃环境下的放电容量。该方法适用于-20 ℃低温下放电容量达初始容量75%以上的低温锂离子电池。

5.4.7 -30℃放电容量

 a) 单体电池在常温23 ℃±2 ℃下按标准充电制度充满电；

 b) 在-30℃环境中静置2～12 h；

 c) 单体电池在-30 ℃环境下按0.2 C电流恒流放电至放电终止电压；

注：不同正极材料充电限制电压和放电终止电压见表1。

记录单体电池在-30 ℃环境下的放电容量。该方法适用于-30 ℃低温下放电容量达初始容量70%以上的低温锂离子电池。

5.4.8 -40℃放电容量

 a) 单体电池在常温23 ℃±2 ℃下按标准充电制度充满电；

 b) 在-40℃环境中静置2～12 h；

 c) 单体电池在-40 ℃环境下按0.2 C电流恒流放电至放电终止电压；

注：不同正极材料充电限制电压和放电终止电压见表1。

记录单体电池在-40 ℃环境下的放电容量。该方法适用于-40 ℃低温下放电容量达初始容量65%以上的低温锂离子电池。

5.4.9 -20℃低温存储性能

 a) 单体电池在常温23 ℃±2 ℃的环境下按标准充电制度充满电；

  b) 静置10 min；

 c) 单体电池在常温23 ℃±2 ℃的环境下按标准放电制度放电；

 d) 静置10 min；

 e) 单体电池在常温23 ℃±2 ℃的环境下按标准充电制度充满电；

 f) 在-20 ℃环境中静置28天；

 g) 单体电池在-20℃环境下按标准放电制度放电；

 h) 在常温23 ℃±2 ℃环境中静置8～24 h,使电池主体温度达到该温度；

 i) 单体电池在23 ℃±2 ℃下环境下标准充电制度充满电；

 j) 静置10 min；

 k) 单体电池在常温23 ℃±2 ℃的环境下按标准放电制度放电；

记录单体电池在-20 ℃环境下的放电容量。该方法适用于-20 ℃低温下单体电池的容量保持率不小于70%，容量恢复率不小于90%的低温锂离子电池。

5.4.10 低温存储电压衰减率

a) 单体电池在常温23 ℃±2 ℃的环境下按标准充电制度充满电，记录低温存储前的电压；

b) 单体电池在-20 ℃环境中存储15天，取出后即刻记录低温存储后的电压。

5.4.11 -20℃低温循环性能

 a) 单体电池在常温23 ℃±2 ℃的环境下按标准充电制度充满电；

 b) 在-20 ℃环境中静置2～12 h；

 c) 单体电池在-20 ℃环境下按标准放电制度放电；

d) 在-20 ℃环境中静置10 min；

e) 在23 ℃±2 ℃环境中静置8～24 h，使电池主体温度达到该温度；

 f) 循环a)～e)直至连续三次放电容量低于初始容量的60%，循环次数为电池寿命。

5.5 电池的数据处理

5.5.1 电池的低温存储电压衰减率

电池的低温存储电压衰减率按式（1）计算：

 $η\_{F}=\frac{U\_{f1}-U\_{f2}}{T\_{f}}$………………………………………………（1）

式中：

$η\_{F}$——低温存储电压衰减率，单位为伏特每天（V/d）；

$U\_{f1}$——低温存储前电压，单位为伏特（V）；

$U\_{f2}$——低温存储后电压，单位为伏特（V）；

$T\_{f}$——低温存储时间，单位为天（d）。

5.5.2 电池的低温存储容量保持率

电池的低温存储容量保持率按式（2）计算：

$η\_{FR1}=\frac{Q\_{f1}}{Q\_{f0}}×100\%$……………………………………………（2）

式中：

$η\_{FR1}$——低温存储容量保持率（%）；

$Q\_{f0}$——低温存储前最后一次常温下放电比容量，单位为毫安时每克（mA·h/g）；

$Q\_{f1}$——低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 电池的低温存储容量恢复率

软包电池的低温存储容量恢复率按式（3）计算：

$η\_{FR2}=\frac{Q\_{f2}}{Q\_{f0}}×100\%$……………………………………………（3）

式中：

η*FR*2——低温存储容量恢复率（%）；

$Q\_{f0}$——低温存储前最后一次常温下放电比容量，单位为毫安时每克（mA·h/g）；

$Q\_{f2}$——低温存储完成，恢复常温23 ℃±2 ℃后的第一次放电比容量，单位为毫安时每克（mA·h/g）。

5.5.4 电池的低温循环寿命

电池的低温循环保持率按式（4）计算：

$η\_{n}=\frac{Q\_{fn}}{Q\_{f1}}×100\%$……………………………………………（4）

式中：

$η\_{n}$——第n次循环放电比容量与第一次循环放电比容量的比值；

$Q\_{f1}$——循环第一次放电比容量，单位为毫安时每克（mA·h/g）；

$Q\_{fn}$——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60%时，循环次数n为测定样品的低温循环寿命。

6 测试允许差

根据对电池低温电化学性能的测试结果的精密度以及重复性和再现性分析，相同实验室电池低温电化学性能测试允许差的参考范围如表2所示：

表2 相同实验室软包电池低温电化学性能测试允许差

|  |  |
| --- | --- |
| 测试项目 | 测试允许差 |
| 低温存储电压衰减率 mV/天 | ±3.00% |
| 低温存储容量保持率 % | ±5.00% |
| 低温循环第30周保持率% | ±5.00% |

不同实验室电池低温电化学性能测试允许差的参考范围如表3所示：

表3 不同实验室软包电池低温电化学性能测试允许差

|  |  |
| --- | --- |
| 测试项目 | 测试允许差 |
| 低温存储电压衰减率 mV/天 | ±5.00% |
| 低温存储容量保持率 % | ±8.00% |
| 低温循环第30周保持率% | ±8.00% |

7 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。