



中华人民共和国国家标准

GB/T XXX—202X

锂镧基稀土氧化物固体电解质粉

Lithium-lanthanum-based rare earth oxide solid electrolyte powder

(草案稿)

××××-××-××发布

××××-××-××实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会

发布

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。

本文件由全国稀土标准化技术委员会(SAC/TC 229)提出并归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

锂镧基稀土氧化物固体电解质粉

1 范围

本文件规定了锂镧基稀土氧化物固体电解质粉的术语和定义、分类和牌号、产品规格和质量要求、试验方法、检验规则、包装、标志、运输、贮存及随行文件。

本标准适用于固态锂电池用的主成分含锂、稀土元素镧的氧化物固体电解质。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是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 2900.41 电工术语.原电池和蓄电池

GB/T 6283 化工产品中水分含量的测定 卡尔·费休法

GB/T 6679 固体化工产品采样通则

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 19077 粒度分布 激光衍射法

GB/T 20170.2 稀土金属及其化合物物理性能测试方法 稀土化合物比表面积的测定

GB/T 30835-2014 锂离子电池用炭复合磷酸铁锂正极材料

GB/T 31057.2 颗粒材料 物理性能测试 第2部分：振实密度的测量

GB/T 33827 锂电池用纳米负极材料中磁性物质含量的测定方法

GB 39176 稀土产品的包装、标志、运输与贮存

GB/T 39486 化学试剂电感耦合等离子体质谱分析方法通则

GB/T 41704 锂离子电池正极材料检测方法磁性异物含量和残余碱含量的测定

ISO 22444.1 稀土 术语 第1部分：矿产品与化合物

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

固体电解质 Solid electrolyte

含有可移动离子且具有离子导电性的物质，在常规大气压下其存在形态为固态。

[来源: GB/T 2900.41, 482-02-09, 有修改]

3.2

锂镧基稀土氧化物固体电解质粉 Lithium-lanthanum-based rare earth oxide solid electrolyte

主成分含有锂、稀土元素镧的氧化物固体电解质，包括但不限于锂镧锆氧（LLZO）和锂镧钛氧（LLTO）。

注：镧非掺杂元素。

3.3

离子电导率（ σ_i ） Ionic conductivity

表示电解质中离子的传输能力，其数值通过公式 1 计算得出：

$$\sigma_i = \frac{L}{R_i S} \quad (\text{公式 1})$$

式 1 中：

σ_i 为固体电解质的离子电导率，单位为西门子每厘米（S/cm）； L 为固体电解质的厚度，单位为厘米（cm）； R_i 为通过电化学阻抗谱（EIS）法测试得到的固体电解质的电阻值，单位为欧姆（ Ω ）； S 为固体电解质的横截面积，单位为平方厘米（cm²）。

注：电阻值 R_i 为体相电阻 R_b 和晶界电阻 R_{gb} 之和。

3.4

电子电导率（ σ_e ） Electronic conductivity

表示电解质中电子的传输能力，其数值通过公式 2 计算得出：

$$\sigma_e = \frac{L}{R_e S} \quad (\text{公式 2})$$

式 2 中：

σ_e 为固体电解质的电子电导率，单位为西门子每厘米（S/cm）； L 为固体电解质的厚度，单位为厘米（cm）； R_e 为通过计时电流法（CA）测试并计算得到的固体电解质的电阻值，单位为欧姆（ Ω ）； S 为固体电解质的横截面积，单位为平方厘米（cm²）。

4 分类和牌号

4.1 分类

产品按化学成分分成 LLZO-M-01/02/03、LLTO-M-01/02/03 两类，每类为三个牌号，其中 LLZO 为立方相石榴石型锂镧锆氧，LLTO 为立方相钙钛矿型锂镧钛氧。

4.2 牌号

LLZO-M-01/02/03、LLTO-M-01/02/03 产品牌号共分为三个层次。其中第一个层次表示锂镧锆氧和锂镧钛氧，分别用其简写“LLZO”和“LLTO”表示；第二层次 M 表示 LLZO 和

LLTO 的金属阳离子掺杂元素 Ga、Ta、Al、Nb 等。若掺杂元素种类 ≥ 2 时，掺杂元素间用“,” 隔开；第三层次表示 LLZO 和 LLTO 粉体中值粒径 (D_{50}) 的级别，用规定的阿拉伯数字表示，01、02 和 03 分别表示该牌号产品 D_{50} 的范围为 $300\pm 50\text{ nm}$ 、 $500\pm 50\text{ nm}$ 和 $1\text{-}10\text{ }\mu\text{m}$ ，各层次之间用“-” 隔开，具体示例见表 1。

表 1 产品牌号示例及其表示的含义

示例	表示的含义
LLZO-Ga, Ta-02	粒径 (D_{50}) 在 $450\text{-}550\text{ nm}$ 范围内掺杂 Ga 和 Ta 元素的锂镧锆氧粉

5 要求

5.1 产品外观

产品外观应为均一的白色或淡黄色粉末，无结块，无肉眼可见杂物。

5.2 技术要求

产品的化学成分、物理性能、电化学性能应符合表 2 规定。如需方有特殊要求，供需双方可另行协商。

表 2 锂镧基稀土氧化物固体电解质粉产品技术参数要求

项目		产品牌号及相应参数范围					
		LLZO-M-01	LLZO-M-02	LLZO-M-03	LLTO-M-01	LLTO-M-02	LLTO-M-03
纯度		$\geq 99\%$					
化学成分 (质量分数)	Zr	10%-25%			/		
	Ti	/			25%-30%		
	La	40%-55%			40%-50%		
	Li	4.5%-8%			1%-3%		
	M	1%-15%			1%-5%		
理化性能	中值粒径 D_{50}	300 ± 50 nm	500 ± 50 nm	1-10 μm	300 ± 50 nm	500 ± 50 nm	1-10 μm
	粒度分布 ($D_{90}-D_{10}$)/ D_{50}	≤ 1.5					
	比表面积 (m^2/g)	> 10	6-10	< 6	> 10	6-10	< 6
	振实密度 (g/cm^3)	0.5-1.1	1.1-1.8	1.0-2.5	0.5-1.1	1.1-1.8	1.0-2.5
	表面残碱 (wt%)	≤ 6					
	水分含量 (wt%)	≤ 0.2					
	磁性异物 含量 (wt%)	$\leq 10^{-5}$					
	晶体结构	与 01-080-0457 标准卡片匹配			与 01-087-0935 标准卡片匹配		
电化学性能 (基于陶瓷)	离子电导率 (S/cm, $25 \pm 1^\circ\text{C}$)	$\geq 3 \times 10^{-4}$	$\geq 5 \times 10^{-4}$	$\geq 6 \times 10^{-4}$	$\geq 1 \times 10^{-4}$	$\geq 3 \times 10^{-4}$	$\geq 5 \times 10^{-4}$
	电子电导率 (S/cm, $25 \pm$	$\leq 5 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$					

	1°C)	
注：M 为金属阳离子掺杂元素 Ga、Ta、Al、Nb 等。		

6 试验方法

6.1 外观

在自然散射光下，通过目视法检测。

6.2 化学成分

测定方法按照 GB/T 39486 的相关规定进行。

6.3 粒度

中值粒径 D_{50} 测定方法按照 GB/T 19077 的相关规定进行。

6.4 比表面积

测定方法按照 GB/T 20170.2 的相关规定进行，吸附常数 $C > 0$ 。

6.5 振实密度

测定方法按照 GB/T 31057.2 的相关规定进行。

6.6 表面残碱

测定方法按照 GB/T 41704 的相关规定进行。

注：残碱主要以氢氧化锂和碳酸锂形式存在，测试后将其量全部以碳酸锂含量表示。

6.7 水分含量

测定方法按照 GB/T 6283 的相关规定进行。

注：加热温度为 150°C ，测试截止条件为样品漂移值小于 $10\text{ }\mu\text{g/min}$ 。

6.8 磁性异物含量

测定方法按照 GB/T 33827 的相关规定进行。

注：磁性异物通常为铁、钴、镍、铬、锌的单质或化合物。

6.9 晶体结构

测定方法按照 GB/T 30835-2014 附录 D 的相关规定进行。

6.10 离子电导率

测定方法按照附录 A 的规定进行。

6.11 电子电导率

测定方法按照附录 B 的规定进行。

7 检验规则

7.1 检查与验收

7.1.1 产品应由供方质量检验部门进行检验，保证产品符合本文件规定，并填写随行文件。

7.1.2 需方应对收到的产品按照本文件的规定进行检验。如检验结果与本文件不符时，应以书面形式向供方提出，由供需双方协商解决。应在自收到产品之日起 2 个月内向供方提出。如需仲裁，应由供需双方在需方共同取样并委托双方认可的单位进行。

7.2 组批

产品应成批检验，每批应由同一化学成分、同一生产工艺、同一牌号、同一生产周期的产品组成，每批产品净重应不小于 200 kg。

7.3 检验项目

每批产品应进行化学成分、理化性能、电化学性能及外观质量的检验，其他项目可由供需双方协商进行。

7.4 取样与制样

7.4.1 化学成分及外观质量的取样件数

按表 3 规定进行。

表 3 产品取样件（袋）数

件（袋）数	1~5	6~50	51~100	>100
取样件（袋）数	件（袋）数的 100%	5	件（袋）数的 10%只进不舍取整数	件（袋）数的平方根，只进不舍取整数

7.4.2 化学成分及外观质量的取样方法

使用由端头开口的打孔取样器，于产品取样件（袋）上下两面各打孔三点以上，孔点均匀分布，进行锂镧基稀土氧化物固体电解质产品取样，混合后用四分法缩分至试样所需数量并进行密封包装保存，每份试样重量不少于 650 g。对于小批量产品（如 100g、500g 或 1kg）的取样，最低取样量为该产品质量的 10%。

7.5 检验结果判定

7.5.1 检验结果的数值按 GB/T 8170 的规定进行修约，并采用修约值比较法判定。

7.5.2 产品的外观质量与本标准规定不符时，直接判该批产品为不合格。

7.5.3 产品的技术指标检验结果如有一项与本标准规定不符时，应重新自两倍量的包装件（袋）中采样进行复验。复验结果若有任一项指标不符合本文件要求，则判定该批产品不合格。因

需方管理不善而造成检验结果不合格时，应由需方负责。

8 标志、包装、运输、贮存及随行文件

8.1 标志

产品外包装应注明：

- a) 产品名称；
- b) 供方名称、地址、邮编、电话；
- c) 注册商标；
- d) 产品牌号；
- e) 批号；
- f) 本文件编号；
- g) 净重、毛重；
- h) 生产或出厂日期以及产品保质期；
- i) 防潮标识。

8.2 包装

产品内包装为塑料袋，每袋净重分别为 1kg、5 kg、20 kg；外包装袋为纸袋、箱或桶，每件净重 20 kg 或 25 kg。如需方有特殊要求，可由供需双方协商决定。

8.3 运输和贮存

运输时严防雨淋受潮；产品应存放在清洁干燥处，存储、转运过程中严防接触空气中的水分和二氧化碳。

8.4 随行文件

每批产品应附有随行文件，其中应包括质量证明书，质量证明书应符合GB 39176的规定。此外还宜包括：

- a) 产品合格证；
- b) 产品质量控制过程中的检验报告及成品检验报告；
- c) 产品使用说明书；
- d) 其他。

附录 A

(规范性)

离子电导率的测定

A.1 范围

本附录规定了锂镧基稀土氧化物固体电解质粉离子电导率的测定方法。

A.2 原理

锂镧基稀土氧化物固体电解质的离子电导率通过交流阻抗法 (EIS) 进行测定。对待测样品施加小幅正弦交流电压微扰信号, 测量不同频率下的电流响应, 将不同频率下测得的响应函数值绘制成曲线, 得到体系的奈奎斯特 (Nyquist) 图。对 Nyquist 图进行等效电路拟合, 得到电阻值 (R_i), 通过公式 1 计算可得离子电导率。

A.3 仪器设备

A.3.1 粉末压片机

A.3.2 高温烧结炉

A.3.3 电化学工作站。

A.3.4 离子溅射仪。

A.3.5 厚度测量仪。

A.3.6 分析天平: 分辨率 0.1 mg。

A.3.7 表面粗糙度仪

A.4 试样制备

A.4.1 将稀土氧化物固体电解质粉体压制成圆形坯体, 在空气气氛下, 使用铂金坩埚, 以 3-5° C/min 的速率升温至 1000-1300°C, 保温 0.5-1 小时, 烧结成致密度不低于 95% 的陶瓷圆片试样。该试样厚度在 0.5 mm-5 mm, 致密度通过样品的体积密度除以理论密度获得, 体积密度的测定按照 GB/T 25995 规定方法进行。

A.4.2 在相对湿度控制到 40%RH 以下的环境中, 使用目数由低到高的砂纸对陶瓷圆片上下表面进行逐级抛光, 直至表面干净、平整、无破损、无明显划痕, 通过表面粗糙度仪测得试样表面粗糙度 R_a 应小于 0.5 μm 。

A.4.3 使用厚度测量仪测量得到陶瓷圆片的厚度 L , 使用卡尺测量得到陶瓷圆片的直径 d , L 和 d 均分别测量三个不同位置取平均值。通过圆面积计算公式得到横截面积 S 。

A.4.4 通过离子溅射仪在抛光后的陶瓷片上下表面溅射金层作为离子阻塞电极。金层应光亮且颜色均匀, 通过万用表确认表面任意两点电子导通。需着重注意陶瓷片的侧面应避免金层溅射, 若不慎溅射到金, 需使用细砂纸轻轻打磨去除。

A.5 分析步骤

A.5.1 在室温 (25 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ 下, 湿度小于 40%RH 的测试环境下, 将陶瓷圆片装配并固定在电化学工作站的测试夹具中。

A.5.2 打开电化学工作站, 导入 EIS 测试程序。

A.5.3 设置扰动电压, 参数取值范围为 5-50 mV, 宜为 10 mV。设置扫描频率范围, 最高频率应不低于 1 MHz, 最低频率应不高于 10 Hz, 宜为 0.1 Hz-10 MHz。设置完毕, 运行 EIS 测试程序, 测试结束后得到 Nyquist 图。

A.6 结果分析

分析 Nyquist 图, 对图谱进行等效电路拟合, 得到电阻 R_i 。图 1 为锂镧基稀土氧化物固体电解质陶瓷的典型 Nyquist 图及等效电路, 其中, 体相电阻 R_b 对应高频区半圆的直径, 通过拟合电路中的“ R_b ”参数获得。晶界电阻 R_{gb} 对应中高频区半圆的直径, 通过拟合电路中的“ R_{gb} ”参数获得。总离子传导电阻 $R_i = R_b + R_{gb}$ 。

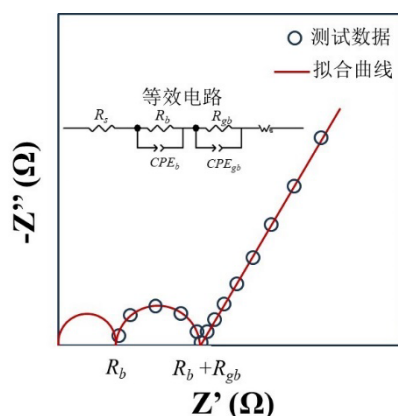


图 1 典型 Nyquist 图及等效电路拟合示意图

(注: 串联电阻 R_s 为导线/接触引线的电阻, 不参与离子传导, 计算时需排除)

通过公式 1 计算陶瓷原片的离子电导率, 取 3 次测试结果的平均值作为最后试样的测试结果, 获得的测试结果应保留到小数点后 2 位有效数字。

附录 B

(规范性)

电子电导率的测定

B.1 范围

本附录规定了锂镧基稀土氧化物固体电解质粉电子电导率的测定方法。

B.2 原理

锂镧基稀土氧化物固体电解质的电子电导率通过计时电流法 (CA) 进行测定。对待测样品施加恒定直流电压, 测量稳态电流, 利用欧姆定律计算电子电导率。该方法的关键在于使用离子阻塞电极阻止离子迁移, 仅允许电子通过, 从而分离电子电导率。对试样施加一个恒定电势作为激励后, 产生的初始电流 I_0 中包含离子传导和电子传导, 随着时间推移, 离子传导贡献衰减至接近零, 剩余的稳态电流主要由电子传导决定。因此, 对最后时刻稳态电流 I_{ss} 进行取值, 便可通过欧姆定律得到对应的电子电导率值。

B.3 仪器设备

B.3.1 粉末压片机

B.3.2 高温烧结炉

B.3.3 电化学工作站。

B.3.4 离子溅射仪。

B.3.5 厚度测量仪。

B.3.6 游标卡尺。

B.3.7 分析天平: 分辨率 0.1 mg。

B.3.8 表面粗糙度仪。

B.4 试样制备

B.4.1 将稀土氧化物固体电解质粉体压制成圆形坯体, 再烧结成致密度不低于 95% 的陶瓷圆片试样。该试样厚度在 0.5 mm-5 mm, 致密度通过样品的体积密度除以理论密度获得, 体积密度的测定按照 GB/T 25995 规定方法进行。

B.4.2 在相对湿度控制到 40%RH 以下的环境中, 使用目数由低到高的砂纸对陶瓷圆片上下表面进行逐级抛光, 直至表面干净、平整、无破损、无明显划痕, 通过表面粗糙度仪测得试样表面粗糙度 R_a 应小于 0.5 μm 。

B.4.3 使用厚度测量仪测量得到陶瓷圆片的厚度 L , 使用游标卡尺测量得到陶瓷圆片的直径 d , L 和 d 均分别测量三个不同位置取平均值。通过圆面积计算公式得到横截面积 S 。

B.4.4 通过离子溅射仪在抛光后的陶瓷片上下表面溅射金层作为离子阻塞电极。金层应光亮

且颜色均匀，通过万用表确认表面任意两点电子导通。需着重注意陶瓷片的侧面应避免金层溅射，若不慎溅射到金，需使用细砂纸轻轻打磨去除。

B.5 分析步骤

B.5.1 在室温（ 25 ± 2 ）℃下，湿度小于 40%RH 的测试环境下，将陶瓷圆片装配并固定在电化学工作站的测试夹具中。

B.5.2 打开电化学工作站，导入 CA 测试程序。

B.5.3 设置控制电势 U 为 1 V，测试时间为 30-120 min（注：测试结束后电流须达到稳态 I_{ss} ）。

设置完毕，运行 CA 程序，测试结束后得到电流-时间曲线。

B.6 结果分析

从电流-时间曲线读取 I_{ss} ，通过公式 3 计算得到 R_e 。

$$R_e = \frac{U}{I_{ss}} \quad (\text{公式 3})$$

式 3 中： R_e 为通过公式 3 计算得到的固体电解质的电阻值，单位为欧姆（ Ω ）； U 为控制电势，单位为伏特（V）； I_{ss} 为稳态电流，单位为安培（A）。

再通过公式 2 计算陶瓷原片的电子电导率，取 3 次测试结果的平均值作为最后试样的测试结果，获得的测试结果应保留到小数点后 2 位有效数字。