



# 中华人民共和国国家标准

GB/T XXXX-202X

## 锂离子电池正极材料检测方法 热稳定性的测定

Test methods of cathode materials for lithium ion battery—Determination of  
thermostability

(草案)

202X-XX-XX 发布

202X-XX-XX 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：北京当升材料科技股份有限公司、天津巴莫科技有限责任公司、湖北万润新能源科技股份有限公司、深圳市德方纳米科技股份有限公司、东风汽车集团有限公司研发总院、中科致良新能源材料（浙江）有限公司、合肥国轩高科动力能源有限公司、格林美（无锡）能源材料有限公司、国联汽车动力电池研究院有限责任公司、梅特勒托利多科技（中国）有限公司、天津国安盟固利新材料科技股份有限公司、常州锂源新能源科技有限公司、湖南长远锂科新能源有限公司、江西赣锋锂业集团股份有限公司、厦门厦钨新能源材料股份有限公司、有研新能源材料（江西）有限公司、巴斯夫杉杉电池材料有限公司等企业。

本文件主要起草人：

# 锂离子电池正极材料检测方法 热稳定性的测定

## 1 范围

本文件规定了锂离子电池正极材料热稳定性的测定方法。

本文件适用于锂离子电池正极材料钴酸锂、镍钴锰酸锂、镍钴铝酸锂、锰酸锂、磷酸铁锂、磷酸锰铁锂、富锂锰基等热稳定性的测定。钠离子电池正极材料的热稳定性测试也可参考本文件。

## 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。

ASTM E 473 有关热分析的术语

ASTM E 968 差示扫描量热热流校准的指南

GB/T 22232 化学物质的热稳定性测定 差示扫描量热法

GB/T 22233-2008 化学品潜在危险性相关标准术语

GB/T 43092-2023 锂离子电池正极材料电化学性能测试 高温性能测试方法

## 3 术语和定义

ASTM E 473、GB/T 22232、GB/T 22233 中界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

### 3.1 热稳定性 thermal stability

不发生物理、化学反应。锂电正极材料的热稳定性为其发生反应时的近似温度、相应焓值的估算。

## 4 原理

当锂电正极材料发生物理转变、化学反应变化表现为热流记录偏离基线。通过测量试样与参比物之间单位时间内能量差(或功率差) 随温度变化来表征材料的热稳定性。

## 5 传统液态锂离子正极材料热稳定性测试

### 5.1 试剂和材料

5.1.1 钴酸锂、镍钴锰酸锂、镍钴铝酸锂、锰酸锂、磷酸铁锂、富锂锰基正极材料。

5.1.2 电解液：由六氟磷酸锂（LiPF<sub>6</sub>）、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）、添加剂组成，水分含量不大于0.002%，氢氟酸含量不大于0.005%。

5.1.3 碳酸二甲酯（DMC）（电池级）。

5.1.4 氮-甲基吡咯烷酮（NMP）（电池级）。

5.1.5 聚偏二氟乙烯（PVDF）（电池级）。

5.1.6 导电炭黑（S<sub>μ</sub> per-P）。

5.1.7 铝箔：厚度为6μm~20μm。

5.1.8 金属锂片：厚度为0.40mm~0.60mm。

5.1.9 锂离子电池隔膜（电池级）：聚烯烃多孔膜，孔隙率30%-65%，厚度5μm-25μm。

5.1.10 CR2025扣式电池及部件：正极壳、负极壳、泡沫镍。

5.1.11 150mL离心管

5.1.12 干燥间：环境露点低于 $-25^{\circ}\text{C}$ ，环境温度 $25^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

## 5.2 仪器和设备

5.2.1 电子天平：精确到 $0.0001\text{g}$ 。

5.2.2 制浆搅拌器。

5.2.3 辊压机（锂电池专用）。

5.2.4 极片冲片机。

5.2.5 惰性气体手套箱：水、氧含量 $< 1\text{ppm}$ 。

5.2.6 扣式电池封口机。

5.2.7 锂离子电池电化学性能测试仪。

5.2.8 小型涂布机。

5.2.9 真空烘箱。

5.2.10 高温烘箱。

5.2.11 电压测试仪表。

5.2.12 斜口钳。

5.2.13 绝缘镊子。

5.2.14 裁片钳。

5.2.15 手套箱，水分 $< 1\text{ppm}$ 、氧含量 $< 1\text{ppm}$ 。

5.2.16 Mettler DSC3+。

5.2.17  $30\mu\text{L}$  镀金高压坩埚。

5.2.18 高压坩埚密封工具

## 5.3 实验步骤

### 5.3.1 扣式电池制作

电池的组装、正极片的制备按照GB/T 43092-2023的规定进行。其中，记录正极涂覆所在铝箔(5.1.7)，的涂覆位置前后各至少6片，总数至少12片正极片铝箔质量的平均值，记为 $m_{\text{Al}}$ ，正极配方记为 $\chi$ 。

### 5.3.2 扣式电池的测试

将制作完成的电池放入恒温测试房间，房间温度控制范围为 $25^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。用锂离子电池电化学性能测试仪(5.2.7)进行充放电测试。推荐对电池进行 $0.2\text{C}$ 充放电2周后以 $0.2\text{C}$ 电流充至限制电压或指定电压后备用。

## 5.4 热分析样品制备

### 5.4.1 电池 SOC 状态确认

用电压测量仪表确定电池的充放电状态。

### 5.4.2 电池拆解及正极片处理

扣式电池和镀金高压坩埚及密封垫放入手套箱进行电池拆解，拆解过程中所有用具全部绝缘处理，防止电池短路。扣式电池拆解后立即用绝缘镊子(5.2.13)夹出电池极片，使用 $20\sim 30\text{mL}$ 碳酸二甲酯(5.1.3)浸泡正极片 $5\sim 10\text{min}$ 后，将正极片转移至 $20\sim 30\text{mL}$ 新鲜的碳酸二甲酯(5.1.3)中，浸泡 $30\text{min}$ 取出晾干，晾干时间为 $10\text{min}$ ，用裁片钳(5.2.14)将极片裁成圆片，裁剪大小以适宜 $30\mu\text{L}$ 镀金高压坩埚(5.2.17)为准，推荐 $\phi 4\text{mm}$ 。将镀金高压坩埚置于十万分之一天平去皮后，将裁剪好的极片正极朝上依次放入坩埚后进行称量，记录其质量为 $m$ ，然后扣除铝箔的质量 $m_{\text{Al}}$ 计算正极材料的质量 $m_{\text{c}}$ ，使用 $5.00\mu\text{L}$ 气相微量进样针

GB/T XXXX—202X

移取一定体积的电解液（5.1.2），其中电解液的添加量V与正极材料的质量成正比，比例系数推荐为0.2-0.6 μ L/mg,记为α，密封后进行测试。

$$m_c=(m-m_{Al})*\chi$$

$$V=\alpha *m_c$$

$m_c$ -----正极材料的质量，单位为g。

$m_{Al}$ -----正极片铝箔的质量，单位为g。

$\chi$ -----正极配方，单位为%。

$\alpha$ -----正极材料质量与电解液添加量的比值。

V-----电解液的添加量，单位为μ L。

## 6 测试步骤

### 6.1 测试准备

按以下步骤操作：

- a) 将装有待测样品的坩埚从手套箱中取出；
- b) 将参比坩埚与样品坩埚放入同步热分析仪的加热腔内，并使之与热传感元件紧密接触。

### 6.2 参数设置

放置参比坩埚和样品坩埚后，应进行测试程序设置，按以下步骤操作：

- 1) 选择坩埚类型；
- 2) 输入 5.4 中测得的待测电极样品质量；
- 3) 根据样品性质及同步热分析仪工作温度区间，设置测量温度区间及升温速率；
- 4) 设置保护气、吹扫气及其流量；
- 5) 设置文件保存路径。

相关参数推荐值如表 1 所示。

表 1 同步热分析仪测试参数设置

项目	参数描述	传统液态参数
温度	设定的起始至终止温度范围	30-350°C
护仪器关键部件气体	高纯氦气（≥99.999%）或高纯氮气（≥99.999%）或高纯氩气（≥99.999%）	N <sub>2</sub>
气体流量	通入测试腔体的气体的流量	30-100 mL/min
升温速率	单位时间内升高的温度	5-10°C/min

### 6.3 热分析测试

按以下步骤操作：

- 1) 点击“开始”，启动测试程序，设备自动记录热重 TG、温差 Δ T（或功率差 dH/ dT）与温度 T 的关系曲线，即 TG 曲线和 DSC 曲线；
- 2) 待温度降到 30°C，打开腔体盖，取出样品坩埚；
- 3) 检查腔内环境，若有反应残留物需及时清理。

### 6.4 数据处理

数据处理过程通过同步热分析仪自带的数据分析软件进行，按以下步骤操作

- 1) 绘制试样的 TG、DSC 随温度或时间变化的曲线，其中 TG 曲线纵坐标用归一化后的质量百分数表示，常用单位为%；DSC 曲线纵坐标用归一化后的热流表示，常用单位为 W/g；

- 2) 按照 GB/T 13464—2008 规定的方法在数据分析软件中分析反应峰的起始温度、峰值温度。
- 3) 起始温度  $T_{ie}$ ，第一个反应峰前缘上斜率最大的一点做切线与外延基线的交点对应的温度；
- 4) 峰值温度  $T_{p-i}$ ，反应峰峰顶对应的温度，出现多个反应峰时，对应着多个峰值温度；

## 8 试验报告

试验报告应包含以下几个方面的内容：

- 试验对象；
  - 本文件编号；
  - 使用的方法；
  - 试验结果；
  - 观察到的异常现象；
  - 试验日期；
  - 其他与本文件规定步骤的差异或本文件中未规定的要求。
-