



中华人民共和国国家标准

GB xxx—XXXX

固体电解质电化学稳定窗口测定 线性扫描伏安法

Test requirements of electrochemical stability window of solid electrolytes
linear sweep voltammetry method

(讨论稿)

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - 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

目 次

前 言	3
1 范围	4
2 规范性引用文件	4
3 术语和定义	4
4 原理	4
5 符号和缩略语	4
6 试验条件	5
6.1 一般条件	5
6.2 测量仪器、仪表准确度	5
7 试验准备	5
7.1 硫化物固体电解质粉体试验准备	5
7.2 卤化物固体电解质粉体试验准备	6
7.3 氧化物固体电解质粉体试验准备	7
7.4 聚合物基电解质膜试验准备	7
7.5 硫化物基电解质膜试验准备	7
7.6 卤化物基电解质膜试验准备	8
8 试验方法	8
8.1 测试试验方法	9
8.2 数据处理	9
8.3 数据重现性	9
8.4 试验报告	10

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。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）提出并归口。

本文件起草单位：XXX

本文件主要起草人：

固体电解质电化学稳定窗口测定 线性扫描伏安法

1 范围

本文件描述了固体电解质电化学稳定窗口测定的测试原理、试验条件、预处理、测试方法及试验报告。

本文件适用于氧化物电解质、硫化物电解质、卤化物电解质、聚合物电解质材料。

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 2900.41 电工术语 原电池和蓄电池

3 术语和定义

GB/T 2900.41中所规定以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

固体电解质 solid-state electrolyte

含有可移动离子并具有离子导电性的固体物质。

3.2

氧化电位 oxidation potential

表示固体电解质粉体或膜材在一定电位下产生电化学反应或失去电子能力的物理量。通常用伏特（V）作为单位。

3.3

还原电位 reduction potential

具示固体电解质粉体或膜材在一定电位下产生电化学反应或得到电子能力的物理量。通常用伏特（V）作为单位。

4 原理

给电极施加一个线性变化的电压值，并实时监测电流的突变。当电流密度超过设定值时，就标志着材料开始发生分解，对应的电位就被认定为材料的氧化（正极）或还原（负极）分解电位，小于分解电位就是其电化学稳定窗口。

5 符号和缩略语

5.1 缩略语

下列缩略语适用于本文件。

LSV: 线性扫描伏安 (linear sweep voltammetry)

FS: 满量程 (full scale)

5.2 符号

下列符号适用于本文件。

J: 电流密度, 单位为微安每平方厘米 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)。

I: 电流, 单位为微安 (μA)

S: 有效反应面积, 单位为平方厘米 (cm^2)

V: 施加有效电压 (V)。

6 试验条件

6.1 一般条件

6.1.1 除另有规定外, 各项试验环境温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, 相对湿度为小于 45%, 大气压力为 $86\text{ kPa} \sim 106\text{ kPa}$ 。

6.1.2 硫化物、卤化物等对环境要求敏感的材料, 应在不与试验环境发生反应的条件下进行测试, 尤其对于长期测试类项目, 宜在水氧含量可控的手套箱 (水含量小于 0.1ppm, 氧含量小于 0.1ppm) 内进行测试。

注: $1\text{ ppm}=1\text{ mL}/\text{m}^3$

6.2 测量仪器、仪表准确度

测量仪器、仪表准确度应不低于以下要求:

- a) 质量测量装置: 天平精度值 0.1 mg ;
- b) 尺寸测量装置: 游标卡尺精度值 0.01 mm , 螺旋测微仪精度值 0.001 mm ;
- c) 施压装置: 最大公称力不小于 50 kN , 精度值 0.2 kN ;
- d) 真空干燥装置: 最大温度不小于 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 精度值 $1\text{ }^{\circ}\text{C}$, 真空度精确至 -0.1 Mpa , 精度值 0.02 Mpa ;
- e) 焙烧装置: 最大温度不小于 $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 精度值 $2\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- f) 电压测量装置: 测量电压范围 $\pm 10\text{ V}$, 精度值 0.1 mV ;
- g) 电流测量装置: $\pm 0.05\% \text{ FS}$;
- h) 时间测量装置: $\pm 0.1\text{ S}$ 。

7 试验准备

样品应由铝塑膜塑封进行常温保存。测试前需要在手套箱环境道中拆封, 根据材料的形态来确定测试装配方法。电解质以粉体或者片材形式的样品分别按照下述试验准备。

7.1 硫化物固体电解质粉体试验准备

7.1.1 固体电解质

固体电解质材料在手套箱气氛下拆封样品，保证样品不受到大气环境的影响。

7.1.2 预处理

7.1.2.1 正式测试开始前，固体电解质需要先进行预处理，以确保测试时的稳定性。步骤如下：

- a) 取适量的硫化物固体电解质粉体，如需烘烤，在 $80^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 烘箱中真空干燥 1h~3h；
- b) 称取 100mg~200mg 硫化物固体电解质粉体置于对称套筒内，采用振动等方式使其分布均匀；
- c) 将模具电池进行组装，使用加压设备对其缓慢施加不小于 200MPa 压强，施加压力时间不少于 30s，使粉末压成片；
- d) 将 c) 步骤的对称模具电池上下两个柱头全拔出，一侧放入一片 $\phi 10\text{mm}$ 阻塞电极（如：不锈钢箔、涂炭铝箔适用于氧化电位扫描使用），另一侧放入锂可逆电极（如：金属锂 $\phi 8\text{mm}$ ，锂铜合金 $\phi 10\text{mm}$ ），同时也将一片 $\phi 10\text{mm}$ 阻塞电极（如：不锈钢箔）置于可逆电极上；
- e) 将对称模具电池再次进行组装，利用压力设备对其缓慢施加不大于 5MPa 压强，压制模具电池不少于 30s，制作成由阻塞电极、固体电解质层、锂可逆电极、阻塞电极组成模具电池待测试；
- f) 测试压强不高于 e) 步骤中成型压强；
- g) 静置时间不小于 1h。

7.1.2.2 如果模具电池出现短路情况，预处理循环可以中止，同时重复上述步骤。

7.2 卤化物固体电解质粉体试验准备

7.2.1 固体电解质

固体电解质材料在手套箱气氛下拆封样品，保证样品不受到大气环境的影响。

7.2.2 预处理

7.2.2.1 正式测试开始前，固体电解质需要先进行预处理，以确保测试时的稳定性。步骤如下：

- a) 取适量的卤化物固体电解质与硫化物固体电解质粉体，如需烘烤，在 $80^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 烘箱中真空干燥 1h~3h；
- b) 称取 100mg~200mg 硫化物电解质粉体置于套筒内，采用振动等方式使其分布均匀；
- c) 将对称模具电池进行组装，使用加压设备对其缓慢施加不小于 200MPa 压强，施加压力时间不少于 30s，使粉末压成片；
- d) 将 c) 步骤的对称模具电池上下两个柱头全拔出，待测卤化物固体电解质粉体（100mg~200mg）置于模具电池套筒内，并将模具电池进行组装，使用加压设备对其缓慢施加不小于 200MPa 压强，压制模具电池不少于 30s，使卤化物片置于硫化物电解质上成型；
- e) 随后将 d) 模具电池的上下两个柱头拔出，将放入一片 $\phi 10\text{mm}$ 阻塞电极（如：不锈钢箔、涂炭铝箔适用于氧化电位扫描使用）放置卤化物固体电解质上方，另一侧硫化物电解质上方放入锂可逆电极（如：金属锂 $\phi 8\text{mm}$ ，，锂铜合金 $\phi 10\text{mm}$ ），同时也将一片 $\phi 10\text{mm}$ 阻塞电极（如：不锈钢箔）置于可逆电极上；
- f) 将对称模具电池再次进行组装，使用加压设备对其缓慢施加不大于 5MPa 压强，压制模具电池不少于 30s，制作成由阻塞电极、固体电解质层（卤化物电解质层与硫化物电解质层）、锂可逆电极、阻塞电极组成模具电池待测试；
- g) 测试压强不高于 f) 步骤中成型压强；

h) 静置时间不少于 1h。

7.2.2.2 如果模具电池出现短路情况，预处理循环可以中止，同时重复上述步骤。

7.3 氧化物固体电解质粉体试验准备

7.3.1 固体电解质

固体电解质材料在手套箱气氛下拆封样品，保证样品不受到大气环境的影响。

7.3.2 预处理

7.3.2.1 正式测试开始前，固体电解质需要先进行预处理，以确保测试时的稳定性。步骤如下：

- 取适量的氧化物电解质粉体，如需烘烤，在 $80^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 烘箱中真空干燥 1h~3h；
- 称取 100mg~200mg 电解质粉体，置于压力模具内，采用振动等方式使其均匀分布，使用加压设备对压力模具缓慢施加不小于 200MPa 压强，保压时间不少于 30s，使粉末压片成型，取出压制好的陶瓷圆片；
- 按照样品烧结温度进行烧结处理，制备成电解质陶瓷片样品；
- 将烧结得到的陶瓷片样品，依次采用 P500、P1500、P3000 砂纸打磨光滑，且 P3000 目砂纸打磨后目测均匀光滑，无不均匀区域，依据 GB/T 6672 和 GB/T 6673 测试并记录厚度、直径，并根据直径计算陶瓷片样品面积；
- 采用离子溅射装置对陶瓷圆片两个表面进行喷金处理，使喷金层均匀且致密，采用万用表欧姆档验证圆片任意两点间导通性，将圆片侧面的喷金层用砂纸小心打磨干净，以防止两侧电子导通；
- 将圆片另一侧使用金属锂进行贴合；
- 完成扣式电池（标准不锈钢垫片/固体电解质/金属锂/标准不锈钢垫片/弹片）的装配后待测。其中扣式电池的封装压力建议为 5MPa。
- 静置时间不少于 1h。

7.3.2.2 如果模具电池出现短路情况，预处理循环可以中止，同时重复上述步骤。

7.4 聚合物基电解质膜试验准备

7.4.1 固体电解质

固体电解质材料在手套箱气氛下拆封样品，保证样品不受到大气环境的影响。

7.4.2 预处理

7.4.2.1 正式测试开始前，固体电解质需要先进行预处理，以确保测试时的稳定性。步骤如下：

- 选取直径不大于 18mm 的以及重量在 50-100mg 膜类样品，并记录样品直径；
- 参照 CR2032 规格型号扣电零部件（上下盖、垫片、弹片）类似规格放入真空烘箱内 $80^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 烘烤，时间不少于 8h，后冷却至室温备用；
- 在手套箱完成扣式电池（标准不锈钢垫片/固体电解质/金属锂/标准不锈钢垫片/弹片）的装配。扣式电池的封装压力宜为 5MPa。
- 静置时间不少于 1h。

7.4.2.2 如果模具电池出现短路情况，预处理循环可以中止，同时重复上述步骤。

7.5 硫化物基电解质膜试验准备

7.5.1 固体电解质膜

固体电解质材料在手套箱气氛下拆封样品，保证样品不受到大气环境的影响。

7.5.2 预处理

7.5.2.1 正式测试开始前，固体电解质膜需要先进行预处理，以确保测试时的稳定性。步骤如下：

- 选取 $\phi 20\text{mm}$ 的电解质膜样品及 $\phi 20\text{mm}$ 的阻塞电极（如：不锈钢箔、涂炭铝箔适用于氧化电位扫描使用）；
- 硫化物固体电解膜置于套筒内，将非对称模具电池进行组装，使用加压设备对其缓慢施加不小于 200MPa 压强，施加压力时间不少于 30s ，使膜压成型；
- 将 b) 步骤的模具电池上下两个柱头全拔出取，一侧放入一片 $\phi 20\text{mm}$ 的阻塞电极，另一侧放入锂可逆电极（如：金属锂 $\phi 8\text{mm}$ ，锂钢合金 $\phi 10\text{mm}$ ），同时也将一片 $\phi 10\text{mm}$ 阻塞电极（如：不锈钢箔）置于可逆电极上；
- 将模具电池再次进行组装，利用压力设备对其缓慢施加不大于 5MPa 压强，压制模具电池不少于 30s ，制作成由阻塞电极、固体电解质层、锂可逆电极、阻塞电极组成模具电池待测试；
- 测试压强不高于 d) 步骤中成型压强；
- 静置时间不少于 1h 。

7.5.2.2 如果模具电池出现短路情况，预处理循环可以中止，同时重复上述步骤。

7.6 卤化物基电解质膜试验准备

7.6.1 固体电解质膜

固体电解质材料在手套箱气氛下拆封样品，保证样品不受到大气环境的影响。

7.6.2 预处理

7.6.2.1 正式测试开始前，固体电解质膜需要先进行预处理，以确保测试时的稳定性。步骤如下：

- 选取 $\phi 20\text{mm}$ 的电解质膜样品及 $\phi 20\text{mm}$ 的阻塞电极（如：不锈钢箔、涂炭铝箔适用于氧化电位扫描使用）；
- 称取 $100\text{mg}\sim 200\text{mg}$ 硫化物电解质粉体置于套筒内，采用振动等方式使其分布均匀；
- 将非对称模具电池进行组装，使用加压设备对其缓慢施加不小于 200MPa 压强，施加压力时间不少于 30s ，使粉末压成片；
- 将 c) 步骤的模具电池上下两个柱头全拔出取，待测卤化物固体电解质膜置于非对称模具电池套筒内，随后在放置卤化物固体电解质上放入阻塞电极，另一侧硫化物电解质上方放入锂可逆电极（如：金属锂 $\phi 8\text{mm}$ ，锂钢合金 $\phi 10\text{mm}$ ），同时也将一片 $\phi 10\text{mm}$ 阻塞电极（如：不锈钢箔）置于可逆电极上；
- 将非对称模具电池再次进行组装，使用加压设备对其缓慢施加不大于 5MPa 压强，压制模具电池不少于 30s ，制作成由阻塞电极、固体电解质层（卤化物电解质膜层与硫化物电解质粉层）、锂可逆电极、阻塞电极组成模具电池待测试；
- 测试压强不高于 e) 步骤中成型压强；
- 静置时间不少于 1h 。

7.6.2.2 如果模具电池出现短路情况，预处理循环可以中止，同时重复上述步骤。

8 试验方法

8.1 测试试验方法

8.1.1 正式测试开始前，以确保电化学工作站正常工作状态。步骤如下：

- a) 打开电化学工作站，将操作软件启动；
- b) 将按照第 7 章节完成预处理的样品或模具电池的引出端子与电化学工作站的夹具相连；
- c) 打开电化学工作站 LSV 模式，设置电位上限 6.0V（对锂电位）或电位上限 5.38V（对锂钢电位），从初始电位以 0.1mV/s（不大于 1mV/s）开始扫描。开始测试采集电位、电流值，测试完毕后拆解电池，测量电极直径并计算其面积，从而使用电流值除以电极有效面积得出电流密度值，并制作电位-电流密度曲线。如果电流密度达到所要求的突变值不小于 $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，就记录下该点的电位，此电压为氧化电位，同时测试数量不少于 3 次；
- d) 打开电化学工作站 LSV 模式，设置电压下限 0V 或电位下限 -0.62V（对锂钢电位），从初始电位以 0.1mV/s（不大于 1mV/s）开始扫描。开始测试采集电位、电流值，测试完毕后拆解电池，测量电极直径并计算其面积，从而使用电流值除以电极有效面积得出电流密度值，并制作电位-电流密度曲线。如果电流密度达到所要求的突变值不小于 $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，就记录下该点的电位，此电压为还原电位，同时测试数量不少于 3 次。

8.2 数据处理

按照公式（1）计算被测样品上电流密度，通常用符号 J 表示。

$$J = \frac{I}{S} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

J ——被测样品上的电流密度，单位为微安每平方厘米（ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ）；

I ——被测样品上的电流，单位为微安（ μA ）；

S ——被测样品有效反应面积，单位为平方厘米（ cm^2 ）；

在重复性条件下进行三次独立样品测试，取三次测定结果的算术平均值作为该试样的氧化（或还原）电位。

按照公式（2）计算被测样品电化学稳定窗口 ΔU 。

$$\Delta U = U_{\text{氧化}} - U_{\text{还原}} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

$U_{\text{氧化}}$ ——被测样品的氧化电位，单位为伏（V）；

$U_{\text{还原}}$ ——被测样品的还原电位，单位为伏（V）。测试结果应保留到小数点后两位数字。

如果只测试氧化电位或还原电位，电化学稳定窗口区间为初始态到氧化电位或还原电位之间进行表示。

8.3 数据重现性

在重复性条件下任意二次独立样品测试结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的30%可满足测试要求。

8.4 试验报告

试验报告应包括下列内容：

- 试样（尺寸、状态描述、送样日期等）；
 - 测试环境（温度、湿度）；
 - 仪器设备（编号、有效期）；
 - 使用的标准（包括发布或出版年号）；
 - 分析结果及其表示；
 - 与基本分析步骤的差异；
 - 测定中观察到的异常现象；
 - 试验日期；
 - 任何偏离本文件中的操作或试验条件。
-