



中华人民共和国国家标准

GB/T 39861—2021

锰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

Electrochemical performance test of lithium manganese oxide—
Test method for discharge plateau capacity ratio and cycle life

2021-03-09 发布

2021-10-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

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：天津国安盟固利新材料科技股份有限公司、广东邦普循环科技有限公司、中信国安盟固利电源技术有限公司、湖南长远锂科股份有限公司、北京当升材料科技股份有限公司、西安赛尔电子材料科技有限公司、湖南杉杉能源科技股份有限公司、广东佳纳能源科技有限公司、清远佳致新材料研究院有限公司、西北有色金属研究院。

本文件主要起草人：凌仕刚、王子禄、李长东、余海军、朱卫泉、周春仙、周耀、陈彦彬、刘亚飞、冯庆、吴怡芳、李旭、陈珍华、张晨、文定强、付海阔、贾波、王玉娇。

锰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

1 范围

本文件规定了锂离子电池正极材料锰酸锂的放电平台容量比率及循环寿命测试方法。

本文件适用于锂离子电池正极材料锰酸锂放电平台容量比率及循环寿命的测试。

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 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

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

固含量 solid content

乳液或涂料在规定条件下烘干后剩余部分占总量的质量分数。

4 试验条件

本文件所规定的各项试验步骤,未做特别说明时,宜在干燥间(环境露点温度 $\leq -20\text{ }^{\circ}\text{C}$)中进行;对无干燥间试验条件情形,各试验步骤应在相对湿度 $\leq 20.0\%$,温度 $20\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的环境条件下进行。

5 试剂或材料

5.1 锰酸锂。

5.2 导电剂:乙炔黑或炭黑, D_{50} 为 $1.0\text{ }\mu\text{m} \sim 3.0\text{ }\mu\text{m}$ 。

5.3 聚偏二氟乙烯:简称PVDF,电池级,分子量 $\geq 5 \times 10^5$,旋转黏度 $\geq 6\ 000\text{ mPa} \cdot \text{s}$,水分 $\leq 0.10\%$ 。

5.4 N-甲基吡咯烷酮:简称NMP,电池级,纯度 $\geq 99.9\%$,水分 $\leq 0.02\%$ 。

5.5 铝箔:厚度为 $12\text{ }\mu\text{m} \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 。

5.6 正极极耳(正极端子):材质为铝,长 $74.0\text{ mm} \pm 1.0\text{ mm}$,宽 $6.0\text{ mm} \pm 0.1\text{ mm}$,厚 $0.1\text{ mm} \pm 0.01\text{ mm}$,带极耳胶。

5.7 乙醇:工业级。

5.8 锂离子电池隔膜:聚烯烃多孔膜,孔隙率 $35.0\% \sim 60.0\%$,透气率 $300\text{ s}/100\text{ mL} \sim 700\text{ s}/100\text{ mL}$,平均孔径 $\leq 1.0\text{ }\mu\text{m}$,幅宽 $60\text{ mm} \pm 1.0\text{ mm}$,厚度 $9.0\text{ }\mu\text{m} \sim 25.0\text{ }\mu\text{m}$ 。

5.9 人造石墨负极: D_{50} 为 $10.0\text{ }\mu\text{m} \sim 22.0\text{ }\mu\text{m}$,首次放电比容量 $\geq 340.0\text{ mA} \cdot \text{h/g}$,首次充放电

效率 $\geq 90.0\%$ 。

5.10 羧甲基纤维素钠:简称 CMC,主含量 $\geq 99.5\%$,分子量 65×10^5 。

5.11 丁苯橡胶乳液:水溶性粘结剂,简称 SBR,锂电池专用,固含量为 $35\% \sim 52\%$,黏度为 $80 \text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 400 \text{ mPa} \cdot \text{s}$,pH 值为 $6.0 \sim 7.0$ 。

5.12 去离子水:二级。

5.13 铜箔:厚度为 $6 \mu\text{m} \sim 12 \mu\text{m}$ 。

5.14 负极极耳(负极端子):材质为镍,长 $74.0 \text{ mm} \pm 1.0 \text{ mm}$,宽 $6.0 \text{ mm} \pm 0.1 \text{ mm}$,厚 $0.10 \text{ mm} \pm 0.01 \text{ mm}$,带有极耳胶。

5.15 高温胶:长 $45.0 \text{ mm} \pm 1.0 \text{ mm}$,宽 $10.0 \text{ mm} \pm 0.5 \text{ mm}$ 。

5.16 铝塑膜:锂电池专用,厚度 $120 \mu\text{m} \sim 160 \mu\text{m}$,铝塑膜表层涂覆铝箔厚度为 $30 \mu\text{m} \sim 40 \mu\text{m}$ 。

5.17 绝缘胶:长 $53.0 \text{ mm} \pm 1.0 \text{ mm}$ 。

5.18 氮气:纯度(体积分数) $\geq 99.9\%$ 。

5.19 锂离子电池用电解液:由六氟磷酸锂(LiPF_6)溶于有机溶剂(碳酸乙烯酯 EC、碳酸二甲酯 DMC、碳酸甲乙酯 EMC 体积比为 $1:1:1$)中形成的浓度为 1 mol/L 的溶液组成,水分 $\leq 0.0015\%$,游离酸(HF) $\leq 0.003\%$,密度 $1.23 \text{ g/cm}^3 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$,色度 $\leq 50 \text{ Hazen}$ 。

6 仪器设备

6.1 电子天平:量程 $3\,000 \text{ g}$,分度值为 0.01 g 。

6.2 电子天平:量程 100 g ,分度值为 0.0001 g 。

6.3 烘箱。

6.4 干燥器。

6.5 砂磨机。

6.6 行星搅拌器。

6.7 涂布机:烘道长 $>2.0 \text{ m}$ 。

6.8 真空烘箱。

6.9 裁片机。

6.10 软毛刷。

6.11 可调式分条机。

6.12 冲片机:模具为边长 10 cm 的正方形或直径 10 cm 的圆形。

6.13 台式数显测厚仪:分辨率 $1 \mu\text{m}$ 。

6.14 对辊机:锂电池专用。

6.15 直尺:不锈钢材质,量程 100 cm ,精确到 0.5 mm 。

6.16 卷绕机。

6.17 电池平压机。

6.18 铝塑膜热封机。

6.19 超声波焊接机。

6.20 惰性气氛(氩气)手套箱:水蒸气、氧气含量(质量分数)均不大于 0.0005% 。

6.21 注液管。

6.22 注液器: 20 mL 。

6.23 恒温箱: $0^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$,控制精度 0.5°C 。

6.24 锂离子电池电化学性能测试仪: $6 \text{ V}/2 \text{ A}$,控制精度 0.1% 。

7 试验步骤

7.1 试剂和材料预处理

7.1.1 锰酸锂(5.1)、导电剂(5.2)、聚偏二氟乙烯(5.3)、人造石墨负极(5.9):放入烘箱(6.3)内,在100℃条件下烘烤15 h,后置入干燥器(6.4)中冷却至室温。

7.1.2 锂离子电池隔膜(5.8):放入真空烘箱(6.8)内,在75℃~95℃条件下烘烤4 h,取出后转移至惰性气氛(氩气)手套箱(6.20)中进行存放。

7.1.3 铝箔(5.5)、铜箔(5.13):用乙醇(5.7)对铝箔、铜箔进行擦拭清洁处理。

7.2 正极片制备

7.2.1 称量

锰酸锂(5.1)、导电剂(5.2)、聚偏二氟乙烯(5.3)按其质量分数比为94:3:3计算,用电子天平(6.1)称量;N-甲基吡咯烷酮 NMP (5.4)的量按固含量45%~55%进行计算,用电子天平(6.1)称量。

7.2.2 制浆

将称量的 NMP (5.4)加入砂磨机(6.5)内的搅拌罐中,逐步加入称量的聚偏二氟乙烯(5.3)进行分散搅拌,直至完全溶解;随后加入称量的导电剂(5.2)进行分散搅拌,分散均匀后,加入称量的锰酸锂(5.1)进行分散搅拌,至分散均匀。

7.2.3 涂覆

采用涂布机(6.7)将搅拌混合后的正极浆料均匀涂覆在铝箔(5.5)两个面上,涂布机(6.7)涂布速率参数设置为800 mm/min,鼓风烘烤温度设置为130℃。控制单面面密度在200 g/m²~230 g/m²范围内,厚度差异≤3 μm 且正反面面密度偏差≤5.0 g/m²。涂布完成后,将初步烘干卷绕的正极片转移至真空烘箱(6.8)中进行二次烘干,烘烤温度控制在110℃~120℃,烘烤12 h,在氮气(5.18)气氛下冷却。

7.2.4 制备

取7.2.3中烘干并达到可加工要求的极片,使用冲片机(6.12)冲出面积为 S_c 的圆形或正方形正极片,使用电子天平(6.2)、台式数显测厚仪(6.13)对冲出的正极片进行质量测量 m_c 及厚度测量 d_c 。

采用冲片机(6.12)冲出面积为 S_c 的铝箔基片,采用电子天平(6.2)、台式数显测厚仪(6.13)对铝箔基片进行质量测量 m_{Al} 及厚度测量 d_{Al} 。

正极片压实密度 ρ_c 按公式(1)计算:

$$\rho_c = \frac{m_c - m_{Al}}{S_c \times (d_c - d_{Al})} \times 10^4 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

ρ_c —— 正极片压实密度,单位为克每立方厘米(g/cm³);

m_c —— 正极片质量,单位为克(g);

m_{Al} —— 铝箔基片质量,单位为克(g);

S_c —— 正极片面积,单位为平方厘米(cm²);

d_c —— 正极片厚度,单位为微米(μm);

d_{Al} —— 铝箔基片厚度,单位为微米(μm)。

采用对辊机(6.14)对7.2.3中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

2.4 g/cm³~3.0 g/cm³)时,停止辊压,采用裁片机(6.9)对辊压后的正极片进行切边修整,并用软毛刷(6.10)拂去正极片表面异常凸起物及边缘毛刺。

采用可调式分条机(6.11)将用软毛刷(6.10)处理过的正极片切至设计宽度 W_c ,用乙醇(5.7)对正极片沿长度方向靠外侧的活性物质进行擦拭去除,露出铝箔,擦拭区域宽度不小于正积极耳宽度,见图 1。

采用直尺(6.15)对正极片正反面活性物质覆盖区域进行长度测量,记录为 L_{c1} 、 L_{c2} ,使用电子天平(6.2)对擦拭处理后的正极片进行称量,并编号记录。

在露箔区,采用超声波焊接机(6.19)将正积极耳(5.6)焊接在正极片 A 面;随后放入真空烘箱(6.8)中。装配前的正极片如图 1 所示。



图 1 正极片各部件几何结构及尺寸示意图

7.3 负极片制备

7.3.1 称量

人造石墨负极(5.9)、导电剂(5.2)、羧甲基纤维素钠(5.10)、丁苯橡胶乳液(5.11)按其质量分数比为 95 : 1.5 : 1.5 : 2.0 计算,用电子天平(6.1)称量;去离子水(5.12)的量按固含量 50.0%~60.0%计算,用电子天平(6.1)称量。

7.3.2 制浆

将称量的去离子水(5.12)加入行星搅拌器(6.6)内的搅拌罐中,逐步加入称量的羧甲基纤维素钠(5.10),分散搅拌 2 h 以上直至均匀;加入称量的导电剂(5.2)进行分散搅拌,至分散均匀;加入称量的人造石墨负极(5.9)进行分散搅拌,最后加入称量的丁苯橡胶乳液(5.11)进行分散搅拌,至分散均匀。

7.3.3 涂覆

按负极片面容量:正极片面容量 ≥ 1.1 设计,计算负极片单面面密度,控制正反面面密度偏差 <5.0 g/cm²。

用涂布机(6.7)将 7.3.2 中搅拌混合后的负极浆料均匀涂覆在铜箔(5.13)正反面,涂布机(6.7)涂布速率参数设置为 800 mm/min,鼓风烘烤温度设置为 90 ℃。

涂布完成后,将初步烘干卷绕的负极片转移至真空烘箱(6.8)中进行二次烘干,烘烤温度控制在 100 ℃~110 ℃,烘烤 12 h,在氮气(5.18)气氛下冷却。

7.3.4 制备

取 7.3.3 中烘干并达到可加工要求的极片,使用冲片机(6.12)冲出面积为 S_a 的圆形或正方形负极

片,使用电子天平(6.2)、台式数显测厚仪(6.13)对冲出的负极片进行质量测量 m_a 及厚度测量 d_a 。

采用冲片机(6.12)冲出面积为 S_a 的铜箔基片,采用电子天平(6.2)、台式数显测厚仪(6.13)对铜箔基片进行质量测量 m_{Cu} 及厚度测量 d_{Cu} 。

负极片压实密度 ρ_a 按公式(2)计算:

$$\rho_a = \frac{m_a - m_{Cu}}{S_a \times (d_a - d_{Cu})} \times 10^4 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- ρ_a —— 负极片压实密度,单位为克每立方厘米(g/cm³);
- m_a —— 负极片质量,单位为克(g);
- m_{Cu} —— 铜箔基片质量,单位为克(g);
- S_a —— 负极片面积,单位为平方厘米(cm²);
- d_a —— 负极片厚度,单位为微米(μm);
- d_{Cu} —— 铜箔基片厚度,单位为微米(μm)。

按 1.45 g/cm³~1.65 g/cm³ 的压实密度设计,计算负极片厚度,采用对辊机(6.14)将 7.3.3 中二次烘烤后的极片辊压至目标厚度。

采用裁片机(6.9)对辊压后的负极片进行切边修整。

采用软毛刷(6.10)拂去负极片表面异常凸起物及边缘毛刺。

采用可调式分条机(6.11)将软毛刷(6.10)处理过的负极片切至设计宽度 W_a ,用乙醇(5.7)对负极片沿长度方向靠外侧活性物质进行擦拭去除,露出铜箔,擦拭区域宽度不小于负极极耳宽度,见图 2。

采用直尺(6.15)对负极片长度方向活性物质覆盖区域进行长度测量,记录为 L_a ,极片长度设计应满足 $L_{c2} < L_{c1} < L_a$,使用电子天平(6.2)对擦拭处理后的负极片进行称量,并编号记录。

在露箔区,采用超声波焊接机(6.19)将负极极耳(5.14)焊接在负极片 C 面上;随后放入真空烘箱(6.8)中。装配前的负极片如图 2 所示。

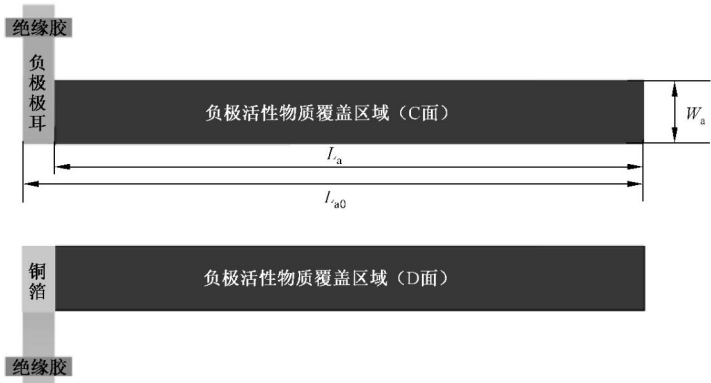


图 2 负极片各部件几何结构及尺寸示意图

7.4 隔膜准备

取 7.1.2 中的隔膜(5.8),按 $W_c < W_a < W_s$ 且 $2.0 \text{ mm} \leq W_s - W_c \leq 4.0 \text{ mm}$, $2L_{a0} < 2L_{c0} < L_s$ 且 $(L_s/2L_{c0}) \leq 1.05$ 的要求,使用可调式分条机(6.11)对隔膜长、宽进行裁剪,长度记为 L_s ,宽度记为 W_s ,待用。其中:

- W_c —— 正极片宽度,单位为毫米(mm);
- W_a —— 负极片宽度,单位为毫米(mm);
- W_s —— 隔膜宽度,单位为毫米(mm);

L_{c0} ——正极片长度,单位为毫米(mm);

L_{a0} ——负极片长度,单位为毫米(mm);

L_s ——隔膜长度,单位为毫米(mm)。

7.5 电池组装

试验电池组装宜按照下述步骤实施:

- 取 7.4 中裁剪后的隔膜,对折并对齐后套在卷绕机(6.16)的卷针上;
- 将 7.3.4 中的负极片置于对折后的两层隔膜之间并居中对齐;
- 取 7.2.4 中的正极片置于上述对折后的隔膜上,使正极片、隔膜、负极片三者居中对齐且正极片活性物质覆盖区完全对准负极片活性物质覆盖区,随后进行卷绕;
- 将卷绕成型的卷芯从卷针上取出,用绝缘胶(5.17)将卷芯的尾部与电池体粘贴在一起;
- 将卷芯平放在电池平压机(6.17)上加压整平;
- 将整平后的卷芯逐一编号记录,置于真空烘箱(6.8)中,烘箱温度设置为 80 °C,抽真空干燥 24 h,烘烤过程中,每间隔 4 h 抽真空补氮气一次;
- 用铝塑膜热封机(6.18)将卷芯封装在铝塑膜(5.16)内,其中一侧留有气囊及注液管(6.21);
- 将塑封后的电池置于烘箱(6.3)中烘烤 10 h,烘箱温度设置为 80 °C,烘烤结束后转移至惰性气氛(氩气)手套箱(6.20)中;在电池的气囊处用注液器(6.22)对准注液管(6.21)注入锂离子电池电解液(5.19),并用绝缘胶(5.17)密封;
- 将注完锂离子电池电解液(5.19)的试验电池(气囊朝上)搁置 24 h~36 h。

7.6 电池化成

取 7.5 中经搁置的试验电池,置于绝缘夹板中,使用适宜的方式进行固定;随后将带有绝缘夹板的试验电池放入恒温箱(6.23)中,恒温箱温度设置为 45 °C±1 °C,保温 2 h~3 h。

采用锂离子电池电化学性能测试仪(6.24)进行充放电,充放电制度如下:

- 充电截止电压:4.20 V;
- 放电终止电压:3.00 V;

第 1 次循环按 0.02 C 充电 4 h、0.05 C 充电 4 h、0.1 C 充电 2 h、0.2 C 充电至截止电压、恒压充电至充电电流小于 0.05 C 的要求进行充电,充电完成后静置 8 h;随后按 0.2 C 放电电流,放电至终止电压。

其中,0.1 C 对应的具体电流数值可参考公式(3)进行计算:

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

式中:

I_t ——充放电电流,单位为毫安(mA);

m ——试验电池中活性物质锰酸锂的质量,单位为克(g);

C ——试验电池中活性物质锰酸锂在半电池中首次放电比容量,单位为毫安时每克(mA·h/g);

C_1 ——1 h 倍率,单位为每小时(h⁻¹)。

第 2 次循环采用 0.2 C/0.2 C 制度进行充放电;循环结束后,从恒温箱取出试验电池,使用铝塑膜热封机(6.18)抽真空二次封口,并剪去多余铝塑膜。

7.7 电池测试

经化成的试验电池,使用锂离子电池电化学性能测试仪(6.24)进行放电平台容量比率及循环寿命测试,充放电制度如下:

- 充电截止电压:4.20 V;

- b) 放电终止电压:3.00 V;
- c) 充放电电流:按 GB/T 18287 中的规定,采用 1C/1C 制度分别在 25℃±1℃、55℃±1℃ 环境温度下进行充放电循环。

7.8 数据记录

记录试验电池中活性物质锰酸锂的质量及循环过程中不同循环次数下的充放电容量。其中,第 1 次循环放电至终止电压时的放电容量记为 Q_1 ,第 n 次循环放电至终止电压时的放电容量记为 Q_n 。

8 试验数据处理

8.1 放电平台容量比率的计算

锰酸锂第 n 次循环的放电平台容量比率按公式(4)计算:

$$P_n = \frac{Q_{n,U}}{Q_n} \times 100\% \dots\dots\dots (4)$$

式中:

- P_n ——第 n 次循环放电平台容量比率;
 - $Q_{n,U}$ ——第 n 次循环放电至测试要求的电压 U (3.60 V)时的放电容量,单位为毫安时(mA·h);
 - Q_n ——第 n 次循环放电至终止电压时的放电容量,单位为毫安时(mA·h)。
- 计算结果保留小数点后一位。

8.2 循环寿命的计算

锰酸锂第 n 次循环放电容量与第 1 次循环放电容量之比,按公式(5)计算:

$$\eta_n = \frac{Q_n}{Q_1} \times 100\% \dots\dots\dots (5)$$

式中:

- η_n ——第 n 次循环放电容量与第 1 次循环放电容量比率;
- Q_n ——第 n 次循环放电容量,单位为毫安时(mA·h);
- Q_1 ——第 1 次循环放电容量,单位为毫安时(mA·h)。

锰酸锂的循环寿命按以下方法确定:当 $\eta_n \geq 80\%$, $\eta_{n+1} < 80\%$ 时的循环次数 n ,即为测试样品的循环寿命。

9 试验报告

试验报告应包括以下内容:

- a) 样品名称及批次;
- b) 试验结果;
- c) 试验日期;
- d) 本文件没有规定的各种操作;
- e) 可能影响试验结果的情况;
- f) 本文件编号。

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
锰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 39861—2021

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址: www.spc.org.cn

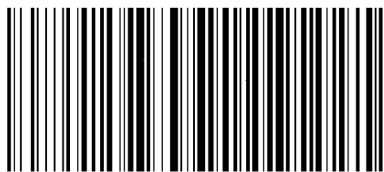
服务热线: 400-168-0010

2021年3月第一版

*

书号: 155066 · 1-66992

版权专有 侵权必究



GB/T 39861—2021



码上扫一扫 正版服务到