



中华人民共和国国家标准

GB/T 39864—2021

锰酸锂电化学性能测试 首次放电 比容量及首次充放电效率测试方法

Electrochemical performance test of lithium manganese oxide—
Test method for the initial specific discharge capacity and the initial efficiency

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、北京当升材料科技股份有限公司、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、广东邦普循环科技有限公司、清远佳致新材料研究院有限公司、广东佳纳能源科技有限公司、湖南杉杉能源科技股份有限公司、西安赛尔电子材料科技有限公司、西北有色金属研究院、国联汽车动力电池研究院有限责任公司。

本文件主要起草人：凌仕刚、王子禄、陈彦彬、刘亚飞、朱卫泉、周春仙、周耀、李长东、夏占国、吴理觉、郑世林、张晨、冯焕村、李旭、冯庆、贾波、吴怡芳、沈雪玲、王玉娇、闫坤。

锰酸锂电化学性能测试 首次放电 比容量及首次充放电效率测试方法

1 范围

本文件规定了锂离子电池正极材料锰酸锂的首次放电比容量及首次充放电效率测试方法。
本文件适用于锂离子电池正极材料锰酸锂首次放电比容量及首次充放电效率的测试。

2 规范性引用文件

本文件没有规范性引用文件。

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

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 $\leq 40.0\%$,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 乙醇:工业级。
- 5.7 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 $\leq 1.0\text{ }\mu\text{m}$,直径为 $16\text{ mm}\sim 20\text{ mm}$,厚度为 $9.0\text{ }\mu\text{m}\sim 25.0\text{ }\mu\text{m}$ 。
- 5.8 金属锂片:直径为 $14.0\text{ mm}\sim 16.0\text{ mm}$,厚度为 $0.40\text{ mm}\sim 0.80\text{ mm}$ 。
- 5.9 CR2032 电池标准结构件:包含负极壳、垫片、弹簧支撑片、正极壳。
- 5.10 锂离子电池用电解液:由电池级六氟磷酸锂(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 $\leq 0.002\%$,游离酸(HF) $\leq 0.005\%$,密度 $(1.23\pm 0.02)\text{ g}/\text{cm}^3$,色度 $\leq 50\text{ Hazen}$ 。

6 仪器设备

- 6.1 干燥间除湿机组:可控环境露点温度 $\leq -20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

- 6.2 电子天平:分度值为 0.000 1 g。
- 6.3 电子天平:分度值为 0.000 01 g。
- 6.4 离心分散器。
- 6.5 锂电池极片小型涂布机。
- 6.6 烘箱。
- 6.7 冲片机:正极冲片模具直径尺寸为 10 mm~14 mm,隔膜冲片模具直径尺寸为 16 mm~20 mm。
- 6.8 台式数显测厚仪:分辨率 1 μm 。
- 6.9 对辊机:扣式锂电池专用。
- 6.10 真空烘箱:真空度 10^{-3} bar。
- 6.11 惰性气氛(氩气)手套箱:水蒸气、氧气含量(质量分数)均不大于 0.000 5%。
- 6.12 绝缘镊子。
- 6.13 注液器:1 mL。
- 6.14 扣式电池封装机。
- 6.15 锂离子电池电化学性能测试仪:5 V/10 mA,精度为 0.1%。
- 6.16 恒温箱:0 $^{\circ}\text{C}$ ~60 $^{\circ}\text{C}$,控温精度 0.5 $^{\circ}\text{C}$ 。
- 6.17 干燥器。

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):放入真空烘箱(6.10)内,在 100 $^{\circ}\text{C}$ 条件下烘烤 15 h,后置于干燥器(6.17)中冷却至室温。
- 7.1.2 锂离子电池隔膜(5.7):放入真空烘箱(6.10)内,在 75 $^{\circ}\text{C}$ ~95 $^{\circ}\text{C}$ 条件下烘烤 4 h,取出后转移至惰性气氛(氩气)手套箱(6.11)中进行存放。
- 7.1.3 CR2032 电池标准结构件(5.9):用乙醇(5.6)对 CR2032 电池标准结构件进行超声清洗,超声 3 次,每次 30 min,操作完毕后,取出结构件(5.9)放置于真空烘箱(6.10)内,在 90 $^{\circ}\text{C}$ 条件下烘干 15 h,随后转移至惰性气氛(氩气)手套箱(6.11)中进行存放。
- 7.1.4 铝箔(5.5):采用乙醇(5.6)对铝箔进行擦拭清洁处理。

7.2 正极片制备

7.2.1 配胶

NMP(5.4)、导电剂(5.2)、聚偏二氟乙烯 PVDF(5.3)按其质量分数比为 90:4:6 计算,用电子天平(6.2)称量。操作步骤如下:

- a) 将称量的 NMP(5.4)加入到离心分散器(6.4)下的烧杯中,逐步加入称量的聚偏二氟乙烯(5.3),分散搅拌直至完全溶解;
- b) 将称量的导电剂(5.2)加入上述离心分散器(6.4)烧杯中分散搅拌至混合均匀,然后转移至聚四氟乙烯罐中密封存储,备用,此步配制待用的混合物称为导电胶。

7.2.2 制浆

锰酸锂(5.1)、导电胶(7.2.1)按其质量分数比为 1:1 计算,补加一定量的 NMP,使固含量为 50%~60%,分别用电子天平(6.2)称量。

注:本文件中固含量为正极活性物质锰酸锂、导电剂、聚偏二氟乙烯质量之和与正极活性物质锰酸锂、导电剂、聚偏

二氟乙烯、溶剂质量之和的比值。

取适量导电胶(7.2.1)加入离心分散器(6.4)的搅拌罐中,逐步加入称量的锰酸锂(5.1)、NMP,搅拌至混合均匀。

7.2.3 涂覆

调节锂电池极片小型涂布机(6.5)刮刀厚度至 250 μm ,涂布速度调至约 30% 指针位置,将 7.2.2 中搅拌混合后的正极浆料均匀涂覆在铝箔(5.5)的一面(亮面)。涂布完成后,将极片转移至烘箱(6.6)中进行烘干处理,烘烤温度控制在 120 $^{\circ}\text{C}$,烘烤 30 min。

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(6.7)冲出直径为 14 mm 的正极片,采用电子天平(6.3)、台式数显测厚仪(6.8)分别测量正极片的质量 m_c 、厚度 d_c 。

采用冲片机(6.7)冲出直径为 14 mm 的足够数量的铝箔基片,用电子天平(6.3)、台式数显测厚仪(6.8)分别测量铝箔基片的质量和厚度,并取平均值记为 m_{Al} 、 d_{Al} 。

正极片压实密度 ρ_c 按公式(1)计算:

$$\rho_c = \frac{m_c - m_{\text{Al}}}{\pi(\varphi/2)^2 \times (d_c - d_{\text{Al}})} \times 10^6 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

ρ_c ——正极片压实密度,单位为克每立方厘米(g/cm^3);

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);

φ ——正极片直径,单位为毫米(mm);

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(6.9)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 2.2 $\text{g}/\text{cm}^3 \sim 2.8 \text{ g}/\text{cm}^3$)时,停止辊压,使用冲片机(6.7)冲出直径为 14 mm 的足够数量的正极片,放入真空烘箱(6.10)中,在 90 $^{\circ}\text{C}$ 条件下烘烤 15 h 后,采用电子天平(6.3)进行称量,计算正极片中活性物质锰酸锂的质量 m ,并编号记录,转移至惰性气氛(氩气)手套箱(6.11)中存放。

7.3 电池组装

电池组装应在惰性气氛(氩气)手套箱(6.11)中实施。扣式电池装配顺序自下而上依次为:负极壳、金属锂片、锂离子电池隔膜、正极片、垫片、弹簧支撑片、正极壳。具体操作可参考下述步骤:

- 负极壳开口向上,平整的放于水平台面上;
- 用绝缘镊子(6.12)夹取金属锂片(5.8)置入负极壳,与负极壳平面接触并平整的处于负极壳正中;
- 用绝缘镊子(6.12)夹取锂离子电池隔膜(5.7),使其完全覆盖金属锂片并居中;
- 用注液器(6.13)将 200 μL 电解液(5.10)注入到负极壳中;
- 用绝缘镊子(6.12)夹取 7.2.4 中制备的正极片放置于锂离子电池隔膜(5.7)正中间位置;
- 用绝缘镊子(6.12)依次夹取垫片和弹簧支撑片放置于正极片上,并确保垫片、弹簧支撑片与正极片三者对齐居中;
- 用注液器(6.13)取 200 μL 电解液(5.10)注入到含有垫片、弹簧支撑片、正极片、隔膜及金属锂片的负极壳中;
- 用绝缘镊子(6.12)夹取正极壳放置于负极壳上;

- 平移到扣式电池封装机(6.14)上,扣压封装;
- 用无尘纸擦拭泄露在扣式电池壳外的电解液;
- 对组装的试验电池逐一编号并做记录。

7.4 电池测试

将制作的试验电池放入恒温箱(6.16),温度控制在 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$,静置 12 h 后,采用锂离子电池电化学性能测试仪(6.15)测试,充放电制度如下:

- 充电限制电压:恒流充电至 4.35 V;
- 放电终止电压:恒流放电至 3.00 V;
- 恒流充放电电流:0.1C,具体数值可参考公式(2)计算:

$$I_t = m \times C_0 \times \frac{1}{10} C_1 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- I_t —— 恒流充放电电流,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_0 —— 锰酸锂理论比容量 148,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})。

7.5 数据记录

试验电池充放电循环一周后,记录充放电容量及对应的试验电池中活性物质锰酸锂的质量,计算锰酸锂的首次放电比容量和首次充放电效率。

8 试验数据处理

8.1 首次放电比容量

锰酸锂的首次放电比容量按公式(3)计算:

$$C = \frac{Q_{\text{ID}}}{m} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

- C —— 首次放电比容量,单位为毫安时每克(mA · h/g);
 - Q_{ID} —— 首次放电容量,单位为毫安时(mA · h);
 - m —— 试验电池中活性物质锰酸锂的质量,单位为克(g)。
- 计算结果保留小数点后一位。

8.2 首次充放电效率

锰酸锂的首次充放电效率按公式(4)计算:

$$\eta = \frac{Q_{\text{ID}}}{Q_{\text{IC}}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

- η —— 首次充放电效率;
 - Q_{ID} —— 首次放电容量,单位为毫安时(mA · h);
 - Q_{IC} —— 首次充电容量,单位为毫安时(mA · h)。
- 计算结果保留小数点后一位。

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 首次放电
比容量及首次充放电效率测试方法
GB/T 39864—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

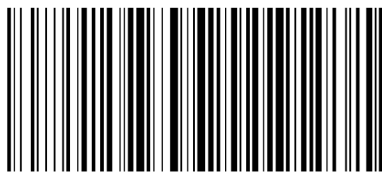
服务热线: 400-168-0010

2021年3月第一版

*

书号: 155066 · 1-67045

版权专有 侵权必究



GB/T 39864—2021



码上扫一扫 正版服务到