



中华人民共和国国家标准

GB/T 44027.2—2024

炭材料测定方法 第2部分：膨胀率的测定

Determination method of carbon material—
Part 2: Determination of expansion ratio

2024-05-28发布

2024-12-01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。

本文件是GB/T 44027《炭材料测定方法》的第2部分。GB/T 44027已经发布了以下部分：

——第1部分：首次放电比容量、首次库伦效率、不同倍率放电容量保持率的测定；

——第2部分：膨胀率的测定。

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，

本文件由中国钢铁工业协会提出。

本文件由全国钢标准化技术委员会(SAC/TC 183)归口。

本文件起草单位：贝特瑞新材料集团股份有限公司、广东邦普循环科技有限公司、山西省检验检测中心、冶金工业信息标准研究院、深圳市贝特瑞新能源技术研究院有限公司、山西中科美锦炭材料有限公司。

本文件主要起草人：张梦、肖瑾林、畅秋菊、张瑞芳、梁裕铿、张楠、李子坤、戴海桃、黄友元、王晓远、孙国华。

引 言

GB/T 44027《炭材料测定方法》描述了炭材料的指定特性或指标的测定方法，旨在为炭材料相关检测提供方法依据。为了保证文件的可用性，将文件编制成若干部分，拟由以下部分构成。

- 第1部分：首次放电比容量、首次库仑效率、不同倍率放电容量保持率的测定。目的是测定炭材料的首次放电比容量、首次库仑效率、不同倍率放电容量保持率。
- 第2部分，膨胀率的测定。目的是测定炭材料涂层的膨胀率。
- 第3部分：毛絮量的测定。目的是测定炭材料中的毛絮量。



炭材料测定方法

第2部分：膨胀率的测定

1 范围

本文件描述了炭材料膨胀率的测定原理、仪器和试剂、测试步骤、结果分析以及试验报告。

本文件适用于锂离子电池用人造石墨、天然石墨、炭复合氧化亚硅、硅炭等电极材料涂层膨胀率的测定。

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 4369—2015 锂

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

膨胀率 expansion ratio

在一定实验条件下，材料厚度的变化率。

注1:膨胀率受极片面密度的影响。

注2:在本文件中，特指由炭材料组装的扣式锂电池，在经过20次的循环充放电处理后，电极片上电极材料涂层厚度的变化率。

3.2

极片压实密度 rolling density of the electrode

锂离子电池用负极材料在使用特定的方法涂覆到箔材上制成极片后，使用辊压机进行辊压，其在极片上的堆积密度。

4 原理

将试样制备成极片，按照规定条件组装在扣式电池或同类型模具电池内，在一定条件下对电池进行充放电，测定充放电循环前后电极片上电极材料涂层的厚度，循环前后的厚度变化值除以循环前的厚度即为炭负极材料的膨胀率。

5 试验条件

温度：23℃±5℃；相对湿度：≤60%。

6 试剂与材料

- 6.1 导电炭黑：灰分含量 $\leq 0.05\%$ ，水分含量 $\leq 0.1\%$ ，比表面积为 $50\text{ m}^2/\text{g} \sim 80\text{ m}^2/\text{g}$ ，中值粒径 D_{50} 为 $30\text{ nm} \sim 60\text{ nm}$ 。
- 6.2 导电石墨：灰分含量 $\leq 0.05\%$ ，水分含量 $\leq 0.1\%$ ，中值粒径 D_{50} 为 $100\text{ nm} \sim 300\text{ nm}$ 。
- 6.3 羧甲基纤维素钠：简称CMC，黏度为 $3000\text{ mPa}\cdot\text{s} \sim 5.000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ （ $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、 1% 固含量溶液），pH为 $6.0 \sim 8.5$ 。
- 6.4 丁苯橡胶：简称SBR，pH为 $5.0 \sim 7.5$ ，中值粒径 D_{50} 为 $150\text{ nm} \sim 220\text{ nm}$ 。
- 6.5 金属锂片或锂带：符合GB/T 4369—2015中Li-3牌号要求，直径为 $16\text{ mm} \sim 19\text{ mm}$ ，厚度为 $0.5\text{ mm} \sim 1.2\text{ mm}$ 。
- 6.6 铜箔：厚度为 $7\text{ mm} \sim 15\text{ mm}$ 。
- 6.7 泡沫镍：直径为 $14\text{ mm} \sim 19\text{ mm}$ ，厚度为 $0.15\text{ mm} \sim 0.25\text{ mm}$ 。
- 6.8 隔膜：聚乙烯-聚丙烯复合膜，直径为 $18\text{ mm} \sim 20\text{ mm}$ 。
- 6.9 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。
- 6.10 扣式电池组件：CR2016或CR2032电池标准结构件，包括负极壳、垫片、弹簧支撑片（CR2016不含本组件）、正极壳。

7 仪器与设备

- 7.1 电池测试仪：电流精度为 $(0.05\%\text{RD}+0.05\%\text{FS})$ ，电压精度为 $(0.05\%\text{RD}+0.05\%\text{FS})$ 。
注：RD表示读数，FS表示量程。
- 7.2 惰性气氛（氢气）手套箱：一个标准大气压，箱体总泄漏率（体积分数） $\leq 5 \times 10^{-4}\text{ h}^{-1}$ 。
- 7.3 真空干燥箱：真空度 $< 100\text{ Pa}$ ，温度控制范围为室温至 $250\text{ }^\circ\text{C}$ ，温度最大波动度 $\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ ，温度指示误差 $\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ ，温度均匀度 $\pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ 。
- 7.4 鼓风干燥箱：温度控制范围为室温至 $120\text{ }^\circ\text{C}$ ，温度最大波动度 $\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ 、温度指示误差 $\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ ，温度均匀度 $\pm 3\text{ }^\circ\text{C}$ 。
- 7.5 电子天平：分度值为 0.0001 g 。
- 7.6 电子天平：分度值为 0.00001 g 。
- 7.7 涂膜涂布器：刮刀高度为 $200\text{ }\mu\text{m} \sim 350\text{ }\mu\text{m}$ 。
- 7.8 辊压机：压力范围为 $3\text{ t/m} \sim 5\text{ t/m}$ 。
- 7.9 海绵抛光棒。
- 7.10 冲片机。
- 7.11 扣式电池封口机。
- 7.12 行星式搅拌机。

8 测试步骤

8.1 极片制备

8.1.1 制备条件

极片制备应在温度 $25\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ ，相对湿度 $\leq 50\%$ 的环境条件下进行。

8.1.2 称量

根据负极材料的不同种类选择不同的试剂和原料配比进行称量：

- a) 天然石墨：试样、羧甲基纤维素钠、丁苯橡胶(折算成固含量)按其质量分数比为96.5:1.5:2计算，分别用电子天平称量；
- b) 人造石墨：试样、导电炭黑、羧甲基纤维素钠、丁苯橡胶(折算成固含量)按其质量分数比为95:1.5:1.5:2计算，分别用电子天平称量；
- c) 硅炭：试样、导电炭黑、丙烯腈多元共聚物(折算成固含量)按其质量分数比为91:13:16计算，分别用电子天平称量；
- d) 炭复合氧化亚硅：试样、导电剂(导电炭黑和导电石墨混合物)、丙烯腈多元共聚物(折算成固含量)按其质量分数比为75:15:10计算，分别用电子天平(7.5)称量。

8.1.3 制浆

将称量的试剂和材料加入行星式搅拌机下的烧杯中进行混合搅拌，直至混合物浆料呈膏状，膏状浆料固含量应在40%~45%，且分散均匀。

8.1.4 涂覆

将6.1.3中分散均匀的浆料使用涂膜涂布机均匀涂覆在铜箔上，直至表面光滑，水平置于玻璃平板上，并整体移入鼓风干燥箱中，在95℃~105℃干燥至少2 h，获得单面面密度为60 g/m²~100 g/m²的待加工极片。

8.1.5 辊压

取8.1.4中的待加工极片，切除首、尾两端2 cm~3 cm长的极片，剩余极片剪取约2 cm长的极片，调节对辊机的对辊间隙，辊压极片。用干净的纸(如：称量纸)包住辊压好的极片，使用孔径10 mm的冲孔机冲出圆片，测量圆片的质量 m 和厚度 H ，计算出电极片上涂层的压实密度。调节对辊机的对辊间隙，再取剩余的极片进行辊压，如此反复直到得到所需厚度的极片后再次使用冲孔机冲出圆片，选择4片~6片质量接近的圆片，记录圆片的质量 m 和厚度 H 。

注：压实密度的控制对照表及计算方法参见附录A。

8.1.6 干燥

将小圆片用铜箔包住，放入真空干燥箱中，使用重物压住，调节真空干燥箱温度为80℃，真空度为0.1 MPa，干燥8 h，获得加工好的极片，测量极片厚度 H 。截取一片铜箔，冲取直径与加工好的极片直径相同的圆片，测量铜箔厚度 H_0 。

8.2 扣式电池组装

8.2.1 扣式电池组装环境：温度25℃±2℃，水分含量≤1 mg/m²，氧气含量≤10 mg/m²。

8.2.2 扣式电池的组装应在惰性气氛(氩气)手套箱中进行，装配顺序自下而上依次为：正极壳、极片、隔膜、金属锂片、泡沫镍、垫片、弹簧支撑片、负极壳。具体操作可参考下述步骤：

- 极壳开口向上，平整地放于水平台面上，不应使粉尘污染电池壳；
- 用滴管在正极壳上滴加适量电解液，用镊子放入极片，使电解液将极片吸住，并平整地处于正极壳正中；
- 用镊子放置隔膜使其完全覆盖极片并居中；
- 在隔膜上正中滴加电解液，用镊子夹起金属锂片，使用海绵抛光棒打磨至表面光滑无毛刺，放

- 入打磨好后的金属锂片，轻压使金属锂片被电解液吸住，并调金属锂片至隔膜正中间位置；
- 用镊子将泡沫镍居中放置；
- 用镊子放置垫片和弹簧支撑片，并确保垫片、弹簧支撑片、泡沫镍、金属锂片对齐居中；
- 用滴管将电解液注入正极壳中，电解液添加总量为30 pL. ~80pL；
- 平移到扣式电池封口机上，扣压封装。

8.3 电化学循环测试

在电池测试仪上按特定的测试程序进行循环测试，测试制度如下：

- 静置2 h；
- 0.1 C恒流放电至0.01 V, 然后0.01 V 恒压放电至电流小于0.01 C；
- 静置15 min；
- 0.1 C充电至1.5 V；
- 静置15 min；
- 0.5C 恒流放电至0.01 V, 然后0.01 V 恒压放电至电流小于0.01 C；
- 静置15 min；
- 0.5 C充电至1.5 V；
- 以第6到第8步为循环步骤，循环18次；
- 静置15 min；
- 0.5C 恒流放电至0.01 V, 然后0.01 V 恒压放电至电流小于0.01C.

8.4 循环后极片厚度测量

测试完成后的扣式电池转移至手套箱，拆解电池取出极片，用万分尺测试电极片上四个点的位置（如图1中红色圆点所示）的厚度，剔除一个厚度测试离群值，然后再取平均值为极片厚度H



图 1 电极片厚度测量位置示意图

9 结果计算与数据处理

膨胀率按式(1)、式(2)、式(3)计算：

$D_1 = H - H_c$ (1)

$D_2 = H - H_c$ (2)

$R_a = \frac{D_2 - D_1}{D_1} \times 100\%$ (3)

式中：

- D_1 ——真空干燥后极片上电极材料涂层的厚度，单位为微米(pm)；
- D_2 ——循环后极片上电极材料涂层的厚度，单位为微米(pm)；
- R_a ——膨胀率。

10 试验报告

试验报告应至少包括以下内容：

- a) 样品名称、生产批号、测试日期、时间、地点、试验使用仪器型号和操作人员等；
- b) 分析结果及表示方法；
- c) 任何不包括在本文件中的操作或是自由选择的试验条件。

附录 A
(资料性)

压实密度控制对照表及计算公式

A.1 极片的压实密度以真空干燥后的厚度为准进行计算，压实密度控制对照表见表A.1。

表A.1 压实密度控制对照表

电极片质量m mg	极片辊压后厚度H. μm	极片称量时厚度H μm	极片干燥后厚度H μm	极片上电极材料涂层的压实密度 g/cm ³
11.84≤m<11.92	H<46.5	48.0≤H,<48.5	48.5≤H.<49.5	1.53<p<1.59
11.92≤m≤12.00	46.5≤H≤47.0	48.5≤H≤49.0	49.0≤H。≤50.5	1.51≤p≤1.57

A.2 极片上电极材料涂层的压实密度按式(A.1) 计算：

$$p = \frac{m_{\text{总}} - m_{\text{铜箔}}}{S \cdot (H_{\text{总}} - H_{\text{铜箔}})} \times 1\,000 \dots\dots\dots(A.1)$$

式中：

- p—— 极片上电极材料涂层的压实密度，单位为克每立方厘米(g/cm²)；
- m—— 电极片质量，单位为毫克(mg)；
- mc—— 铜箔质量，单位为毫克(mg)；
- S.—— 电极片面积，单位为平方毫米(mm²)；
- H—— 极片干燥后的厚度，单位为微米(μm)；
- Ho—— 铜箔的厚度，单位为微米(μm)。