

中华人民共和国国家标准

GB/T 44027.1—2024

炭材料测定方法 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

Determination method of carbon material—Part 1: Determination of first
discharge specific capacity, first columbic efficiency, discharge capacity
retention rate at different rates

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1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、首次库仑效率、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。

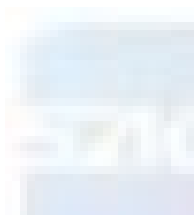
本文件起草单位：贝特瑞新材料集团股份有限公司、广东邦普循环科技有限公司、山西省检验检测中心、国科炭美新材料(湖州)有限公司、河南易成瀚博能源科技有限公司、河南易成新能源股份有限公司、华阳新材料科技集团有限公司、深圳市贝特瑞新能源技术研究院有限公司、冶金工业信息标准研究院。

本文件主要起草人：李子坤、刘雨桐、程建山、张瑞芳、万思成、陈成猛、曹德戥、王安乐、张楠、王晓远、唐建忠、杨俊杰、龚文照、杨光杰、何泽涵、王玉辉、黄友元、崔强、王瑞丹。

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

1 范围

本文件描述了使用扣式半电池测定锂离子电池用炭负极材料首次放电比容量、首次库仑效率、不同倍率放电容量保持率的试剂与材料、仪器与设备、试验步骤结果计算与数据处理和试验报告。

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、硅炭等炭负极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 锂
- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 试剂与材料

- 4.1 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 $30\text{ nm} \sim 60\text{ nm}$ 。
- 4.2 导电石墨：灰分含量 $\leq 0.05\%$ ，小分含量 $\leq 0.1\%$ ，中值粒径 D_{50} 为 $100\text{ nm} \sim 300\text{ nm}$ 。
- 4.3 丙烯腈多元共聚物：黏度 $>7300\text{ mPa}\cdot\text{s}$ (25°C 、 1% 固含量溶液)，中值粒径 $D_{30} \leq 1\text{ }\mu\text{m}$ 。
- 4.4 羧甲基纤维素钠(CMC)，黏度为 $3000\text{ mPa}\cdot\text{s} \sim 5000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ (25°C 、 1% 固含量溶液)，pH 为 $6.0 \sim 8.5$ 。
- 4.5 丁苯橡胶(SBR)，pH 为 $5.0 \sim 7.5$ ，中值粒径 D_{50} 为 $150\text{ nm} \sim 220\text{ nm}$ 。
- 4.6 金属锂片或锂带，符合GB/T 4369中 Li-3 牌号要求，直径为 $16\text{ mm} \sim 9\text{ mm}$ ，厚度为 $0.5\text{ mm} \sim 1.2\text{ mm}$ 。
- 4.7 铜箔：厚度为 $7\text{ mm} \sim 15\text{ mm}$ 。
- 4.8 泡沫镍：直径为 $14\text{ mm} \sim 19\text{ mm}$ ，厚度为 $0.15\text{ mm} \sim 0.25\text{ mm}$ 。
- 4.9 隔膜：聚乙烯-聚丙烯复合膜，直径为 $18\text{ mm} \sim 20\text{ mm}$ 。
- 4.10 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。

4.11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。

5 仪器与设备

5.1 电池测试仪：电流精度为(0.05% RD+0.05%FS)，电压精度为(0.05% RD+0.05%FS)。

注: RD表示读数, FS表示量程。

5.2 惰性气氛(氩气)手套箱: 一个标准大气压, 箱体总泄漏率(体积分数) $\leq 5 \times 10^{-4} \text{h}^{-1}$ 。

5.3 真空干燥箱：真空度 $<100\text{ Pa}$ ，温度控制范围为室温至 250°C ，温度最大波动度 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ ，温度指示误差 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ ，温度均匀度 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 。

5.4 鼓风干燥箱：温度控制范围为室温至120℃，温度最大波动度 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 、温度指示误差 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ ，温度均匀度 $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 。

5.5 电子天平：分度值为0.0001 g。

5.6 电子天平：分度值为0.00001 g。

5.7 涂膜涂布器: 刮刀高度为200 μm ~350 μm 。

5.8 辊压机: 压力范围为3 t/m~5 t/m。

5.9 海绵抛光棒。

5.10 冲片机。

5. 11扣式电池封口机。

5.12 行星式搅拌机。

6 试验步骤

6.1 极片制备

6.1.1 制备条件

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

6.1.2 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，分别用电了天平(5.5)称量；





95:1.5:1.5:2计算, 分别用电子天平(5.5)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91:3:6计算，分别用电子天平(5.5)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(5.5)称量。

6.1.3 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(质量分数)应在40%~45%,且分散均匀。

6.1.4 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。

6.1.5 辊压

取6.1.4中的待加工极片并裁去片头3 cm 和片尾2 cm。调节辊压机对辊间隙，将极片进行辊压，当极片压实密度达到设计值(石墨类负极材料为1.45 g/cm³~1.65 g/cm³,硅炭为1.4 g/cm³~1.52 g/cm³,炭复合氧化亚硅为1.3 g/cm³~1.5 g/cm³)时，停止辊压。

6.1.6 制备

取6.1.5中达到压实密度设计值的极片，使用冲片机冲出直径为6mm~16 mm 的足够数量的极片，用电子天平准确称重后，其质量记为m₀。使用称量纸、铝箔包好后移入真空干燥箱中，抽真空在110℃~130℃干燥6h~12 h,随后装入零件盒，并转移至惰性气氛(氩气)手套箱中存放，获得加工好的极片。

截取一片铜箔，冲取10个直径与加工好的极片直径相同的圆片，用电子天平(5.6)准确称重后计算其质量平均值，记为m_c。

扣式电池中活性物质的质量按式(1)计算：

$$m=(m_0-m_{ca})\times w \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- m ——扣式电池中活性物质的质量，单位为克(g)；
- m₀ ——极片质量，单位为克(g)；
- m_{ca} ——极片质量，单位为克(g)；
- w ——称量配方中活性物质的质量分数；

6.2 扣式电池组装

6.2.1 扣式电池组装环境：温度25℃±2℃, 水分含量≤1 mg/m³, 氧气含量≤10 mg/m³

6.2.2 扣式电池的组装应在惰性气氛(氩气)手套箱中进行，装配顺序自下而上以此为：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：

- 一极壳开口向上，平整地放于水平台面上，不应使粉尘污染电池壳；
- 月滴管在正极壳上滴加适量电解液，用镊子放入极片，使电解液将板片吸住，并平整地处于正极壳正中；
- 月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；
- 月镊子将泡沫镍居中放置；
- 月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；
- 月滴管将电解液注入正极壳中，电解液添加总量为30 L~80 μL；
- 平移到扣式电池封口机上，扣压封装；
- 对组装的试验电池逐一编号并做记录。

6.3 扣式电池测试

6.3.1 组装的扣式电池应在25℃±2℃下，采用电池测试仪进行测试；

6.3.2 测定首次放电比容量和首次库仑效率时,充放电倍率为0.1C,电压范围为0.001 V~1.5 V。充放电制度如下:

- 静置2 h;
- 0.1C 恒流放电至0.005 V,0.09 C恒流放电至0.001 V,0.08C 恒流放电至0.001 V,0.07 C恒流放电至0.001 V,0.06 C恒流放电至0.001 V,0.05 C恒流放电至0.001 V,0.04C 恒流放电至0.001 V,0.03C 恒流放电至0.001 V,0.02 C恒流放电至0.001 V;
- 静置15 min;
- 0.1C充电至1.5 V;
- 静置15 min。

6.3.3 测定不同倍率放电容量保持率时,首周充放电倍率为0.1 C,电压范围为0.01 V~1.5V; 第二周充放电倍率为0.2 C,电压范围为0.01 V~1.5 V。第三周放电倍率为0.2 C,充电倍率为2C,电压范围为0.01 V~1.5 V。第四同充放电倍率为0.2 C,电压范围为0.01 V~1.5 V。第五周放电倍率为1C,充电倍率为0.2 C,电压范围为0.01 V~1.5 V。第六周放电倍率为2 C,充电倍率为0.2 C,电压范围为0.01 V~1.5V。充放电制度如下:

- 静置2 h;
- 0.1C 恒流放电至0.01 V,恒压放电至电流小于0.01 C;
- 静置15 min;
- 0.1C 恒流充电至1.5 V;
- 静置15 min;
- 0.2C 恒流放电至0.01 V,恒压放电至电流小于0.01 C;
- 静置15 min;
- 0.2C 恒流充电至1.5 V;
- 静置15 min;
- 0.2C 恒流放电至0.01 V,恒压放电至电流小于0.01 C;
- 静置15 min;
- 0.2 C恒流充电至1.5 V;
- 静置15 min;
- 0.2C 恒流放电至0.01 V,恒压放电至电流小于0.01 C;
- 静置15 min;
- 0.2 C恒流充电至1.5 V;
- 静置15 min;
- 1 C恒流放电至0.01 V,恒压放电至电流小于0.01 C;
- 静置15 min;
- 0.2C 恒流充电至1.5 V;
- 静置15 min;
- 2 C恒流放电至0.01 V。

7 结果计算与数据处理

7.1 首次放电比容量

首次放电比容量按式(2)计算:

$$C_{1(\text{dis})} = \frac{Q_{1(\text{dis})}}{m} \dots\dots\dots (2)$$

式中：
C(di——以0.1 C 倍率电流充放电时首次放电比容量，单位为毫安时每克(mAh/g);
Qids——以0.1 C 倍率电流充放电时首次放且容量，单位为毫安时(mAi).
m ——扣式电池中活性物质的质量，单位为克(g)。
计算结果按GB/T 8170的规定修约至小数点后两位数字。

7.2 首次库仑效率

首次库仑效率按式(3)计算：

$$CE_1 = \frac{C_{1(\text{cha})}}{C_{1(\text{dis})}} \dots\dots\dots (3)$$

式中：
CE₁ —— 首次库仑效率，用百分数表示(%)；
C1(cha)——以0.1C 倍率电流充放电时首次充电比容量，单位为毫安时每克 (mAh/g)；
C1(di)——以0.1C 倍率电流充放电时首次放电比容量，单位为毫安时每克(mAl/g)
计算结果按GB/T 8170的规定修约至小数点后两位数字。

7.3 放电容量保持率

放电容量保持率按式(4)、式(5)计算：

$$C_{2(\text{dis})} = \frac{Q_{2(\text{dis})}}{m} \dots\dots\dots (4)$$

$$R = \frac{C_{2(\text{dis})}}{C_{1(\text{dis})}} \dots\dots\dots (5)$$

式中：
C2(dis)——以 2C 倍率电流充放电时首次充电比容量，单位为毫安时每克(mAh/g);
Q2(da——以 2C 倍率电流充放电时首次充电容量，单位为毫安时(mAh);
m ——扣式电池中活性物质的质量，单位为克(g);
R --2 C/0.2 C倍率容量保持率，用百分数表示(%)；
Cr(d)——以0.2 C 倍率电流充放电时首次放电比容量，单位为毫安时每克 (mAh/g)。
计算结果按GB/T 8170的规定修约至小数点后两位数字。

8 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。