

ICS

CCS 点击此处添加 CCS 号

T/EJCCCE

团 体 标 准

T/XXX XXXX—XXXX

固态电池用聚合物电解质技术要求

Technical requirements for polymer electrolyte in solid-State batteries

草案版次选择

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

中国商业股份制企业经济联合会 发 布

目 次

前言 II

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 符号和缩略语 2

5 要求 2

 5.1 外观 2

 5.2 技术要求 2

6 试验方法 2

 6.1 外观 2

 6.2 厚度 2

 6.3 含液量 2

 6.4 离子电导率 3

 6.5 电子电导率 3

 6.6 氧化电位、还原电位 4

 6.7 锂离子迁移数 5

 6.8 热稳定性 5

 6.9 机械性能 5

7 检验规则 6

 7.1 检验分类 6

 7.2 出厂检验 6

 7.3 型式检验 6

 7.4 检验判定 6

8 标志、包装、运输和贮存 6

 8.1 标志 6

 8.2 包装、运输和贮存 7

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××××提出。

本文件由中国商业股份制企业经济联合会归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

固态电池用聚合物电解质技术要求

1 范围

本文件规定了固态电池聚合物电解质技术要求、试验方法、检验规则及包装、标志、储存和运输等内容。

本文件适用于固态电池聚合物电解质材料。

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 1040.1-2018 塑料 拉伸性能的测定：第1部分：总则
GB/T 1040.3-2006 塑料 拉伸性能的测定 第3部分：薄膜和薄片的试验条件
GB/T 6388 包装运输收发货标志
GB/T 6672 塑料薄膜和薄片 厚度测定 机械测量法
GB/T 6678 化工产品采样总则
GB/T 6679 固体化工产品采样通则
GB/T 7962.6 无色光学玻璃测试方法 第6部分：杨氏模量、剪切模量及泊松比
GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
GB/T 27761 热重分析仪失重和剩余量的试验方法
GB/T 38338 炭素材料断裂韧性测试方法
GB/T 38751 热处理件硬度检验通则

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

固态电池 solid-state batteries

使用固态电极和固态电解质的电池体系。

3.2

聚合物电解质 polymer electrolyte

成分为聚合物本体与无机电解质组分复合的固态电解质。

3.3

离子电导率 ionic conductivity

表示固态电解质传导离子能力强弱的测量值。

3.4

电子电导率 electronic conductivity

表示固态电解质传导电子能力强弱的测量值。

3.5

氧化电位 oxidation potential

表示固态电解质发生氧化反应的电位值(vs. Li/Li⁺)。

3.6

还原电位 reduction potential

表示固态电解质发生还原反应的电位值(vs. Li/ Li⁺)。

4 符号和缩略语

下列符号和缩略语适用于本文件。

表 1 符号

符号	说明
σ	离子电导率 (S/cm)
L	厚度 (cm)
R	电阻 (Ω)
S	横截面积 (cm ²)
U	电压 (V)
k	玻尔兹曼常数 (J/K)
EIS	电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy)
CV	循环伏安法(cyclic voltammogram)
LSV	线性扫描伏安法(linear sweep voltammetry)
CA	计时电流法(chronoamperometry)

5 要求

5.1 外观

聚合物电解质应为具有规则形状的固体薄膜,且颜色和厚度均一。

5.2 技术要求

固态电池用聚合物电解质的技术参数应符合表2的规定。

表 2 固态电池用聚合物电解质的技术参数要求

序号	项目		指标
1	厚度		$\leq 50\text{ }\mu\text{m}$
2	离子电导率	全固态聚合物电解质 (25 °C)	$\geq 5.0 \times 10^{-6}\text{ S/cm}$
		全固态聚合物电解质 (60 °C)	$\geq 1.0 \times 10^{-4}\text{ S/cm}$
		全固态聚合物/无机陶瓷复合电解质 (25 °C)	$\geq 1.0 \times 10^{-4}\text{ S/cm}$
		全固态聚合物/无机陶瓷复合电解质 (60 °C)	$\geq 5.0 \times 10^{-4}\text{ S/cm}$
		含液聚合物/无机陶瓷复合固态电解质 (25 °C)	$\geq 1.0 \times 10^{-4}\text{ S/cm}$
		含液聚合物/无机陶瓷复合固态电解质 (25 °C)	$\geq 3.0 \times 10^{-4}\text{ S/cm}$
3	电子电导率 (25 °C)		$\leq 1.0 \times 10^{-10}\text{ S/cm}$
4	氧化电位		$\geq 3.5\text{ V}$
5	还原电位		$\leq 2.0\text{ V}$
6	锂离子迁移数		≥ 0.2
7	热稳定性		$\geq 60^\circ\text{C}$
8	机械性能	杨氏模量	$\geq 3\text{ MPa}$
		拉伸强度	$\geq 1\text{ MPa}$

6 试验方法

6.1 外观

产品外观用目视法检查。

6.2 厚度

测定方法按照 GB/T 6672的相关规定进行。

6.3 含液量

测定方法按照 GB/T 27761 的相关规定进行,并规定 150 °C 下保温 2h 的失重质量与原本质量的比值为含液量。

6.4 离子电导率

6.4.1 原理

由于在聚合物电解质中,电导率主要由离子电导率贡献,电子电导率的贡献可以忽略,因此以总电导率作为电解质的离子电导率测量值。先通过交流阻抗法得到聚合物电解质的电阻值,然后通过离子电导率公式(1)计算得到离子电导率。

$$\sigma = \frac{L}{RS} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

σ —固态电解质的离子电导率,单位为西门子每厘米(S/cm);

L—固态电解质的厚度,单位为厘米(cm);

S—标准不锈钢垫片的横截面积,单位为平方厘米(cm²);

R—固态电解质的电阻测量值,单位为欧姆(Ω)。

6.4.2 仪器设备

6.4.2.1 电化学工作站。

6.4.2.2 其他一般是实验室仪器及设备。

6.4.3 试样处理

6.4.3.1 对聚合物电解质进行裁剪,制出直径 19 mm、厚度在 10 μ m~300 μ m 的圆片状样品,将电解质圆片在 60 °C 真空烘箱中烘干 12h 备用。

6.4.3.2 在水和氧气都小于或等于 5×10^{-6} “惰性气体手套箱中,将聚合物电解质圆片组装“标准不锈钢垫片/电解质/标准不锈钢垫片”CR2032 扣式实验电池,封装电池压力为 5MPa,在 25°C 下保存 1h。

6.4.4 分析步骤

6.4.4.1 打开电化学工作站,调用交流阻抗法(EIS)程序。

6.4.4.2 设置测试频率范围为 1MHz~100mHz,扰动电压为 10mV。

6.4.4.3 在温度(25 $\pm$ 2)°C,湿度小于 50%的测试条件下(可按照测试需求调整测试温度),将实验电池夹在电化学工作站的夹具。

6.4.4.4 点击软件操作界面的“开始”按钮,进行测试,得到对应的 Nyquist 图谱。

6.4.4.5 测试结束后,拆开电池,按照 6.2 的测试方法测量聚合物电解质与两侧垫片的总厚度 L_1 、两个垫片的总厚度 L_2 ,则 $L = L_1 - L_2$,即为聚合物电解质的厚度,将使用的标准垫片的面积记为 S。

6.4.5 结果处理

对 Nyquist 图谱进行电路拟合得到电阻 R,按照公式(1)计算聚合物电解质的离子电导率。

6.5 电子电导率

6.5.1 原理

使用计时电流法(CA),聚合物电解质两侧使用阻塞电极隔绝离子传输,设置一定的控制电势 U(1V~2V),记录响应电流随时间的变化曲线,待电流达到稳定,则离子迁移被阻塞电极限制,电路中仅存在电子传输,记录电流值 I,则可进一步计算得到电子电导率。

6.5.2 仪器设备

6.5.2.1 电化学工作站。

6.5.2.2 其他一般实验室仪器及设备。

6.5.3 试样处理

6.5.3.1 对聚合物电解质进行冲模, 制出直径 19mm、厚度为 $10\ \mu\text{m}\sim 300\ \mu\text{m}$ 的圆片状样品用于后续测试, 将固态电解质圆片在 60°C 真空烘箱中烘干 12h 备用。

6.5.3.2 在水和氧气都小于或等于 5×10^{-6} 惰性气体手套箱中, 将聚合物电解质圆片组装“标准不锈钢垫片/电解质/标准不锈钢垫片”CR2032 扣式实验电池, 封装电池压力为 5 MPa, 在 25°C 下保存 1h。

6.5.4 分析步骤

在温度 $(25\pm 2)^\circ\text{C}$ 、湿度小于 50% 的测试条件下, 将实验电池夹在电化学工作站的夹具上。

打开电化学工作站。

导入CA程序; 控制电势U设置为1V, 时间设置为30min, 点击开始测试。待测试完成, 得到时间-电流曲线。

测试结束后, 拆开电池, 按照6.2的测试方法测量聚合物电解质与两侧垫片的总厚度 L_1 、两个垫片的总厚度 L_2 , 则 $L=L_1-L_2$, 即为聚合物电解质的厚度, 将使用的标准垫片的面积记为S。

6.5.5 结果分析

分析时间-电流曲线, 选取最后时刻电流作为稳态电流I, 按公式(2)及公式(3)计算:

$$R = \frac{U}{I} \dots\dots\dots (1)$$

$$\sigma = \frac{L}{RS} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

U—控制电势, 单位为伏特(V);

I—稳态电流, 单位为安培(A);

σ —聚合物电解质的电子电导率, 单位为西门子每厘米(S/cm);

L—聚合物电解质的厚度, 单位为厘米(cm);

S—标准垫片的横截面积, 单位为平方厘米(cm^2);

R—聚合物电解质的电阻测量值, 单位为欧姆(Ω)。

6.6 氧化电位、还原电位

6.6.1 原理

通过对锂/聚合物电解质/惰性电极进行从开路电压到低电压的线性伏安扫描, 当电流开始明显增大时, 表示电解质开始发生还原反应, 此时的电压值为聚合物电解质的还原电位。通过对锂/聚合物电解质/惰性电极进行从开路电压到高电压的线性伏安扫描, 当电流值开始明显增大时, 表示电解质开始发生氧化反应, 此时的电压值为聚合物电解质的氧化电位。

6.6.2 仪器设备

电化学工作站。

6.6.3 试样处理

6.6.3.1 聚合物电解质进行裁剪, 制出直径 19mm、厚度为 $10\ \mu\text{m}\sim 300\ \mu\text{m}$ 的圆片状样品用于后续测试, 将固态电解质圆片在 60°C 真空烘箱中烘干 12h 备用。

6.6.3.2 在水和氧气都小于或等于 5×10^{-6} “的惰性气体手套箱中, 以不锈钢惰性电极作为工作电极, 锂片作为参比电极/对电极, 组装成“锂/电解质/标准不锈钢垫片”CR2032 实验电池, 封装电池压力为 5MPa, 在 25°C 下保存 1h。

6.6.4 分析步骤

6.6.4.1 打开电化学工作站, 调用线性扫描(LSV)程序。

6.6.4.2 测试还原电位: 设置电压扫描范围为开路电压到 0V, 扫描速度为 0.1mV/s ; 测试氧化电位: 设置电压扫描范围为开路电压到 6.5V , 扫描速度为 0.1mV/s 。

6.6.4.3 在温度 $(25\pm 2)^\circ\text{C}$ 、湿度小于 50% 的测试条件下, 将实验电池夹在电化学工作站的夹头。

6.6.4.4 点击软件操作界面的“开始”按钮,进行测试,待测试完成,得到电压-电流曲线。

6.6.5 处理结果

观察电压-电流曲线,从高电压到低电压扫描时,当电压扫至某个数值,电流会有明显的上升现象,当电流值到达 $-10\mu\text{A}$ 时,此时的电压值认为该电解质的还原电位;从低电压到高电压扫描时,当电压扫至某个数值,电流会有明显的上升现象,当电流值升高到 $10\mu\text{A}$ 时,此时的电压值认为该电解质的氧化电位。

6.7 锂离子迁移数

6.7.1 原理

使用计时电流法(CA)与交流阻抗法联用,将固态聚合物电解质与金属锂电极组装为对称电池,设置一定的偏置电势 ΔV ($10\text{mV}\sim 20\text{mV}$),记录响应电流随时间的变化曲线,待电流达到稳定,则认为阴离子迁移对电流的贡献值为0,电路中仅存在锂离子传输,记录稳态电流值 I_s ,则可进一步计算得到锂离子迁移数。

6.7.2 仪器设备

6.7.2.1 电化学工作站。

6.7.2.2 其他一般实验室仪器及设备。

6.7.3 试样处理

6.7.3.1 聚合物电解质进行裁剪,制出直径 19mm 、厚度为 $10\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ 的圆片状样品用于后续测试,将固态电解质圆片在 60°C 真空烘箱中烘干 12h 备用。

6.7.3.2 在水和氧气都小于或等于 5×10^{-6} “的惰性气体手套箱中,将固态电解质圆片组装“金属锂/电解质/金属锂”CR2032扣式实验电池,封装电池压力为 5MPa ,在 25°C 下保存 1h 。

6.7.4 分析步骤

6.7.4.1 在温度(25 ± 2) $^\circ\text{C}$,湿度小于 50% 的测试条件下,将实验电池夹在电化学工作站的夹具上。

6.7.4.2 打开电化学工作站。

6.7.4.3 导入EIS程序,测试初始状态下的电化学阻抗谱。

6.7.4.4 导入CA程序,控制电势 U 设置为 10mV 时间设置为 2h 。

6.7.4.5 导入EIS程序,测试稳态状态下的电化学阻抗谱。

6.7.4.6 点击软件操作界面的“开始”按钮,进行测试,测试结束后得到初始状态和稳态的Nyquist图谱及时间-电流曲线。

6.7.5 结果分析

通过分析初始状态和稳态的Nyquist图谱,对图谱进行电路拟合,分别得到初始状态钝化层的阻抗 R_0 ,和稳态钝化层的阻抗 R_s ;通过分析时间-电流曲线,选取CA测试开始的电流为初始电流 I_0 ,选取最后时刻电流作为稳态电流 I_s ,按公式(4)计算:

$$t = \frac{I_s(\Delta V - I_0 R_0)}{I_0(\Delta V - I_s R_s)} \quad (1)$$

式中:

ΔV —偏置电压,单位为伏特(V);

R_0 —初始电流,单位为毫安(mA);

R_s —稳态电流,单位为毫安(mA);

I_0 —初始状态钝化层的阻抗,单位为欧姆(Ω);

I_s —稳态钝化层的阻抗,单位为欧姆(Ω)。

6.8 热稳定性

通过测试聚合物电解质在加热过程中的质量损失率,表征聚合物电解质的热稳定性。测定方法按照GB/T 27761的相关规定进行,并记录失重质量等于原质量 20% 时的温度。

6.9 机械性能

测定按照GB/T 1040.1-2018和GB/T 1040.3-2006的相关规定进行,并控制测试温度为(25±2)℃,湿度小于10%,规定试验速度为5mm/min。

7 检验规则

7.1 检验分类

检验分出厂检验和型式检验。

7.2 出厂检验

出厂检验项目及要求见表3。

表 3 检验项目

序号	型式检验项目	技术要求	试验方法	检验项目	
				出厂检验	型式检验
1	外观	5.1	6.1	△	△
2	厚度	5.2	6.2	△	△
3	含液量		6.3		△
4	离子电导率		6.4		△
5	电子电导率		6.5		△
6	氧化电位				△
7	还原电位		6.6		△
8	锂离子迁移数		6.8		△
9	热稳定性		6.7		△
10	机械性能		6.8		△

注：“△”表示检验项目；“—”表示不检验的项目。

7.3 型式检验

每批产品出厂前均应进行外观、厚度、含液量、离子电导率、电子电导率、氧化电位、还原电位、锂离子迁移数、热稳定性、机械性能的检验。

7.4 检验判定

7.4.1 组批与抽样

7.4.1.1 组批

产品检验应以批为单位，应以同一批次的原材料投产、按同一生产工艺的产品组成一个检验批。

7.4.1.2 抽样

抽样应按GB/T 6678的规定执行。

7.4.2 判定规则

7.4.2.1 每批产品应经工厂质量检验部门按本文件规定项目检验合格后签发合格证，方可出厂。

7.4.2.2 应按 GB/T 8170 的规定进行判定。

7.4.2.3 当有一项不符合时，重新加倍取样，重新检验的结果仍不符合指标时，则该批产品为不合格品。

8 标志、包装、运输和贮存

8.1 标志

电解质外包装上应打印如下标志(或贴标签)：

- a) 供方名称；
- b) 产品名称；

- c) 产品批号;
- d) 本文件编号;
- e) 生产日期和检验日期。

8.2 包装、运输和贮存

- 8.2.1 聚合物电解质产品应在惰性气体保护下进行密封保存。
 - 8.2.2 产品运输标识应符合 GB/ 6388 中运输包装收发货标志的规定。
 - 8.2.3 产品宜在常温 (25 ± 3)℃下密闭贮存, 仓库应保持通风、干燥。产品自生产之日起, 在所要求的包装、贮存条件下, 保质期不超过 12 个月。
 - 8.2.4 产品应堆放应整齐、清洁, 注册商标、生产批号等标志应清晰辨认, 严禁重压。
 - 8.2.5 应避免与可使产品编制或包装袋损坏的物品混存、混运。
 - 8.2.6 贮存和运输过程中应保证产品的包装清洁和不破损, 凡漏出外包装的产品, 不得返入包内。
-