

ICS

CCS 点击此处添加 CCS 号

T/EJCCSE

团 体 标 准

T/XXX XXXX—XXXX

固态电池用硫化物电解质技术要求

Technical requirements for sulfide electrolytes for 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 技术要求 1

 4.1 化学成分要求 1

 4.2 离子电导率 1

 4.3 热稳定性 1

 4.4 机械性能 1

 4.5 电化学稳定性 1

 4.6 密度与孔隙率 2

 4.7 颗粒尺寸与分布 2

 4.8 界面稳定性 2

 4.9 环境稳定性 2

 4.10 长期循环性能 2

5 试验方法 2

 5.1 化学成分分析 2

 5.2 离子电导率测试 2

 5.3 热稳定性测试 2

 5.4 机械性能测试 2

 5.5 电化学稳定性测试 3

 5.6 密度与孔隙率测试 3

 5.7 颗粒尺寸分析 3

 5.8 界面稳定性测试 3

 5.9 环境稳定性测试 3

 5.10 长期循环性能测试 3

6 检验规则 3

 6.1 出厂检验 3

 6.2 型式检验 4

 6.3 组批规则 4

 6.4 取样方法 4

 6.5 判定规则 4

7 标志、包装、运输和贮存 4

 7.1 标志 4

 7.2 包装 4

 7.3 运输 4

 7.4 贮存 4

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：

固态电池用硫化物电解质技术要求

1 范围

本文件规定了全固态锂电池用硫化物固态电解质的技术要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输和贮存。

本文件适用于硫化物固态电解质材料的设计、生产、检测和验收。

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。

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

硫化物电解质 sulfide electrolyte

以硫元素为主要成分，具有离子导电功能的固态无机材料。

3.2

固态电池 solid state battery

采用固态电解质替代液态电解质的二次电池。

4 技术要求

4.1 化学成分要求

4.1.1 主成分（如 Li_3PS_4 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 等）质量分数应 $\geq 99.5\%$ ，杂质元素（如 O、C、Cl）总质量分数 $\leq 0.5\%$ 。

4.1.2 硫化物电解质中硫（S）与磷（P）的摩尔比应符合设计配方，偏差范围 $\leq \pm 1\%$ 。

4.2 离子电导率

4.2.1 室温（ 25°C ）下离子电导率 $\geq 1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。

4.2.2 高温（ 60°C ）下离子电导率 $\geq 5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。

4.2.3 电子电导率 $\leq 1 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ 。

4.3 热稳定性

4.3.1 初始分解温度 $\geq 300^\circ\text{C}$ （TGA 测试， N_2 气氛）。

4.3.2 在 200°C 下恒温 24 小时，质量损失 $\leq 1\%$ 。

4.4 机械性能

4.4.1 硬度 $\geq 0.5 \text{ GPa}$ （纳米压痕法测试）。

4.4.2 弹性模量 $\geq 10 \text{ GPa}$ 。

4.4.3 抗压强度 $\geq 50 \text{ MPa}$ 。

4.5 电化学稳定性

- 4.5.1 电化学窗口 ≥ 5 V (vs. Li/Li⁺, 扫描速率 0.1 mV/s)。
- 4.5.2 与锂金属接触的界面阻抗 $\leq 100 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (25℃, 循环前)。

4.6 密度与孔隙率

- 4.6.1 致密型电解质块体密度 $\geq 95\%$ 理论密度。
- 4.6.2 孔隙率 $\leq 5\%$ (压汞法或气体吸附法)。

4.7 颗粒尺寸与分布

- 4.7.1 粉末材料 D50 粒径 $\leq 5 \mu\text{m}$, D90 $\leq 10 \mu\text{m}$ 。
- 4.7.2 颗粒尺寸分布均匀性 (Span 值) ≤ 2.0 (Span=(D90-D10)/D50)。

4.8 界面稳定性

与正极材料 (如NCM、LCO) 接触后, 界面阻抗增加 $\leq 20\%$ (100次循环后)。
与锂金属负极接触无枝晶生长 (SEM观察, 循环后表面平整度Ra $\leq 0.1 \mu\text{m}$)。

4.9 环境稳定性

暴露于湿度 $\leq 1\%$ RH环境中48小时, 离子电导率衰减 $\leq 5\%$ 。
暴露于空气 (25℃, 相对湿度30%) 5分钟, 表面无可见分解或颜色变化。

4.10 长期循环性能

- 4.10.1 在 0.5C 充放电速率下, 循环 500 次后容量保持率 $\geq 80\%$ 。
- 4.10.2 库仑效率 $\geq 99.5\%$ (每循环周期)。

5 试验方法

5.1 化学成分分析

5.1.1 X 射线衍射 (XRD)

仪器: Cu-K α 辐射, 扫描角度 $10^\circ \sim 80^\circ$, 步长 0.02° 。
步骤: 比对标准PDF卡片, 计算主成分纯度。

5.1.2 电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES)

样品溶解: 氢氟酸-硝酸混合溶液消解。
杂质元素定量限 $\leq 0.01\%$ 。

5.2 离子电导率测试

5.2.1 交流阻抗谱 (EIS)

条件: 频率范围1 MHz-0.1 Hz, 振幅10 mV, 25℃/60℃恒温。
电极: 不锈钢阻塞电极, 电解质压片厚度1 mm。
计算: 通过Nyquist曲线拟合体电阻 (R_{bulk}), 电导率 $\sigma = 1/(R_{\text{bulk}} \times A/L)$ 。

5.3 热稳定性测试

5.3.1 热重分析 (TGA)

条件: N₂气氛, 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 温度范围25-600℃。
判定: 质量损失5%对应温度为分解温度。

5.3.2 差示扫描量热 (DSC)

条件: 升温速率 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 检测吸热/放热峰位置。

5.4 机械性能测试

5.4.1 纳米压痕法

仪器：Berkovich压头，最大载荷10 mN，加载速率0.5 mN/s。

计算：Oliver-Pharr模型拟合硬度和弹性模量。

5.5 电化学稳定性测试

5.5.1 线性扫描伏安法（LSV）

条件：三电极体系（工作电极：锂片，对电极：铂，参比电极：Li/Li⁺）。

扫描范围：开路电位至6 V，速率0.1 mV/s。

5.5.2 恒电位极化

施加电压5 V，持续2小时，电流密度变化 $\leq 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

5.6 密度与孔隙率测试

5.6.1 阿基米德法

介质：去离子水或氦气，计算理论密度与实际密度比值。

5.6.2 压汞法

压力范围0.1-400 MPa，孔径分析范围3 nm-400 μm 。

5.7 颗粒尺寸分析

5.7.1 激光粒度分析仪

分散介质：无水乙醇，超声处理10分钟。

报告D10、D50、D90及Span值。

5.8 界面稳定性测试

5.8.1 对称电池阻抗测试

组装Li/电解质/Li对称电池，测试循环前后界面阻抗（EIS）。

5.8.2 扫描电子显微镜（SEM）

加速电压5 kV，观察循环后锂金属表面形貌。

5.9 环境稳定性测试

5.9.1 湿度控制箱暴露

条件：湿度1% RH（氮气手套箱）和30% RH（空气环境）。

测试后离子电导率衰减率= $(\sigma_{\text{初始}} - \sigma_{\text{暴露}}) / \sigma_{\text{初始}} \times 100\%$ 。

5.10 长期循环性能测试

5.10.1 全电池组装

正极：NCM811（负载量10 mg/cm²），锂金属负极。

充放电条件：0.5C恒流充放电，电压范围2.5~4.3 V。

5.10.2 容量保持率计算

容量保持率= $(\text{第500次放电容量} / \text{第1次放电容量}) \times 100\%$ 。

6 检验规则

6.1 出厂检验

每批次产品需检验化学成分、离子电导率、粒度分布。

6.2 型式检验

检验项目为第4章技术要求全部项目，在下列情况之一时进行全项目检验：

- a) 新产品投产或工艺重大调整；
- b) 正常生产每 12 个月一次；
- c) 停产一年以上恢复生产时。

6.3 组批规则

同一原料、同一工艺、连续生产的硫化物电解质产品为一批，每批质量不超过500 kg。

6.4 取样方法

- 6.4.1 每批产品按随机抽样法抽取样品，抽样量为总质量的 1%~2%，且不少于 50 g。
- 6.4.2 取样应在惰性气体保护（如氩气）的干燥环境中进行，避免样品暴露于空气。
- 6.4.3 样品分为两份，一份用于检验，一份密封保存备查。

6.5 判定规则

- 6.5.1 若检验结果均符合本标准要求，判定该批产品合格；
- 6.5.2 若关键指标（离子电导率、化学稳定性）不合格，判定整批不合格；
- 6.5.3 非关键指标不合格，允许加倍抽样复检，复检合格则判合格。

7 标志、包装、运输和贮存

7.1 标志

产品包装上应清晰标注以下内容：

- a) 产品名称、型号及执行标准号；
- b) 生产批号及生产日期；
- c) 生产企业名称、地址及联系方式；
- d) 净含量；
- e) 安全警示标志（如“防潮”“防氧化”“惰性气体保护”）；
- f) 贮存条件（如“温度 $\leq 30^{\circ}\text{C}$ ，相对湿度 $\leq 10\%$ ”）。

7.2 包装

- 7.2.1 采用铝塑复合膜真空封装，内部充填高纯氩气。
- 7.2.2 每袋装量不超过 1 kg，内置干燥剂。
- 7.2.3 使用防震、防潮的硬质塑料盒或金属罐，外贴产品标签。
- 7.2.4 外包装箱应标明“易碎品”“向上”“防湿”等标志。

7.3 运输

运输过程中需保持包装完整，避免剧烈震动、高温及潮湿环境，严禁与氧化性物质、酸类、水溶液混运。

7.4 贮存

- 7.4.1 产品应贮存在干燥、阴凉、通风的惰性气体保护库房中，环境温度 $\leq 30^{\circ}\text{C}$ ，相对湿度 $\leq 10\%$ 。
- 7.4.2 避免与酸、碱、水蒸气直接接触，远离火源及热源。
- 7.4.3 堆码高度不得超过 3 层，贮存期自生产日起不超过 12 个月。