

ICS 29.220.99

CCS K82

中国汽车工程学会2341

团 标 准

T/CSAE xxx-20xx

固态锂电池用无机硫化物固体电解质

Inorganic sulfide solid electrolyte for solid-state lithium batteries

(征求意见稿)

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

20xx-xx-xx 发布

20xx-xx-xx 实施

中国汽车工程学会 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	2
5 试验方法	4
6 检验规则	5
7 标志、包装、运输、贮存和质量证明书	6
8 合同（或订货单）内容	6
附录 A（规范性）离子电导率测定方法	7
附录 B（规范性）电子电导率测定方法	8
附录 C（规范性）空气稳定性测定方法	9

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。

本文件由电动汽车产业技术创新战略联盟提出。

本文件由中国汽车工程学会标准化工作委员会归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草：

固态锂电池用无机硫化物固体电解质

1 范围

本文件规定了固态锂电池用无机硫化物固体电解质的术语和定义、技术要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输、贮存、质量证明书及合同（或订货单）内容。

本文件适用于固态锂电池用无机硫化物固体电解质产品，其它掺杂元素（Br, O, Si等元素）的产品参照执行。

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 5162 金属粉末 振实密度的测定

GB/T 6283 化工产品中水分含量的测定 卡尔·费休法（通用方法）

GB/T 13732 粒度均匀散料抽样检验通则

GB/T 19077 粒度分布 激光衍射法

GB/T 19587 气体吸附BET法测定固态物质比表面积

GB/T 41704 锂离子电池正极材料检测方法 磁性异物含量和残余碱含量的测定

JY/T 0587 多晶体X射线衍射方法通则

T/CSAE 479.1 硫化物固体电解质化学分析方法 第1部分：锂含量测定 电感耦合等离子体发射光谱法

T/CSAE 479.2 硫化物固体电解质化学分析方法 第2部分：磷和硫含量的测定 重量法

T/CSAE 479.3 硫化物固体电解质化学分析方法 第3部分：钾、钠、钙、铁、铜、铝、镁、锌、锰、镍、铬、铅含量测定 电感耦合等离子体发射光谱法

JCPDS (34-0688) 硫银锗矿型锂磷硫X射线衍射标准图谱

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1 固体电解质 solid-state electrolyte

含有可移动离子并具有离子导电性的固体物质。

[来源：T/CSAE 434-2025，3.1]^[1]

3.2 固态锂电池 solid-state lithium batteries

由固体电解质在正负极之间传递离子的电池。

3.3

无机固体电解质 inorganic solid electrolyte

由无机化合物（如：氧化物、硫化物和卤化物等无机化合物）组成的固体电解质（3.1）。

3.4

离子电导率 ionic conductivity

固体电解质（3.1）传导锂离子能力的量度。

3.5

电子电导率 ionic conductivity

固体电解质（3.1）传导电子能力的量度。

3.6

空气稳定性 air stability

固体电解质（3.1）暴露在空气中的性能保持不变的能力。

4 技术要求

4.1 外观质量

按照5.1进行外观质量试验，产品外观应为白色至浅灰色粉末，颜色均一，无结块。

4.2 化学成分

按照5.2进行化学成分试验，化学成分应符合表1的规定。

表 1 固态锂电池用无机硫化物固体电解质化学成分

化学成分		含量(质量分数) /%
主元素	Li	1.0~16.0
	P	7.0~12.0
	S	30.0~63.0
	Cl+Br	13.0~54.0
杂质元素	K	≤0.01
	Na	≤0.05
	Ca	≤0.02
	Fe	≤0.02
	Cu	≤0.005
	Al	≤0.01
	Mg	≤0.005
	Zn	≤0.005
	Cr	≤0.005
	Pb	≤0.01
	Ni	≤0.005
	Mn	≤0.005
	Si	≤0.02
其它金属		≤0.02

4.3 水分含量

按照5.3进行水分含量试验，产品中的水分含量应不大于0.005 %。

4.4 磁性异物

按照5.4进行磁性异物试验，产品的磁性异物含量应不大于0.0005 %。

4.5 粒度分布

按照5.5进行粒度分布试验，产品的粒度应呈正态分布， D_{50} 应在0.1 μm ~20 μm 范围内。

4.6 晶体结构

按照5.6进行晶体结构试验，产品的晶体结构应符合JCPDS（34-0688）。

4.7 振实密度

按照 5.7 进行振实密度试验，产品的振实密度应在 0.1 g/cm^3 ~1.5 g/cm^3 范围内。

4.8 比表面积

按照 5.8 进行比表面积试验，产品的比表面积应在 0.1 m^2/g ~30 m^2/g 范围内。

4.9 离子电导率

按照5.9进行离子电导率试验，产品的室温离子电导率应不小于 $1 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

4.10 电子电导率

按照5.10进行电子电导率试验，产品的室温电子电导率应不大于 $1 \times 10^{-8} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

4.11 空气稳定性

按照5.11进行空气稳定性试验，产品在露点-40 °C下室温（25 °C±2 °C）暴露24 h后，离子电导率保持率应不低于80%，或由供需双方协商确定。

5 试验方法

5.1 外观质量

按照目视的方法检查外观质量。

5.2 化学成分

按照T/CSAE 479.1，T/CSAE 479.2，T/CSAE 479.3的规定，或按照供需双方认可的方法测定化学成分。

5.3 水分含量

按照GB/T 6283的规定测定水分，其中加热温度为120 °C。

5.4 磁性异物

按照GB/T 41704的规定测定磁性异物，其中方法中的分散溶剂改为庚烷。

5.5 粒度分布

按照GB/T 19077的规定测定粒度。

5.6 晶体结构

按照JY/T 0587的规定测定晶体结构。

5.7 振实密度

按照GB/T 5162的规定测定振实密度。

5.8 比表面积

按照GB/T 19587的规定测定比表面积。

5.9 离子电导率

按照附录A的规定测定离子电导率。

5.10 电子电导率

按照附录B的规定测定电子电导率。

5.11 空气稳定性

按照附录C的规定测定空气稳定性。

6 检验规则

6.1 检查与验收

6.1.1 产品由供方进行检验，产品质量应符合本文件及订货单（或合同）的规定，并填写质量证明书。

6.1.2 需方应对收到的产品按照本文件及订货单（或合同）的规定进行检验。

6.2 组批

产品应成批提交验收，每批应由同一混合料组成，每批质量不超过5 t。需方有特殊要求时，可由供需双方协商确定。

6.3 检验项目及取样

6.3.1 检验分类

本文件规定的产品检验分为：

- a) 逐批检验；
- b) 周期检验。

6.3.2 逐批检验

每批产品进行逐一检验。

6.3.3 周期检验

周期检验的项目根据各项目检验的难易程度及稳定性确定，在正常情况下，每1个月进行1次。当原材料或生产工艺发生重大变化时或长期停产后恢复生产时应进行周期检验。需方对周期检验的项目有特殊要求，应按双方约定。

6.3.4 产品检验项目及取样量

产品的检验项目及对应测试时取样量应符合表2的规定。

表 2 检验项目及取样量

检验项目	取样方法	取样数量	要求的章条号	检验类别
外观质量	—	逐桶/逐袋	4.1	逐批检验
化学成分	按照 GB/T 13732 中规定的方法取样	每批 1 份	4.2	逐批检验
水分含量		每批 3 份	4.3	逐批检验
磁性异物		每批 1 份	4.4	逐批检验
粒度分布		每批 5 份	4.5	逐批检验
晶体结构		每批 1 份	4.6	周期检验
振实密度		每批 1 份	4.7	逐批检验
比表面积		每批 1 份	4.8	逐批检验
离子电导率		每批 3 份	4.9	逐批检验
电子电导率		每批 1 份	4.10	逐批检验
空气稳定性		每批 3 份	4.11	逐批检验

6.4 检验结果判定

6.4.1 产品的外观质量检验不合格，判该桶（袋）产品不合格。

6.4.2 产品的化学成分、水分含量、磁性异物、粒度分布、晶体结构、振实密度、比表面、离子电导率和电子电导率的检验有一项不合格，判该批产品不合格。

7 标志、包装、运输、贮存和质量证明书

7.1 标志

产品外包装上应贴有标签，其上标明：

- a) 供方名称，
- b) 产品名称，
- c) 批号，
- d) 净重，
- e) 检验日期，
- f) 警示、防潮标志，
- g) 本标准编号。

7.2 包装

产品在干燥环境中用铝塑袋真空密封包装，热塑密封后装入外包装桶中。也可按照需方要求，协商确定包装方式。

7.3 运输和贮存

7.3.1 产品在运输过程中应避免损坏包装。

7.3.2 产品应避免受潮，宜在常温下贮存。产品自生产之日起，保质期为半年。

7.4 质量证明书

每批产品应附有产品质量证明书，其上注明：

- a) 供方名称、地址、电话，
- b) 产品名称，
- c) 批号、种类，
- d) 净重和件数，
- e) 本文件编号，
- f) 各项分析检测结果及供方质检部门检印，
- g) 出厂日期。

8 合同（或订货单）内容

本文件所列产品的合同（或订货单）应至少包括下列内容：

- a) 产品名称，
- b) 种类、数量，
- c) 本文件编号。

附录 A (规范性) 离子电导率测定方法

A. 1 原理

硫化物固体电解质的离子电导率测试主要基于电化学阻抗谱法，通过在硫化物固体电解质样品上施加一个小幅度的交流电压信号（通常为毫伏级别），并测量其在不同频率下的阻抗响应。通过分析阻抗谱图（通常为奈奎斯特图），可以分离出电解质的体电阻和界面电阻。然后通过离子电导率（ σ ）计算公式得到对应的离子电导率值。

A.2 仪器与设备

- A. 2. 1 手套箱: $\text{H}_2\text{O} < 0.1 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 0.1 \text{ ppm}$ 。
 - A. 2. 2 粉末压片机: 压力 0 t~20 t。
 - A. 2. 3 加压模具: 内径 1.0 cm。
 - A. 2. 4 测厚仪: 0.1 μm 。
 - A. 2. 5 电化学工作站: 能满足交流阻抗测试, 最高频率不低于 1 MHz。

A. 3 试验方法

- A. 3.1 在手套箱中, 称取 150 mg 的粉末试样装入加压模具, 对其施加 200 MPa~600 MPa 的压力并保压不少于 30s, 压成直径为 1.0 cm 圆片, 测量圆片厚度。

A. 3.2 将离子绝缘、电子导通的阻塞电极材料置于圆片两端, 放入加压模具中加压, 施加的压力同 A. 3.1。

A. 3.3 在室温($25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$)下, 将加压模具的夹子和电化学工作站相连接。启动电化学工作站, 设置测试频率 1Hz~10 M Hz, 振幅 10 mV, 开始测试。

A. 4 计算结果和数据处理

固体电解质的离子电导率按照公式 (A.1) 计算:

式中：

σ ——离子电导率, 单位为西门子每厘米 ($S \cdot cm^{-1}$) ;

d ——圆片厚度, 单位为厘米 (cm);

S ——固态电解质的圆片面积, 单位为平方厘米 (cm^2) ;

R ——测得的固体电解质的交流阻抗值，单位为欧姆 (Ω)。

附录 B (规范性) 电子电导率测定方法

B.1 原理

硫化物固体电解质的电子电导率测试，通过在电解质样品两侧施加一个较高的直流电压，初始阶段，由于离子和电子的共同作用，电流会迅速下降，随着离子逐渐被阻塞电极“捕获”，电流最终趋于稳定，此时测得的稳态电流主要由电子传导贡献，然后通过电子电导率 (σ) 计算公式得到对应的电子电导率值。²³⁴¹

B.2 仪器与设备

- B. 2.1** 手套箱: $\text{H}_2\text{O} < 0.1 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 0.1 \text{ ppm}$ 。
B. 2.2 粉末压片机: 压力 0 t~20 t。
B. 2.3 加压模具: 内径 1.0 cm。
B. 2.4 测厚仪: 0.1 μm 。
B. 2.5 电化学工作站: 恒电位仪, 最小电流分辨率不超过 1 pA。

B. 3 试验方法

- B. 3. 1** 在手套箱中, 称取 150 mg 的粉末试样装入加压模具, 对其施加 200 MPa~600 MPa 的压力保压不少于 30s, 压片成直径为 1.0 cm 圆片, 测量圆片厚度。

B. 3. 2 将不锈钢片置于圆片上下表面形成阻塞电极, 放入加压模具中加压, 施加压力不低于 200 MPa,

B. 3. 3 在室温($25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$)下, 将加压模具的夹子和电化学工作站相连接。启动电化学工作站, 设置施加 0.5 V 的直流电压 60 min 后, 测试电流大小。

B. 4 计算结果和数据处理

固体电解质的电子电导率按照式(B.1)计算：

式中：

σ ——电子电导率, 单位为西门子每厘米 ($S \cdot cm^{-1}$) ;

d——圆片厚度，单位为厘米（cm）；

I—测得的电流, 单位为安培 (A);

S ——圆片面积，单位为平方厘米 (cm^2)；

U ——施加的直流电压，单位为伏特（V）。

附录 C (规范性) 空气稳定性测定方法

C. 1 原理

将硫化物固体电解质暴露在空气中一定时间后，通过电化学阻抗谱（EIS）测量其离子电导率的变化，空气暴露会导致电解质与水分和氧气反应生成杂质相（如 Li_2S 、 LiOH 等），从而降低离子电导率；通过对比暴露前后电导率的变化，可以定量评估电解质在空气中的稳定性及其降解程度。

C. 2 仪器与设备

- C. 2. 1 手套箱: $\text{H}_2\text{O} < 0.1 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 0.1 \text{ ppm}$ 。
 - C. 2. 2 粉末压片机: 压力 0 t~20 t。
 - C. 2. 3 加压模具: 内径 1.0 cm。
 - C. 2. 4 测厚仪: 0.1 μm 。
 - C. 2. 5 电化学工作站: 能满足交流阻抗测试, 最高频率不低于 1 MHz。

C.3 试验方法

- C. 3.1 按附录 A 的规定测定暴露前样品的离子电导率。

C. 3.2 称取 300 mg 试样平铺于内径为 70 mm 培养皿中，在露点不高于-40℃的环境中暴露，暴露时间不低于 4h。

C. 3.3 按附录 A 的规定测定暴露后样品的离子电导率。
0241
0242

C.4 计算结果和数据处理

固体电解质的空气稳定性按照式 (C.1) 计算:

式中：

λ_n —— n小时后固体电解质的空气稳定性，用百分数（%）表示；

σ_{tn} ——暴露n小时后固体电解质的离子电导率，单位为西门子每厘米（ $S \cdot cm^{-1}$ ）。

σ_0 ——暴露前固体电解质的离子电导率，单位为西门子每厘米 ($S \cdot cm^{-1}$)。

参考文献

- [1] T/CSAE 434-2025 全固态电池判定方法