

ICS 19.020

CCS K04

中国汽车工程学会2341

中国汽车工程学会2341

# 团 标 准

T/CSAE xx—20xx

## 固体电解质电化学稳定窗口测试方法 线性扫描伏安法

Test methods of electrochemical window of solid electrolytes —

Linear sweep voltammetry method

(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 测试条件 .....	1
4.1 一般条件 .....	2
4.2 仪器、仪表准确度 .....	2
5 预处理 .....	2
5.1 硫化物电解质粉体 .....	2
5.2 卤化物电解质粉体 .....	2
5.3 氧化物电解质粉体 .....	3
5.4 聚合物基电解质膜 .....	3
5.5 硫化物基电解质膜 .....	3
5.6 卤化物基电解质膜 .....	4
6 测试方法 .....	4
6.1 测试过程 .....	4
6.2 数据处理 .....	4
7 试验报告 .....	5

## 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：

本文件主要起草人：

# 固体电解质电化学稳定窗口测试方法 线性扫描伏安法

## 范围

本文件描述了采用线性扫描伏安法进行固体电解质电化学稳定窗口测试的测试条件、预处理、测试方法及试验报告。

本文件适用于氧化物、硫化物、卤化物电解质粉体及聚合物基、硫化物、卤化物电解质膜。

## 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 6672 塑料薄膜与薄片厚度的测定机械测量法

GB/T 6673 塑料薄膜与薄片长度和宽度的测定

## 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。

### 3.2

**氧化电位 oxidation potential**

表示固体电解质或膜材在一定电位下产生电化学反应或失去电子的能力的物理量。通常用伏特(V)作为单位。

### 3.3

**还原电位 reduction Potential**

表示固体电解质或膜材在一定电位下产生电化学反应或得到电子的能力的物理量。通常用伏特(V)作为单位。

## 4 测试条件

#### 4.1 一般条件

除另有规定外，各项试验应在下列环境条件下进行：

- 温度： $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ；
- 相对湿度：小于 45%；
- 气压： $86\text{kPa} \sim 106\text{kPa}$ 。

——硫化物、卤化物等对环境要求敏感的材料，应在不与试验环境发生反应的条件下进行测试，尤其对于长期测试类项目，宜在水氧含量可控的手套箱（水含量小于 0.1ppm，氧含量小于 0.1ppm）内进行测试。

注： $1 \text{ ppm} = 1 \text{ mL/m}^3$

#### 4.2 仪器、仪表准确度

仪器、仪表准确度应不低于以下要求：

- 质量测量装置： $\pm 0.1\%$  FS；
- 尺寸测量装置： $\pm 0.1\%$  FS；
- 施压装置：最大压强不小于  $600\text{MPa}$ ， $\pm 1\%$ ；
- 温度测量装置： $\pm 1^{\circ}\text{C}$ ；
- 湿度测量装置： $\pm 2\%$ （相对湿度）；
- 电压测量装置： $\pm 0.5\%$  FS；
- 电流测量装置： $\pm 0.5\%$  FS；
- 时间测量装置： $\pm 0.1\text{s}$ 。

### 5 预处理

#### 5.1 硫化物电解质粉体

具体预处理步骤如下：

- a) 取适量制造商提供的硫化物固体电解质粉体，如需烘烤，在  $80^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  烘箱中真空干燥  $1\text{h} \sim 3\text{h}$ ；
- b) 称取  $100\text{mg} \sim 200\text{mg}$  硫化物固体电解质粉体置于套筒内，采用振动等方式使其分布均匀；
- c) 将模具电池进行组装，使用加压设备对其缓慢施加不小于  $200\text{MPa}$  压强，施加压力时间不少于  $30\text{s}$ ，使粉末压成片；
- d) 将 c) 步骤的模具电池上下两个柱头全拔出取，一侧放入一片  $\phi 10\text{mm}$  阻塞电极（如：不锈钢箔、涂炭铝箔适用于氧化电位扫描使用），另一侧放入锂可逆电极（如：金属锂  $\phi 8\text{mm}$ ，，锂铟合金  $\phi 10\text{mm}$ ，以下如同），同时也将一片  $\phi 10\text{mm}$  阻塞电极置于可逆电极上；
- e) 将模具电池再次进行组装，利用压力设备对其缓慢施加不大于  $50\text{MPa}$  压强，压制模具电池不少于  $30\text{s}$ ，制作成由阻塞电极、固体电解质层、锂可逆电极、阻塞电极组成模具电池待测试；
- f) 测试压强与 e) 步骤中成型压强保持一致或根据制造商要求施加；
- g) 静置时间不少于  $1\text{h}$ 。

#### 5.2 卤化物电解质粉体

具体预处理步骤如下：

- a) 取适量制造商提供的卤化物固体电解质与硫化物固体电解质粉体，如需烘烤，在  $80^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  烘箱中真空干燥  $1\text{h} \sim 3\text{h}$ ；

- b) 称取 100mg~200mg 硫化物电解质粉体置于套筒内，采用振动等方式使其分布均匀；
- c) 将模具电池进行组装，使用加压设备对其缓慢施加不小于 200MPa 压强，施加压力时间不少于 30s，使粉末压成片；
- d) 将 c) 步骤的模具电池上下两个柱头全拔出取，待测卤化物固体电解质粉体（100mg~200mg）置于模具电池套筒内，并将模具电池进行组装，使用加压设备对其缓慢施加不小于 200MPa 压强，压制模具电池不少于 30s，使卤化物片置于硫化物电解质上成型。
- e) 随后将 d) 模具电池的上下两个柱头拔出，将放入一片  $\phi 10\text{mm}$  阻塞电极（如：不锈钢箔、涂炭铝箔适用于氧化电位扫描使用）放置卤化物固体电解质上方，另一侧硫化物电解质上方放入锂可逆电极、同时也将一片  $\phi 10\text{mm}$  阻塞电极置于可逆电极上；
- f) 将模具电池再次进行组装，使用加压设备对其缓慢施加不大于 50MPa 压强，压制模具电池不少于 30s，制作成由阻塞电极、固体电解质层（卤化物电解质层与硫化物电解质层）、锂可逆电极、阻塞电极组成模具电池待测试；
- g) 测试压强与 f) 步骤中成型压强保持一致或根据制造商要求施加；
- h) 静置时间不少于 1h。

### 5.3 氧化物电解质粉体

具体预处理步骤如下：

- a) 取适量制造商提供的氧化物电解质粉体，如需烘烤，在  $80^\circ\text{C}\pm2^\circ\text{C}$  烘箱中真空干燥 1h~3h；
- b) 称取 100mg~200mg 电解质粉体，置于压力模具内，采用振动等方式使其均匀分布，使用加压设备对压力模具缓慢施加不小于 200MPa 压强，保压时间不少于 30s，使粉末压片成型，取出压制好的陶瓷圆片；
- c) 按照制造商规定的烧结方式进行处理，制备成电解质陶瓷片样品；
- d) 将烧结得到的陶瓷片样品，依次采用 P500、P1500、P3000 砂纸打磨光滑，且 P3000 砂纸打磨后目测均匀光滑，无不均匀区域，依据 GB/T 6672 和 GB/T 6673 测试并记录厚度、直径，并根据直径计算陶瓷片样品面积；
- e) 采用离子溅射装置对陶瓷圆片两个表面进行喷金处理，使喷金层均匀且致密，采用万用表欧姆档验证圆片任意两点间导通性，将圆片侧面的喷金层用砂纸小心打磨干净，以防止两侧电子导通；
- f) 将圆片另一侧使用金属锂进行贴合；
- g) 完成扣式电池（标准不锈钢垫片/固体电解质/金属锂/标准不锈钢垫片/弹片）的装配后待测。其中扣式电池的封装压力宜为 5MPa。

### 5.4 聚合物基电解质膜

具体预处理步骤如下：

- a) 选取直径不大于 18mm 的膜类样品，并记录样品直径；
- b) 将 CR2032 型扣电零部件（上下盖、垫片、弹片）放入真空烘箱内  $80^\circ\text{C}\pm2^\circ\text{C}$  烘烤，时间不少于 8h，后冷却至室温备用；
- c) 在手套箱完成扣式电池（标准不锈钢垫片/固体电解质/金属锂/标准不锈钢垫片/弹片）的装配。扣式电池的封装压力宜为 5MPa。

### 5.5 硫化物基电解质膜

具体预处理步骤如下：

- a) 选取  $\phi 10\text{mm}$  的电解质膜样品及  $\phi 10\text{mm}$  的阻塞电极；

b) 硫化物固体电解膜置于套筒内，将模具电池进行组装，使用加压设备对其缓慢施加不小于200MPa压强，施加压力时间不少于30s，使膜压成型；

c) 将b)步骤的模具电池上下两个柱头全拔出取，一侧放入一片 $\phi 10\text{mm}$ 的阻塞电极（如：不锈钢箔、涂炭铝箔适用于氧化电位扫描使用），另一侧放入锂可逆电极、同时也将一片 $\phi 10\text{mm}$ 阻塞电极置于可逆电极上；

d) 将模具电池再次进行组装，利用压力设备对其缓慢施加不大于50MPa压强，压制模具电池不少于30s，制作成由阻塞电极、固体电解质层、锂可逆电极、阻塞电极组成模具电池待测试；

e) 测试压强与d)步骤中成型压强保持一致或根据制造商要求施加；

f) 静置时间不少于1h。

## 5.6 卤化物基电解质膜

具体预处理步骤如下：

a) 选取 $\phi 10\text{mm}$ 的卤化物电解质膜样品及 $\phi 10\text{mm}$ 的阻塞电极；

b) 称取100mg~200mg硫化物电解质粉体置于套筒内，采用振动等方式使其分布均匀；

c) 将模具电池进行组装，使用加压设备对其缓慢施加不小于200MPa压强，施加压力时间不少于30s，使粉末压成片；

d) 将c)步骤的模具电池上下两个柱头全拔出取，待测卤化物固体电解质膜置于模具电池套筒内，随后在放置卤化物固体电解质上放入阻塞电极（如：不锈钢箔、涂炭铝箔适用于氧化电位扫描使用），另一侧硫化物电解质上方放入锂可逆电极、同时也将一片 $\phi 10\text{mm}$ 阻塞电极置于可逆电极上；

e) 将模具电池再次进行组装，使用加压设备对其缓慢施加不大于50MPa压强，压制模具电池不少于30s，制作成由阻塞电极、固体电解质层（卤化物电解质膜层与硫化物电解质粉层）、锂可逆电极、阻塞电极组成模具电池待测试。

f) 测试压强与e)步骤中成型压强保持一致或根据制造商要求施加；

g) 静置时间不少于1h。

## 6 测试方法

### 6.1 测试过程

按以下步骤测试：

a) 打开电化学工作站；

b) 将按照第5章完成预处理的样品或模具电池的引出端子与电化学工作站的夹具相连；

c) 打开电化学工作站LSV模式，设置电位上限6.0V（对锂电位），从初始电位以0.1mV/s开始扫描。开始测试，采集电位、电流，将电流值除于被测电极的有效面积得出电流密度值，并制作电位-电流密度曲线。如果电流密度达到所要求的突变值不小于 $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，则记录下该点的电位，此电压为氧化电位。

f) 打开电化学工作站LSV模式，设置电压下限0V，从初始电位以0.1mV/s开始扫描。开始测试，采集电位、电流，将电流值除于被测电极的有效面积得出电流密度值，并制作电位-电流密度曲线。如果电流密度达到所要求的突变值不小于 $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，就记录下该点的电位，此电压为还原电位。

### 6.2 数据处理

按照公式(1)计算被测样品上电流密度。

$$J = \frac{I}{S}$$

式中：

$J$ ——被测样品上的电流密度，单位为微安每平方厘米（ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ）；

$I$ ——被测样品上的电流，单位为微安（ $\mu\text{A}$ ）；

$S$ ——被测样品有效反应面积，单位为平方厘米（ $\text{cm}^2$ ）；

测试结果应保留到小数点后两位有效数字。

## 7 试验报告

试验报告应至少包括下列内容：

- 试样（尺寸、状态描述、送样日期等）；
- 测试环境（温度、湿度）；
- 仪器设备（编号、有效期）；
- 使用的标准（包括发布或出版年号）；
- 分析结果及其表示；
- 与基本分析步骤的差异；
- 测定中观察到的异常现象；
- 试验日期。