

ICS 点击此处添加 ICS 号

CCS 点击此处添加 CCS 号

T/CASME

团 体 标 准

T/ CASME—XXXX

锂离子电池用多孔硅碳负极材料

Porous silicon-carbon anode materials for lithium-ion 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。

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中国中小商业企业协会 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	2
6 检验规则	3
7 包装、运输和贮存	4
附录 A（规范性） 0.1C 首次放电比容量和 0.1C 首次库仑效率的测定方法	6

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。

本文件由××××提出。

本文件由××××归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

锂离子电池用多孔硅碳负极材料

1 范围

本文件规定了锂离子电池用多孔硅碳负极材料的术语、分类、技术要求、试验方法、检验规则及包装、运输和贮存等。

本文件适用于锂离子电池用多孔硅碳负极材料。

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 191—2008 包装储运图示标志
- GB/T 2828.1—2012 计数抽样检验程序 第1部分：按接收质量限(AQL)检索的逐批检验抽样计划
- GB/T 2829—2002 周期检验计数抽样程序及表(适用于对过程稳定性的检验)
- GB/T 4369—2015 锂
- GB/T 5187 铜及铜合金箔材
- GB/T 6388 运输包装收发货标志
- GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法
- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB/T 13732—2009 粒度均匀散料抽样检验通则
- GB/T 14849.6—2014 工业硅化学分析方法 第6部分：碳含量的测定 红外吸收法
- GB/T 19077—2024 粒度分析 激光衍射法
- GB/T 19587—2017 气体吸附BET法测定固态物质比表面积
- GB/T 21653 镍及镍合金线和拉制线坯
- GB/T 23365 钴酸锂电化学性能测试 首次放电比容量及首次充放电效率测试方法
- GB/T 24533—2019 锂离子电池石墨类负极材料
- GB/T 26125—2011 电子电气产品 六种限用物质(铅、汞、镉、六价铬、多溴联苯和多溴二苯醚)的测定
- GB/T 33827—2017 锂电池用纳米负极材料中磁性物质含量的测定方法
- GB/T 38823—2020 硅炭

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

多孔硅碳负极材料 Porous silicon Porous silicon-carbon composite anode materials

锂离子电池中以纳米硅与多孔碳基体通过复合工艺制备的多孔硅碳复合粉体材料作为负极活性物质的材料。多孔硅碳负极材料与正极材料在一定体系下协同作用实现锂离子电池多次充电和放电，在充电过程中，多孔硅碳负极接受锂离子的嵌入，而放电过程中，实现锂离子的脱出。

3.2

比容量 specific capacity

在规定条件下，单位质量活性物质的充放电电化学容量，单位为毫安时每克(mAh/g)。

3.3

比表面积 specific surface

单位质量的表面积。

3.4

压实密度 compaction density

在规定条件下，粉体经压力压缩压实后所测得单位体积的质量。

3.5

振实密度 tap density

在规定条件下，粉体经振实后所测得单位体积的质量。

4 技术要求

4.1 多孔硅碳负极材料产品分类

根据产品的首次放电比容量可分为四类：

- 600 mAh/g ≤ 首次放电比容量 < 900 mAh/g，用 SiC-I 表示；
- 900 mAh/g ≤ 首次放电比容量 < 1200 mAh/g，用 SiC-II 表示；
- 1200 mAh/g ≤ 首次放电比容量 < 1500 mAh/g，用 SiC-III 表示；
- 首次放电比容量 ≥ 1500 mAh/g，用 SiC-IV 表示。

4.2 理化指标

多孔硅碳负极材料产品的理化指标应符合表1所列要求，且产品的各项指标必须达到该类别产品的关键技术要求，未满足者不列入该类别。对于有特殊要求的产品，其性能要求及验收方式应由供需双方协商确定。

表 1 多孔硅碳技术指标

技术指标			产品代号				
			SiC-I	SiC-II	SiC-III	SiC-IV	
理化性能	粒度分布/ μm	D10	≥1.2	≥1.2	≥1.2	≥1.2	
		D50	7.5±2.0	7.5±2.0	7.5±2.0	7.5±2.0	
		D90	≤20	≤20	≤20	≤20	
		比表面积*/ (m^2/g)	≤400.0	≤300.0	≤200.0	≤100.0	
		振实密度*/ (g/cm^3)	≥0.5	≥0.5	≥0.5	≥0.5	
		碳含量 (质量分数) /%	≥60.0	≥50.0	≥40.0	≥30.0	
		压实密度*/ (g/cm^3)	≥1.2	≥1.1	≥1.0	≥1.0	
		硅含量 (质量分数) /%	≥10.0	≥20.0	≥30.0	≥40.0	
		水分含量 (质量分数) /%	≤0.5	≤0.5	≤0.5	≤0.5	
		磁性物质含量* ($\text{Fe}+\text{Cr}+\text{Ni}+\text{Zn}$) /mg/kg	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1	
		微量金属元*/mg/kg	Fe	≤30	≤30	≤30	≤30
			Co	≤10	≤10	≤10	≤10
			Cu	≤5	≤5	≤5	≤5
			Ni	≤5	≤5	≤5	≤5
	Al		≤10	≤10	≤10	≤10	
	Zn		≤10	≤10	≤10	≤10	
电化学性能(扣式电池)	0.1 C首次放电比容量*/ (mAh/g)		600~900	900~1200	1200~1500	≥1500	
	0.1 C首次库伦效率		≥70.0	≥70.0	≥70.0	≥70.0	
限用物质*			通过	通过	通过	通过	

注：带*的指标为关键指标，不带*的指标为参考指标。

5 试验方法

5.1 外观

自然光条件下目视观察。

5.2 粒度分布

按照GB/T 19077-2024进行测定。测试条件：折射率2.61。

5.3 比表面积

按照GB/T 19587-2017进行测定。

5.4 振实密度

按照GB/T 24533-2019进行测定。

5.5 碳含量

按照GB/T 14849.6-2014进行测定。

5.6 硅含量

按照GB/T 38823-2020进行测定。

5.7 压实密度

按照GB/T 24533-2019进行测定。

5.8 水分含量

按照GB/T 24533-2019进行测定。

5.9 磁性物质含量

按照GB/T 33827-2017进行测定。

5.10 微量金属元素含量

按照GB/T 38823-2020进行测定。

5.11 限用物质

按照GB/T 26125-2011进行测定。

5.12 首次库仑效率

按照附录A的规定进行测定。

5.13 首次放电比容量

按照附录A的规定进行测定。

6 检验规则

6.1 采样方法

6.2 取样

多孔硅碳的取样应按照GB/T 13732-2009规定执行。取样操作应在干燥环境中进行，使用洁净的304不锈钢取样钎（直径 ≤ 30 mm），沿轴线插入深度不小于包装高度的4/5，取样范围为包装内物料中心轴线周围20 mm。抽样过程应遵循GB/T 2828.1-2012和GB/T 2829-2002中相关的抽样规定。

6.2.1 样品标签

样品盛入聚乙烯（PE）样品罐或其他同类型防水密封容器，应在外壁贴上标签，标签包括下列内容：

- a) 样品类别及编号；
- b) 总体物料批号及数量；
- c) 样品量；
- d) 采样日期；

e) 采样者姓名。

6.2.2 样品保存

样品应密封保存，并贮存在防破包、防雨、防潮等环境。
备用样品有效贮存期为12个月。

6.3 检验分类

6.3.1 出厂检验

本文件规定的产品应进行逐批检验和周期检验。每批产品应逐批检验，比容量、充放电效率等电化
学性能项目进行周期检验，周期检验每1个月至少应进行1次。

注：充放电效率：在规定条件下，活性物质的放电容量与充电容量的百分比。

6.3.2 型式检验

对本文件中规定的技术要求全部进行检验。在有下列情况之一时进行型式检验：

- a) 原材料的型号、供货厂家等有变更时；
- b) 生产工艺流程有变化时；
- c) 生产设备停产半年以上，又开始生产时；
- d) 客户有特殊要求时；
- e) 正常情况下每年不少于1次型式检验。

6.3.3 产品的检验项目

产品的检验项目包括外观质量、水分含量、粒度分布、比表面积、振实密度、压实密度、碳含量、
硅含量、磁性物质、微量金属元素、0.1C首次放电比容量、0.1C首次库仑效率、限用物质检验合格后
盖质量检验章。

6.3.4 验收规则

6.3.4.1 产品符合表1中技术指标要求为合格品。若有1项指标未达标准的要求，应从同批产品的取
样袋中加倍取样对不合格项复检，复检全部合格判为合格，有一项不合格判为不合格。

6.3.4.2 产品包装无破损，产品无异常结块为合格品。若外观质量检验不合格，判该桶(袋)产品不合格。

6.3.4.3 按GB/T 23365规定的方法制成6支试验电池，任取其中3支电池做电化性能的的检验，若有
2支性能都达不到本标准要求，判该批产品不合格；但允许另取三支电池做重复试验，若有2支性能都达
到本标准要求，判该批产品合格。

6.3.4.4 生产厂应保证出厂的产品符合本标准规定的要求，每批产品出厂时，随货附带检验报告。

6.3.4.5 收货方复验期限为2个月，如有异议时，应双倍取样重新检验，如仍有争议，由具有资质的
第三方检测机构检验。

7 包装、运输和贮存

7.1 包装

7.1.1 产品的包装应符合GB/T 191-2008的规定。

7.1.2 包装应在干燥环境条件下进行，先将产品装入防水包装袋（推荐用PE密封袋、铝塑密封袋），
每袋净重25.00 kg。特殊的包装要求由供需双方商定。

7.1.3 包装好后的产品再用外包装材料包装，包装材料由供需双方商定。

7.1.4 标志应符合GB/T 6388的规定，一般应包括下列内容，也可根据客户需求进行标志：

- a) 产品名称；
- b) 产品批号及规格；
- c) 净重；
- d) 制造日期、生产批号或出厂日期、编号；
- e) 检验日期；

- f) 供方名称、地址；
- g) 防潮标志；
- h) 其他标识；
- i) 本标准的编号。

7.2 储存和运输

- 7.2.1 产品在仓库内贮存过程中应避免受潮。
- 7.2.2 产品堆放应整齐、清洁，生产批号等标志应能清晰辨认。
- 7.2.3 避免与可使产品变质或使包装袋损坏的物品混存、混运。
- 7.2.4 产品在运输过程中应避免损坏包装。凡漏出包外的产品，不得返入包内。
- 7.2.5 供方应提供本产品的安全技术说明书（MSDS）和安全标签。

附录 A (规范性)

0.1C 首次放电比容量和 0.1C 首次库仑效率的测定方法

A.1 方法提要

A.1.1 首次放电比容量（脱锂）

在 $24\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下，按电池充放电测试仪器操作规程，测试以金属锂为负电极的扣式半电池首次放电比容量（脱锂）。

A.1.2 首次库仑效率

在 $24\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下，按照电池充放电测试仪器操作规程，对以金属锂为负电极组装的扣式半电池进行测试，首次放电比容量（脱锂）与首次充电比容量（嵌锂）的比值即为首次库仑效率。

A.2 试剂及材料

- 导电剂：导电碳黑或相同类型导电炭黑，导电碳黑的灰分含量应不高于 0.05%，水分含量应不高于 0.1%，比表面积为 $50\text{ m}^2/\text{g}\sim 80\text{ m}^2/\text{g}$ ，中值粒径 D50 为 $30\text{ nm}\sim 60\text{ nm}$ ；
- 粘结剂：羧甲基纤维素钠 (CMC) 和丁苯橡胶 (SBR) 或同等性能粘结剂。羧甲基纤维素钠 (CMC) 的黏度应为 $1500\text{ mPa}\cdot\text{s}\sim 3100\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、1% 固含量溶液)，pH 应为中性。丁苯橡胶 (SBR) 应为 48% 固含量溶化乳液；
- 纯水：应符合 GB/T 6682 中三级水的要求；
- 金属锂片：应符合 GB/T 4369 中金属锂片的要求，直径应不小于为 16 mm ，厚度应不小于 0.5 mm ；
- 多孔硅碳集流体：铜箔应符合 GB/T 5187 的要求，厚度为 $7\text{ mm}\sim 15\text{ mm}$ ；
- 锂集流体：镍网应符合 GB/T 21653 的要求，直径应不小于 14 mm ，厚度应不小于 0.15 mm 。
- 隔膜：聚乙烯-聚丙烯复合膜，直径为 $18\text{ mm}\sim 20\text{ mm}$ ；
- 电解液：1 mol/L LiPF_6 的 EC (碳酸乙烯酯) / DMC (碳酸二甲酯) / EMC (碳酸甲乙酯) (EC 与 DMC 与 EMC 体积比为 1:1:1) 电解液或相同类型电解液；
- 扣式电池组件：型号为 CR2025 或同等性能电池组件。标准结构件包括负极壳、垫片、弹簧支撑片、正极壳。

A.3 仪器与设备

A.3.1 电池测试仪

电池测试仪的电流精度为 $(0.05\% \text{ RD}+0.05\% \text{ FS})$ ，电压精度为 $(0.05\% \text{ RD}+0.05\% \text{ FS})$ 或相同类型测试仪。

注：RD 表示读数，FS 表示量程。

A.3.2 惰性气氛（氩气）手套箱

一个标准大气压，99.999% 的惰性气体（氩气），水分含量低于 $1\text{ mg}/\text{m}^3$ 、氧气含量低于 $1\text{ mg}/\text{m}^3$ ，箱体总泄漏率 (体积分数) $\leq 5\times 10^{-4}\text{ h}^{-1}$ 。

A.3.3 真空干燥箱

真空度 $< 100\text{ Pa}$ ，温度范围：室温 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，温度最大波动度 $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，温度指示误差 $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，温度均匀度 $\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

A.3.4 鼓风干燥箱

温度范围：室温 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，温度最大波动度 $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、温度指示误差 $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，温度均匀度 $\pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
干燥器皿相对湿度 $< 25\%$ 或相同类型干燥器皿。

A.3.5 天平

分度值为0.0001 g和0.000 01 g。

A.3.6 搅拌器

搅拌转速为800~2000 r/min。

A.3.7 涂膜涂布器

刮刀高度为200 μm ~350 μm 。

A.4 试样的制备

A.4.1 极片的制作过程应在温度 $24^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ ，相对湿度 $\leq 30\%$ 的环境条件下。

A.4.2 将试样和导电炭黑在 120°C 下烘烤4 h后，转到在干燥器皿内冷却。试样、导电炭黑、粘结剂（C MC：SBR（折算成固含量）=1:1）按其质量分数比为75：15：10计算，分别用电子天平称量。称取4.55 g试样和0.15 g导电剂的混合物粉末（准确到0.0001g）至容量50 mL的小烧杯中，然后在该烧杯中加入6.0g浓度为5%的PAA水溶液，最后采用行星式搅拌机调制成膏状物（搅拌时间15 min，搅拌速度2000r/min）。

A.4.3 将称量的试剂和材料加入行星式搅拌机下的烧杯中，然后在该烧杯中加入纯水，最后采用行星式搅拌机进行混合搅拌，搅拌时间应为8~15 min，搅拌速度应为800~2000 r/min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。

A.4.4 将A.4.1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，刮刀高度为200 μm ~350 μm 。然后放入鼓风干燥箱中，温度为 90°C ~ 110°C ，烘烤时间应不少于2 h，获得单面面密度为 60 g/m^2 ~ 100 g/m^2 的极片。

A.4.5 烘烤的极片裁去片头3 cm和片尾2 cm，然后裁成长方形带状，将极片进行辊压，极片压实密度为 1.3 g/cm^3 ~ 1.52 g/cm^3 。使用冲片机将长方形带状极片冲出直径为6 mm~16 mm的足够数量的极片，用电子天平准确称重，其质量记为 m （准确到0.00001 g）。使用称量纸包好后放入真空干燥箱中，在 110°C ~ 120°C 真空条件下干燥，烘烤不少于8 h。制得多孔硅炭工作电极。

A.4.6 在氩气气氛手套箱中裁剪金属锂，直径应不小于为16 mm，厚度应不小于0.5 mm。然后进行装配，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，装配时所有组件应居中对齐。

A.4.7 以上述步骤制成的正极材料电极和对电极，与1 mol/L LiPF₆的EC（碳酸乙烯酯）/DMC（碳酸二甲酯）/EMC（碳酸甲乙酯）（EC与DMC与EMC体积比为1:1:1）电解液（或相同类型电解液），电解液添加总量为30 μL ~80 μL 。在手套箱中组装成密封完好的符合电极体系的半电池。

A.4.8 对组装的试验电池逐一编号并做记录。

注：试样电池在手套箱内制备，温度 $24^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ ，水分含量小于或等于 1 mg/m^3 ，氧气含量小于或等于 1 mg/m^3 。

A.5 测试步骤

A.5.1 将扣式电池在电池程控测试仪上进行充放电循环，计算6个扣式电池的平均数据。首次放电比容量和首次库仑效率的测试条件为：充放电倍率为0.1 C，电压范围为0.001 V至1.5 V。

A.5.2 测定首次放电比容量和首次库仑效率时，充放电制度如下：

- a) 静置 2 h；
- b) 0.1 C恒流放电至 0.005 V, 0.09 C恒流放电至 0.001 V, 0.08 C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, 0.04 C恒流放电至 0.001 V, 0.03 C恒流放电至 0.001 V, 0.02 C恒流放电至 0.001 V；
- c) 静置 15 min；
- d) 0.1 C充电至 1.5 V；
- e) 静置 15 min。

A.6 结果计算与数据处理

A.6.1 试样的首次放电比容量和首次库仑效率，按式（A.1）和式（A.2）计算。

$$Q_1(cha) = C_1(cha) / m \quad \text{..... (A.1)}$$

$$Q_1(dis) = C_1(dis) / m \quad \text{..... (A.2)}$$

式中：

m ——活性物质质量，单位为克（g）；

$Q_1(cha)$ ——以0.1 C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）；

$C_1(cha)$ ——以0.1 C倍率电流充放电时首次充电容量，单位为毫安时（mAh/g）；

$Q_1(dis)$ ——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）；

$C_1(dis)$ ——0.1 C倍率电流充放电时首次放电容量，单位为毫安时（mAh）。

A.6.2 试样的首次库仑效率按式（A.3）计算：

$$E_1 = Q_1(dis) / Q_1(cha) \times 100\% \quad \text{..... (A.3)}$$

式中：

E_1 ——一次库仑效率；

$Q_1(cha)$ ——以0.1 C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）；

$Q_1(dis)$ ——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）。

A.6.3 按照GB/T 8170的进舍规则进行数值修约。首次放电比容量和首效均保留至小数点后一位。

A.7 试验报告

应包含以下内容：

- a) 样品名称、批号、测试日期、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) 在试验中观察到的异常现象；
- d) 任何不包括在本标准中的操作或是自由选择的试验条件。