

团 体 标 准

T/DZJN/XXXX

半固态锂离子电池用聚合物固态电解质

Polymer solid electrolyte for semi-solid lithium-ion batteries

(征求意见稿)

20XX-XX-XX 发布

20XX-XX-XX 实施

中国电子节能技术协会

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 1

 4.1 固化前外观 1

 4.2 固化后外观 2

 4.3 理化性能 2

5 试验方法 2

 5.1 一般规定 2

 5.2 物理指标 3

 5.3 电化学指标 4

 5.4 化学指标 5

6 检验规格 7

 6.1 检查和验收 7

 6.2 鉴定检验 7

 6.3 逐批检验 8

7 包装、标志、运输和贮存 8

 7.1 包装 8

 7.2 标志 8

 7.3 运输 9

 7.4 贮存 9

8 订货单内容 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。

本文件由中国电子节能技术协会提出并归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

半固态锂离子电池用聚合物固态电解质

1 范围

本文件规定了半固态锂离子电池用聚合物固态电解质的术语、定义、技术要求、试验方法、检验规则、包装、标志、运输及贮存。

本文件适用于半固态锂离子电池用聚合物固态电解质。

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 3143 液体化学产品颜色测定法(Hazen 单位-铂-钴色号)

GB/T 6682-2008 分析实验室用水规格和试验方法

GB 15258 化学品安全标签编写规定

GB/T 15357 表面活性剂和洗涤剂 旋转粘度计测定液体产品的粘度和流动性质

GB/T 23942 化学试剂 电感耦合等离子体原子发射光谱法通则

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

半固态锂离子电池 semi-solid lithium-ion battery

电芯中同时存在固态电解质（3.2）和液态电解质的锂离子电池体系。

3.2

固态电解质 solid-state electrolyte

物质存在状态为固态、凝胶态或半流质等不可自由流动形态的电解质体系。

3.3

聚合物固态电解质 polymer solid-state electrolyte

成分含有聚合物或以聚合物为主体的固态电解质（3.2）。

3.4

预聚溶液 prepolymer solution

在进行固化之前尚处于液态的聚合物固态电解质。

4 技术要求

4.1 固化前外观

预聚溶液应为自由流动液体。

4.2 固化后外观

聚合物固态电解质应为固态、凝胶态或半流质等不可自由流动的形态。

4.3 理化性能

半固态锂离子电池用聚合物固态电解质的技术指标应符合表 1 的要求。

表 1 半固态锂离子电池用聚合物固态电解质的技术指标

类别	指标项		单位	技术指标
物理指标	色度 ^a		Hazen	≤50.0
	粘度		mPa·s	标称值±1.0
	密度		g/cm ³	标称值±0.05
电化学指标	离子电导率	预聚溶液	mS/cm	标称值±0.50
		聚合物固态电解质	mS/cm	标称值±0.50
	电化学稳定窗口		V	≥3.5
化学指标	固化时间 ^b		h	标称值±2
	水分 ^c		mg/kg	≤20.00
	游离酸 ^d （以 HF 计）		mg/kg	≤50.00
	金属杂质含量	钾（K）	mg/kg	≤1.0
		钠（Na）	mg/kg	≤5.0
		铁（Fe）	mg/kg	≤1.0
		钙（Ca）	mg/kg	≤1.0
		铅（Pb）	mg/kg	≤1.0
		铜（Cu）	mg/kg	≤1.0
		锌（Zn）	mg/kg	≤1.0
		镍（Ni）	mg/kg	≤1.0
		铬（Cr）	mg/kg	≤1.0
		铝（Al）	mg/kg	≤1.0
		镉（Cd）	mg/kg	≤1.0
		汞（Hg）	mg/kg	≤1.0
		镁（Mg）	mg/kg	≤1.0
		砷（As）	mg/kg	≤1.0
	氯离子(Cl ⁻)含量		mg/kg	≤1.0
^a ：特殊组分半固态锂离子电池用聚合物固态电解质的色度由供需双方协商决定；				
^b ：特殊组分半固态锂离子电池用聚合物固态电解质的固化温度由供需双方协商决定；				
^c ：特殊组分半固态锂离子电池用聚合物固态电解质的水分由供需双方协商决定；				
^d ：特殊组分半固态锂离子电池用聚合物固态电解质的游离酸由供需双方协商决定。				

5 试验方法

5.1 一般规定

5.1.1 本文件所用试剂在没有注明其他要求时，应为分析纯试剂。

5.1.2 本文件所用水在没有注明其他要求时,应符合或优于 GB/T 6682-2008 中三级水的要求。

5.1.3 若无特殊要求,试验环境应满足以下条件:

- a) 温度: 18 °C~30 °C;
- b) 相对湿度: ≤70%RH。

5.2 物理指标

5.2.1 固化前外观

采用目视检查。将 100 mL 预聚溶液倒入透明的玻璃烧杯中,在日光或日光灯照射下目测。

5.2.2 固化后外观

采用目视检查。将 15 g 预聚溶液倒入透明的 20 mL 玻璃瓶中(瓶径 2 cm~3 cm),高温加热固化至对应的固化时间,在日光或日光灯照射下目测。

5.2.3 色度

预聚溶液的色度按照 GB/T 3143 的规定进行。

5.2.4 粘度

预聚溶液的粘度按照 GB/T 15357 的规定进行。

5.2.5 密度

5.2.5.1 仪器设备

密度试验仪器设备应符合以下要求:

- a) 电子天平: 最小分度值为 0.1 mg;
- b) 密度瓶(含温度计): 容量为 25 mL, 温度计最小分度值为 0.2 °C;
- c) 恒温水浴设备: 温度控制在 (25.0±0.1) °C。

5.2.5.2 试验步骤

5.2.5.2.1 将密度瓶洗净并干燥,带温度计及侧孔罩称量。

5.2.5.2.2 取下温度计及侧孔罩,用新煮沸并冷却至 20 °C 左右的水充满密度瓶,不应带入气泡。

5.2.5.2.3 插入温度计,并将密度瓶置于 (25.0±0.1) °C 的恒温水浴中,至密度瓶中液体温度达到 25 °C,并使侧管中的液面与侧管管口平齐。

5.2.5.2.4 立即盖上侧孔罩,取出密度瓶,用滤纸擦干其外壁上的水,立即称量(准确读数至 0.0001 g)。

5.2.5.2.5 用预聚溶液代替水重复以上的操作。

5.2.5.2.6 每次检测做两个平行试验,平行试验测定值的绝对差值应 ≤0.002 g/cm³。

5.2.5.3 结果处理

按照公式(1)计算聚合物固态电解质的密度:

$$\rho = \frac{\rho_0 \cdot m_1}{m_2} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

ρ ——聚合物固态电解质的密度,单位为克每立方厘米(g/cm³);

ρ_0 ——在 25 °C 时蒸馏水的密度, 0.9971 g/cm³;

m_1 ——充满密度瓶所需试样的质量，单位为克（g）；

m_2 ——充满密度瓶所需水的质量，单位为克（g）。

取两个平行试验测定值的算术平均值作为检测结果。

5.3 电化学指标

5.3.1 离子电导率

5.3.1.1 仪器设备

离子电导率试验仪器设备应符合以下要求：

a) 离子电导率仪：测量范围（0~100） mS/cm；

b) 电导电极：电极常数与测量范围匹配；

c) 温度计：最小分度值为0.1 °C；

d) 手套箱：水分 ≤ 1 ppm、氧含量 ≤ 1 ppm。

5.3.1.2 试剂

氯化钾（KCl）电导率标准溶液：0.1 mol/L，25 °C时离子电导率值为 12.852 mS/cm。

5.3.1.3 预聚溶液离子电导率试验步骤

5.3.1.3.1 打开离子电导率仪，预热 0.5 h。

5.3.1.3.2 用 0.1 mol/L 的氯化钾（KCl）离子电导率标准溶液校正仪器。

5.3.1.3.3 向 100 mL 洁净塑料杯中加入约 20 g 预聚溶液，温度控制在（25 $\pm$ 3） °C，将电极和温度计插入预聚溶液中，调节仪器温度，使仪器补偿温度与待测预聚溶液温度一致，读数稳定后即为 25 °C 下预聚溶液的离子电导率。

5.3.1.3.4 每次检测应做两个平行试验，平行试验测定值的绝对差值应 ≤ 0.2 mS/cm。

5.3.1.4 聚合物固态电解质离子电导率试验步骤

5.3.1.4.1 打开离子电导率仪，预热 0.5 h。

5.3.1.4.2 用 0.1 mol/L 的氯化钾（KCl）离子电导率标准溶液校正仪器。

5.3.1.4.3 在手套箱中向 100 mL 洁净玻璃瓶中加入约 20 g 预聚溶液，并插入离子电导率电极，用封口膜充分缠绕电极与瓶口，使电极固定且瓶口密闭，整体转移至高温环境，加热至对应固化时间。

5.3.1.4.4 将凝胶瓶与电极整体的温度控制在（25 $\pm$ 3） °C，将温度计插入电解质中，调节仪器温度，使仪器补偿温度与待测电解质温度一致，读数稳定后即为 25 °C 下电解质的离子电导率。

5.3.1.4.5 每次检测应做两个平行试验，平行试验测定值的绝对差值应 ≤ 0.2 mS/cm。

5.3.1.5 结果处理

取两个平行试验测定值的算术平均值作为检测结果。

5.3.2 电化学稳定窗口

5.3.2.1 仪器设备

电化学工作站。

5.3.2.2 扣电制备

在水分 ≤ 1 ppm 和氧含量 ≤ 1 ppm 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，预聚溶液作为电解质，按照顺序（正极壳 $\rightarrow$ 不锈钢片 $\rightarrow 20\ \mu\text{L}$ 预聚溶液 $\rightarrow$ 隔膜 $\rightarrow 60\ \mu\text{L}$ 预聚溶液 $\rightarrow$ 锂片 $\rightarrow$ 惰性填充材料 $\rightarrow$ 负极壳）组装成“锂//标准不锈钢垫片”CR2032 实验电池，转移至高温环境，加热至对应固化时间。

5.3.2.3 分析步骤

5.3.2.3.1 打开电化学工作站，调用线性扫描（LSV）程序。

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

5.3.2.3.3 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头。

5.3.2.3.4 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。

5.3.2.4 结果处理

观察电压电流曲线，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，此时的电压值作为该电解质的氧化电位。

5.4 化学指标

5.4.1 固化时间

5.4.1.1 仪器设备

固化时间试验仪器设备应符合以下要求：

- a) 手套箱：水分 ≤ 1 ppm、氧含量 ≤ 1 ppm；
- b) 恒温箱：温度偏差 $\pm 2.0^{\circ}\text{C}$ ；
- c) 20mL 玻璃瓶：瓶径 2 cm~3 cm。

5.4.1.2 试验步骤

在手套箱中将 15 g 预聚溶液倒入透明的 20 mL 玻璃瓶中（瓶径 2 cm~3 cm）密封，转移至恒温箱在恒定温度下（例如 50°C ）静置固化，跟踪固化情况，直至某一时刻预聚溶液转变为不可流动态的聚合物固态电解质，且样品上表面不会随瓶身倾斜而脱落瓶壁，即为对应温度下的固化时间。

5.4.2 水分的测定

5.4.2.1 仪器设备

水分试验仪器设备应符合以下要求：

- a) 库仑法卡氏水分测定仪：测量范围为 $10\ \mu\text{g}\sim 200\ \text{mg}$ ；
- b) 电子天平：最小分度值为 1 mg；
- c) 手套箱：水分 ≤ 1 ppm；
- d) 注射器：5 mL。

5.4.2.2 试剂

卡尔费休试剂（库伦法）。

5.4.2.3 测试步骤

5.4.2.3.1 本试验中所有操作都在手套箱中进行，调节手套箱内部水分 ≤ 1 ppm。

5.4.2.3.2 库仑法卡氏水分测定仪放置在手套箱中平衡 30 min。

5.4.2.3.3 在电子天平上用差量法称量（3~5）g 试样（准确读数至 0.001 g），试样用注射器抽取。

5.4.2.3.4 将抽取的试样从进样口注入滴定池，充分搅拌 10 s 后开始滴定。

5.4.2.3.5 滴定结束后，输入试样质量，记录试样中的水分测定结果。

5.4.2.3.6 每次检测应做两个平行试验，平行试验测定值的绝对差值应 ≤ 2 ppm。

5.4.2.4 结果处理

取两次平行试验测定值的算术平均值作为检测结果。

5.4.3 游离酸的测定

5.4.3.1 原理

将指示电极和参比电极浸入同一被测溶液中，在滴定过程中，参比电极的电位保持恒定，指示电极的电位随被测物质浓度的变化而改变。在化学计量点前后，溶液中被测物质浓度的变化，会引起指示电极电位的急剧变化，指示电极电位的突跃点就是滴定终点。

5.4.3.2 仪器设备

游离酸试验仪器设备应符合以下要求：

- a) 电位滴定仪：灵敏度为 0.1 mV；
- b) pH 电极；
- c) 电子天平：最小分度值为 1 mg。

5.4.3.3 试剂

甲醇钠标准滴定溶液（浓度为 0.02 mol/L）：

- a) 配制：称取 1.08 g 甲醇钠，溶于 1000 mL 甲醇中，摇匀；
- b) 标定：称取在（110~120）℃的烘箱中干燥至恒重的基准试剂邻苯二甲酸氢钾 0.396 g 溶于 1000 mL 水中，摇匀。量取 50 mL 上述邻苯二甲酸氢钾溶液，在电位滴定仪上用甲醇钠标准滴定溶液进行滴定，从而标定出甲醇钠标准滴定溶液的浓度。

5.4.3.4 试验步骤

5.4.3.4.1 试验前将装有预聚溶液的塑料瓶放置在装有冰水混合物（0~4）℃的烧杯中保存。

5.4.3.4.2 进行仪器自动校正。

5.4.3.4.3 在电子天平上准确称量（20~30）g 试样（准确读数至 0.001 g），置于 100 mL 洁净的塑料杯中。

5.4.3.4.4 充分搅拌待测溶液，将 pH 电极和参比电极（或复合电极）同时浸没在待测溶液中。

5.4.3.4.5 将甲醇钠标准滴定溶液的标定浓度输入电位滴定仪后开始滴定，滴定时间应不要超过 5 min。

5.4.3.4.6 到达滴定终点时，记录消耗的甲醇钠标准滴定溶液的体积。

5.4.3.4.7 每次检测应做两个平行试验，平行试验测定值的绝对空值应 ≤ 5 ppm。

5.4.3.5 结果处理

游离酸的含量以 HF 计，按照公式（2）计算。

$$C_{\text{HF}} = \frac{C \cdot V \cdot M_{\text{HF}}}{m} \times 1000 \dots\dots\dots (2)$$

式中：

C_{HF} ——游离酸含量（以 HF 计），单位为毫克每千克（mg/kg）；

C ——甲醇钠标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；
 V ——滴定消耗的甲醇钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；
 m ——样品质量，单位为克（g）；
 M_{HF} ——氢氟酸的摩尔质量（20.006），单位为克每摩尔（g/mol）。
取两次试验值的算术平均值作为检测结果。

5.4.4 金属杂质含量的测定

按 GB/T 23942 要求执行。

5.4.5 氯离子(Cl^-)含量的测定

5.4.5.1 方法提要

试样溶解后，在硝酸介质中加入硝酸银，与氯离子生产白色的氯化银悬浊液，与标准进行比浊。

5.4.5.2 试剂

5.4.5.2.1 硝酸溶液：4 mol/L。

5.4.5.2.2 硝酸银溶液：17 g/L。

5.4.5.2.3 氯化物标准溶液：1mL 溶液含氯化物(Cl^-)10 μg ：

- a) 用移液管移取 10 mL，按 HG/T 3696.2 配置的氯化物标准溶液，置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀；
- b) 用移液管移取 10 mL，置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。该溶液现用现配。

5.4.5.3 试验步骤

5.4.5.3.1 标准比浊溶液的配制：在一系列 50 mL 比色管中分别移入 0.05 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.30 mL、0.40 mL、0.50 mL 氯化物标准溶液，用水稀释至约 15 mL，加入 5 mL 硝酸溶液、1 mL 硝酸银溶液，用水稀释至 25 mL，摇匀，放置 15 min。与试样溶液比对。

5.4.5.3.2 试样溶液的制备：在手套箱中称取约 5 g 试样，精确至 0.01 g。取出，置于已盛有 15 mL 水的 50 mL 比色管中，加入 5 mL 硝酸溶液、1 mL 硝酸银溶液，用水稀释至 25 mL，摇匀，放置 15 min。用目视比浊法测定，所呈浊度与标准比浊溶液进行比较

5.4.5.3.3 判定：试样溶液所呈浊度不应大于含 0.50 mL 氯化物标准溶液的标准比浊溶液。

6 检验方法

6.1 检查和验收

6.1.1 产品应由供方进行检验，保证产品质量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 需方对收到的产品按本文件的规定进行检验。检验结果与本文件及订货单（或合同）的规定不符时，应在收到产品之日起 30 日内，以书面形式向供方提出，由供需双方协商解决。如仍有异议时，应以备用样重新检验，如仍有争议时，由第三方检测机构仲裁。

6.2 鉴定检验

6.2.1 通则

在有下列情况(包括但不限于)之一时，应进行鉴定检验：

- a) 新产品定型时;
- b) 产品转厂生产时;
- c) 原辅材料、生产设备或生产工艺发生较大变动时;
- d) 停产后恢复生产时;
- e) 质量一致性检验结果与鉴定检验结果有较大差异时。

6.2.2 样本

随机抽取 400 mL~500 mL 样品，可在产品包装单元中抽取，也可在线密闭取样。

6.2.3 检验项目

进行外观、色度、粘度、密度、预聚溶液离子电导率、聚合物固态电解质离子电导率、电化学稳定窗口、固化时间、水分、游离酸、金属杂质含量、氯离子(Cl⁻)含量的检验。

6.2.4 合格判定

当所有鉴定检验项目检测结果都合格时，则该产品鉴定检验合格；若任意鉴定检验项目不合格，则该产品鉴定检验不合格。

6.3 逐批检验

6.3.1 组批

由相同原材料，在相同生产条件下，以相同工艺连续生产的并同时提交检验的半固态锂离子电池用聚合物固态电解质组成一个检验批。

6.3.2 检验项目

每批产品出厂前均应进行外观、色度、粘度、密度、预聚溶液离子电导率、固化时间、水分、游离酸、金属杂质元素含量、氯离子(Cl⁻)含量的检验。

6.3.3 合格判定

6.3.3.1 产品的外观检验不合格时，判定该批产品不合格。

6.3.3.2 产品的技术指标（6.3.2 规定的除外观以外其他项目指标）有一项不合格时，判定该批产品不合格。

6.3.4 复验

检验结果如有一项不符合本文件要求时，则应重新自两倍量的包装袋中采样进行复验。复验结果若有任一项指标不符合本文件要求，则判定该批产品不合格。

因需方管理不善而造成检验结果不合格时，应由需方负责。

7 包装、标志、运输和贮存

7.1 包装

产品应用铝瓶、不锈钢桶（带快速接头）包装，视实际情况选择是否充入（0.015~0.025）MPa 的高纯氮气或氩气作为保护。

7.2 标志

产品包装上应有牢固清晰的标志，标明生产企业名称、地址、牌号、净重、批号、注意事项等，同时应符合 GB 15258 的要求。

每批产品都应附有合格证或重量证明书，内容包括：产品厂名、产品名称、牌号、净重、批号、生产日期、保质期等。

7.3 运输

产品运输时应轻装轻卸，避免日晒、雨淋，防止包装破损。

7.4 贮存

产品应储存于密封良好的高纯氮气或氩气保护容器内，存放于阴凉、通风、干燥的冷藏室，储存温度为（0~8）℃之间（含特殊组份除外）。远离火源、热源。保质期为 6 个月（自生产日期开始，含特殊组份除外）。

8 订货单内容

本文件所列材料的订货单（或合同）应包括但不限于以下内容：

- a) 产品名称；
 - b) 规格要求；
 - c) 体重（或净重）；
 - d) 本文件编号；
 - e) 交货日期；
 - f) 其他需协商的内容。
-