

《锂二次电池用锂磷硫氯固态电解质》

标准编制说明

一、工作简况

1.1 任务来源

《锂二次电池用锂磷硫氯固态电解质》团体标准由中国汽车动力电池产业创新联盟提出，经过一个月公示，于2021年5月纳入中国汽车工业协会关于2021年第二批团体标准计划（2021-8）。

1.2 主要起草单位和工作组成员

牵头单位：国联汽车动力电池研究院有限责任公司

共同起草单位：加拿大西安大略大学（The University of Western Ontario），加拿大国联固态电池公司（GLABAT Solid-State Battery Inc.），中国第一汽车股份有限公司，北京科技大学，中国科学院物理研究所，中汽创智科技有限公司，厦门大学，北京理工大学，中汽研新能源汽车检验中心（天津）有限公司，蜂巢能源科技（无锡）有限公司。

1.3 主要工作过程

1.3.1 锂二次电池用锂磷硫氯固态电解质标准立项评审会议

2020年3月24日由国联汽车动力电池研究院有限责任公司召开锂二次电池用锂磷硫氯固态电解质标准立项评审会议，会议由北京化工大学、中国电力科学研究院有限公司，中国矿业大学（北京）、北京卫蓝新能源科技有限公司，清华大学，北京科技大学以及北京大学的各位专家组成评审专家组。国联汽车动力电池研究院有限责任公司创新事业部负责人对《锂二次电池用锂磷硫氯固态电解质》、《锂二次电池用氯化钢锂固态电解质》2项标准进行了立项工作汇报，专家组对两个标准进行了咨询，针对每个项目分别给与了具体的指导和修改意见，最后，同意《锂二次电池用锂磷硫氯固态电解质》、《锂二次电池用氯化钢锂固态电解质》两个标准通过立项申请。

立项专家提出的意见如下：

| | |
|----|-----------------|
| 序号 | 锂二次电池用锂磷硫氯固态电解质 |
|----|-----------------|

| | |
|---|--|
| 1 | 目前，对锂二次电池用锂磷硫氯固态电解质材料的产品要求和测试方法不统一，需要一个标准，提高规范产品的品质，加快在新能源汽车中的推广应用 |
| 2 | 同意立项，离子电导率测试时需要加压，除了限定压力，还要限定保压的温度和时间 |
| 3 | 固态电解质颗粒粒径分布对使用是比较重要的参数，建议加入颗粒粒度分布的范围 |
| 4 | 同意立项，标准的引用文件需查新年代号和准确的名称 |
| 5 | 锂磷硫氯固态电解质对空气中的水份非常敏感，对空气稳定电解质材料的产品应用要求需要有明确的规定，此立项非常有意义，同意立项。 |
| 6 | 离子电导率测试方法中应用到的离子绝缘、电子导通的多壁碳纳米管需表面处理，保证高的电导率，减小界面接触电阻 |
| 7 | 从固态电解质的开发和应用的必要性上分析，同意此立项 |

对专家组评定的意见和建议，工作组做了充分考虑，在后续的起草工作中会参考落实。

1.3.2 工作组第一次会议

2021年4月8日，工作组以腾讯会议的方式进行了第一次线上会议。国联汽车动力电池研究院有限责任公司、加拿大西安大略大学（The University of Western Ontario）、加拿大国联固态电池公司（GLABAT Solid-State Battery Inc.）、中国第一汽车股份有限公司、北京科技大学、中国科学院物理研究所、中汽创智科技有限公司、厦门大学、北京理工大学、中汽研新能源汽车检验中心(天津)有限公司、蜂巢能源科技(无锡)有限公司等单位的代表出席了本次会议。

国联汽车动力电池研究院有限责任公司创新事业部负责人介绍了本项目两相标准初稿的编制情况。然后是各单位修改意见，工作组对照文本逐一对修改意见进行了讨论，形成了初稿第一次会议讨论稿。

最后，与会代表就下一次会议的工作内容和规划进行了讨论。

1.3.3 工作组第二次会议

2021年5月10日，工作组以腾讯会议的方式进行了第二次线上会议。工作组成员单位的代表出席了本次会议。

本次会议对标准术语定义、要求以及详细的试验方法、检验标准进行了充分的讨论，形成了主要决议项：

| 序号 | 修改/工作意见 | 备注 |
|----|--------------------------|----|
| 1 | 引用标准顺序按GB→GB/T→行标→ISO | |
| 2 | 附录A中对多壁碳纳米管进行限定为高纯 | |
| 3 | 补充离子电导率测试时的保压时间和温度影响数据 | |
| 4 | 电解质粒度分布为什么要小于20 μ m，需要验证 | |
| 5 | 空气稳定性测试方法，加强验证 | |
| 6 | 露点改为相对湿度，全文统一 | |

会议决定有国联汽车动力电池研究院统一搜集上述意见的修改，统一整理。此外，工作组安排了后续的试验验证工作计划，主要由国联汽车动力电池研究院进行，主要试验项目如下：

| 序号 | 实验项目名称 | 试验完成情况 | 试验结果 | 备注 |
|----|-----------------|--------|----------------|----|
| 1 | 电解质粒度分布的影响 | 已完成 | 粒度分布范围小于20 μ m | |
| 2 | 空气稳定性测试 | 已完成 | 满足要求 | |
| 3 | 离子电导率测试时保压时间的影响 | 已完成 | 保压时间2min | |
| 4 | 离子电导率测试时温度的影响 | 已完成 | 测试温度25℃ | |

工作组决定在下一次会议前完成上述试验工作，汇总数据后讨论确定，有必要的开展第二轮验证试验。

1.3.4 工作组第三次会议

根据标准工作制定计划，按第二次会议要求，在2021年6月10号召开了第三次会议，会议以腾讯会议的方式进行。

会议讨论了第二次会议遗留问题，包括实验数据的确认，标准规范及细节的讨论等。

会议讨论和纪要如下：

| 序号 | 修改/工作意见 | 备注 |
|----|--|----|
| 1 | 产品水份含量和磁性异物含量统一用质量百分比表示 | |
| 2 | 离子电导率和电子电导率单位统一写法，均为 $S \cdot cm^{-1}$ | |
| 3 | 3术语和定义的英文第一个字母全部小写 | |
| 4 | 引用标准的标准号和名称重新和原文核对，顺序按序号大小再排列一下 | |

经过对上述意见进行修改完善，形成了征求意见稿。

2、标准编制原则和主要内容

2.1 标准制定原则

在充分总结和比较了国内外对锂二次电池用锂磷硫氯固态电解质产品的应用要求和测试方法的基础上，参考 GB/T 6283 《化工产品中水分含量的测试》、GB/T 13732 《粒度均匀散料抽样检验通则》、GB/T 1480 《金属粉末粒度组成的测定 干筛分法》、GB/T 24533 《锂离子电池石墨类负极材料》标准以及JCPDS (34-0688) 硫银锗矿型锂磷硫X射线衍射标准图谱中的有关内容编写。本标准对产品的技术要求及试验方法做了较为详细的规定，以确保产品的规范性。

通用性原则：本标准提出的锂二次电池用锂磷硫氯固态电解质技术要求，在锂二次电池的应用中，具有代表性和合理性，通用性高。

指导性原则：现有国家标准中，没有针对锂二次电池用锂磷硫氯固态电解质的产品应用要求和测试方法，制定此标准可以规范应用要求，给行业内提供参考。

兼容性原则：本标准提出的技术要求和试验方法等考虑到锂磷硫氯固态电解质在锂二次电池中的应用情况，具有普遍性。

2.2 标准主要内容

本标准共分为 8 章，规定了术语定义、技术要求、实验方法、检测规则、标志和包装以及贮存和运输等。

对外观质量、化学成分、水份含量、磁性异物、粒度、晶体结构、离子电导和电子电导的测量方法进行了统一的规定，对水份含量、粒度、离子电导率和电子电导率和需要检测的化学元素及含量范围等进行了详细的规定；对产品的检查与验收、组批、取样和检测结果判定也进行了规定。

2.2.1 技术要求

(1) 外观质量要求：产品外观应为灰褐色粉末，颜色均一，无结块。

(2) 化学成分应符合下表的规定。

| 化学成分 | | 含量（质量分数）/% |
|------|----|------------|
| 主元素 | Li | 9.0~12.9 |
| | P | 26.8~33.0 |
| | S | 28.7~50.0 |
| | Cl | 5.0~17.4 |
| 杂质元素 | K | ≤0.05 |
| | Na | ≤0.05 |
| | Ca | ≤0.05 |
| | Fe | ≤0.05 |
| | Cu | ≤0.05 |
| | Al | ≤0.05 |

(3) 水分含量：应不大于0.01%。

(4) 磁性异物：应不大于0.0005%。

(5) 粒度：小于20 μm。

(6) 晶体结构：符合JCPDS（34-0688）。

(7) 离子电导：不小于 $2 \times 10^{-3} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

(8) 电子电导：不大于 $1 \times 10^{-8} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

(9) 空气稳定性：产品在30%相对湿度下室温（25±5℃）暴露24小时后的离子电导保持率不低于10%；产品在相对湿度为1.0%的干燥环境下室温（25±5℃）暴露24小时后的离子电导保持率不低于90%。

2.2.2 试验方法

(1) 离子电导的测试方法：采用交流阻抗的方法测试材料的离子电导率，主要的参数如下：

粉末压片机：压力 0~20t

加压模具：模具内径10mm

电化学工作站：交流阻抗测试模块，频率0.01~106Hz

主要步骤如下：

称取150mg的粉末试样装入加压测试模具，对其施加350MPa的压力保压2分钟，压片成圆片，直径为10mm，测试圆片厚度。

在试样圆片上下表面加入离子绝缘、电子导通的多壁碳纳米管（或者在上下表面进行喷金处理），组装对称电池，在室温(25℃)，开路电压下测试对称电池的阻抗，测试频率0.01~106Hz，振幅5mV。

计算方法如下：

根据测试的阻抗数据计算离子电导率，计算公式见式如下：

$$\sigma = \frac{d}{S \times R}$$

式中 σ 为电导率，d为压片厚度，R为测得的交流阻抗值，S为压片面积。

(2) 电子电导率的测试方法：采用采用阻塞电极恒电压法测试材料的电子电导率，主要参数如下：

粉末压片机：压力 0~20t

加压模具：内径10mm

电化学工作站：恒电位仪，最小电流分辨率不超过1pA

主要步骤如下：

称取150mg的粉末试样装入加压测试模具，对其施加350MPa的压力保压2分钟，压片成圆片，直径为10mm，测试圆片厚度。

在试样圆片上下表面与不锈钢电极接触形成阻塞电极，在室温(25℃)下施加0.5V的直流电压1小时后，测试电流大小。

计算方法如下：

根据测试的电流数据计算电子电导率，计算公式见式如下：

$$\sigma = \frac{d \times I}{S \times U}$$

式中 σ 为电导率，d为压片厚度，U为施加的直流电压（1V），I为测得的电流值，S为压片面积。

(3) 空气稳定性的测试方法：将电解质材料在恒定湿度的环境下暴露24小时，测试材料暴露前后的离子电导率变化。

主要参数如下：

环境测试箱：相对湿度 10~98%RH

电化学工作站：交流阻抗测试模块，频率0.01~106Hz

主要步骤如下：

按离子电导率测试方法的规定测定暴露前样品的离子电导率。

称取300mg试样平铺于内径25mm高50mm的玻璃瓶中，放置在恒温恒湿环境箱中（25℃，相对湿度30%）暴露24小时。

按离子电导率测试方法的规定测定暴露后样品的离子电导率。

计算方法如下：

根据测试的暴露前后离子电导率数据计算电离子电导保持率，计算公式见式如下：

$$\mu = \frac{\sigma_t}{\sigma_0}$$

式中 μ 为离子电导保持率， σ_0 为暴露前的离子电导率， σ_t 为暴露后的离子电导率。

3 主要试验验证情况

国联汽车动力电池研究院有限责任公司与加拿大西安大略大学长期合作从事无机固态电解质材料的开发及应用技术研究，在 2019 年率先开发出离子导电率超过 2mS/cm 的空气稳定锂磷硫氯固态电解质材料，材料在干燥间能正常使用，现已具备空气稳定锂磷硫氯固态电解质的工程化制备能力，并实现了锂磷硫氯电解质材料在无机固态电池中的应用，完成基于锂磷硫氯固态电解质的 Ah 级全固态软包电池组装，积累了大量锂磷硫氯固态电解质材料的制备及应用经验，可有效保证标准内容的实用性。

国联汽车动力电池研究院有限责任公司的测试中心主要聚焦动力电池领域，开展动力电池关键材料、单体电池、电池模组、电池系统的功能性、耐久性、可靠性和安全性等一系列的检测验证、研发试验和产品评价，其中材料分析实验室，以电池关键材料为重点，围绕材料设计、电池设计和失效机理研究，开展材料化学组成、物理特性、结构及电性能分析等已有 10 年的经验，为锂二次电池关键材料的正向评测及失效电池逆向解析提供技术服务。

试验验证结果如下：

(1) 电解质粒径验证，采用两种颗粒粒度的电解质，a 粒度分布小于 20 μm ，b 粒度分布大于 20 μm ，涂布电解质膜。试验结果显示，a 样品涂布膜层厚度小于 100 μm ，表面光滑；b 样品涂布膜层厚度小于 100 μm ，表面粗糙。

(2) 空气稳定性验证

| | | | |
|---------------------------------------|------|-------------|--------------|
| | 原始样品 | 30%相对湿度，24h | 1.0%相对湿度，24h |
| 离子电导率 ($\times 10^{-3}\text{S/cm}$) | 2.0 | 0.25 | 1.81 |

(3) 电导率测试时，保压时间的影响测试

| | | | | |
|-------------------------------------|------|------|------|------|
| 保压时间(s) | 30 | 90 | 120 | 150 |
| 电导率 ($\times 10^{-3}\text{S/cm}$) | 2.10 | 2.13 | 2.15 | 2.15 |

(4) 电导率测试时，温度的影响测试

| | | | | |
|-------------------------------------|------|------|------|------|
| 测试温度 ($^{\circ}\text{C}$) | 50 | 35 | 25 | 10 |
| 电导率 ($\times 10^{-3}\text{S/cm}$) | 2.60 | 2.45 | 2.20 | 1.80 |

4 采用国际、国外标准情况以及国际、国外标准对比情况

本标准未采用国际、国外标准。

5 标准涉及的专利情况

本标准中不涉及专利。

6 预期达到的社会效益、对产业发展的作用

(1) 规范了锂二次电池用固态电解质产品的开发与应用，建立产品的材料标准；

(2) 提供产品开发验证依据，为国内锂二次电池用固态电解质的研发与产业化提供指导和评价标准。

(3) 通过标准建立以及行业内推广，形成材料产品技术要求和测试方法的共识，为企业提供空气稳定的锂磷硫氯固态电解质材料的建议，从而降低空气稳定锂磷硫氯固态电解质的制备和应用成本。

7 在标准体系中的位置，与现行相关法律、法规、规章及标准的协调性

本标准属于汽车动力电池标准体系中的材料产品标准，与现行相关法律、法规及相关标准没有冲突或矛盾。

8 重大分歧意见的处理经过和依据

无。

9 标准性质的建议说明

建议本标准作为推荐性团体标准实施。

10 贯彻标准的要求和措施建议

作为推荐性标准，建议发布实施后由中国汽车动力电池产业创新联盟联合标准起草单位组织标准宣贯，在动力电池领域的主要企业中逐步推广应用。

11 废止现行相关标准的建议

无。

12 其它说明

无。

标准起草工作组
2021 年11 月