

T/CWDPA

团 体 标 准

T/CWDPA XXX—XXXX

固态钠离子电池用固态电解质性能要求及 测试方法 复合固态电解质

Performance requirements and test methods for solid electrolytes for solid
sodium-ion batteries

（征求意见稿）

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

中国西部开发促进会 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

 4.1 外观要求 2

 4.2 尺寸及偏差 2

 4.3 技术参数 2

5 试验方法 2

 5.1 外观 2

 5.2 尺寸 2

 5.3 离子电导率 2

 5.4 电子电导率 3

 5.5 氧化电位、还原电位 3

 5.6 钠离子迁移数量 4

 5.7 热稳定性 4

 5.8 机械性能 4

6 检验规则 4

 6.1 检验分类 4

 6.2 出厂检验 5

 6.3 型式检验 5

 6.4 检验判定 5

7 标志、包装、运输和贮存 5

 7.1 标志 5

 7.2 包装 5

 7.3 运输 5

 7.4 贮存 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。

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。

本文件由武汉昊诚锂电池股份有限公司提出。

本文件由中国西部开发促进会归口。

本文件起草单位：。

本文件主要起草人：。

固态钠离子电池用固态电解质性能要求及测试方法

复合固态电解质

1 范围

本文件规定了固态钠离子电池用复合固态电解质的术语和定义、技术要求、测试方法、检验规则、标志、包装、运输和贮存。

本文件适用于固态钠离子电池用复合固态电解质材料。

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 包装储运图形符号标志
- GB/T 1040.1 塑料 拉伸性能的测定 第1部分：总则
- GB/T 1040.3 塑料拉伸性能的测定第3部分：薄膜和薄片的试验条件
- GB/T 6388 运输包装收发货标志
- GB/T 6672 塑料薄膜和薄片 厚度测定机械测量法
- GB/T 6678 化工产品采样总则
- GB/T 6679 固体化工产品采样通则
- GB/T 7962.6 无色光学玻璃测试方法 第6部分：杨氏模量、剪切模量及泊松比
- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB/T 27761 热重分析仪失重和剩余量的试验方法
- GB/T 38338 炭素材料断裂韧性测试方法
- GB/T 38751 热处理件硬度检验通则

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

复合固态电解质 composite solid electrolyte

由聚合物基体、无机钠离子导体填料、钠盐及功能性助剂复合制备的，具有钠离子传导能力的固态电解质材料。

3.2

钠离子电导率 sodium ion conductivity

钠离子电导率是固态电解质传导钠离子能力强弱的测量值。

3.3

钠离子迁移数 sodium ion transference number

在准静态下，复合固态电解质中，钠离子迁移所贡献的电流占总电流的分数，表征电解质中电荷载流子的选择性。

5.3.2 仪器设备

5.3.2.1 电化学工作站。

5.3.2.2 实验室仪器及设备。

5.3.3 试样处理

对复合固态电解质进行裁剪, 制出直径19 mm、厚度在10 μm~300 μm的圆片状样品, 将电解质圆片在80℃真空烘箱中烘干8 h备用, 后冷却至室温备用。

将复合固态电解质圆片组装“标准不锈钢垫片/电解质/标准不锈钢垫片”CR 2032扣式实验电池, 封装电池压力为 5 ± 0.25 MPa, 在 (25 ± 2) ℃下保存1 h。

5.3.4 分析步骤

5.3.4.1 打开电化学工作站, 调用交流阻抗法(EIS)程序。

5.3.4.2 设置测试频率范围为1 MHz~1 Hz, 振幅为10 mV。

5.3.4.3 在温度 (25 ± 2) ℃, 湿度小于50%的测试条件下(可按照测试需求调整测试温度), 将实验电池夹在电化学工作站的夹具。

5.3.4.4 点击软件操作界面的“开始”按钮, 进行测试, 得到对应的Nyquist图谱。

5.3.4.5 测试结束后, 拆开电池, 按照5.2的测试方法测量复合固态电解质与两侧垫片的总厚度 L_1 、两个垫片的总厚度 L_2 , 则 $L=L_1-L_2$, 即为复合固态电解质的厚度, 将使用的标准垫片的面积记为S。

5.3.5 结果处理

对Nyquist图谱进行电路拟合得到电阻R, 按照公式(1)计算复合固态电解质的离子电导率。

5.4 电子电导率

5.4.1 原理

使用计时电流法(CA), 复合固态电解质两侧使用阻塞电极隔绝离子传输, 设置一定的控制电压0.1 V~0.5 V, 记录响应电流随时间的变化曲线, 待电流达到稳定, 则离子迁移被阻塞电极限制, 电路中仅存在电子传输, 记录电流值I, 则可进一步计算得到电子电导率。

5.4.2 分析步骤

5.4.2.1 在温度 (25 ± 2) ℃、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具上。

5.4.2.2 打开电化学工作站。

5.4.2.3 导入CA程序; 恒定电压U设置为1 V, 时间设置为30 min, 点击开始测试。待测试完成, 得到时间-电流曲线。

5.4.2.4 测试结束后, 拆开电池, 按照5.2的测试方法测量复合固态电解质与两侧垫片的总厚度 L_1 、两个垫片的总厚度 L_2 , 则 $L=L_1-L_2$, 即为复合固态电解质的厚度, 将使用的标准垫片的面积记为S。

5.4.3 结果分析

分析时间-电流曲线, 选取最后时刻电流作为稳态电流I, 按公式(1)及公式(2)计算:

$$R = \frac{U}{I} \cdot \dots \dots \dots (2)$$

式中:

U—恒定电压, 单位为伏特(V);

I—稳态电流, 单位为安培(A);

R—复合固态电解质的电阻测量值, 单位为欧姆(Ω)。

5.5 氧化电位

5.5.1 原理

通过对钠/复合固态电解质/惰性电极进行从开路电压到低电压的线性伏安扫描, 当电流刚开始明显增大时, 表示电解质开始发生还原反应, 此时的电压值为复合固态电解质的还原电位。通过对钠/复合

5.5.2.1 打开电化学工作站，调用线性扫描（LSV）程序。

5.5.2.2 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。

5.5.2.3 在温度 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$, 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。

5.5.2.4 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。

5.6.1 原理

5.6.2.1 在温度 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ ，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具上。

5.6.2.2 打开电化学工作站。

5.6.2.3 导入 EIS 程序, 测试初始状态下的电化学阻抗谱。导入 CA 程序, 控制电势 U 设置为 10 mV 时间设置为 2 h 。导入 EIS 程序, 测试稳态状态下的电化学阻抗谱。点击软件操作界面的“开始”按钮, 进行测试, 测试结束后得到初始状态和稳态的 Nyquist 图谱及时间—电流曲线。

通过分析初始状态和稳态的Nyquist图谱,对图谱进行电路拟合,分别得到初始状态钝化层的阻抗 R_i 和稳态钝化层的阻抗 R_s ;通过分析时间-电流曲线,选取CA测试开始的电流为初始电流 I_0 。选取最后时刻电流作为稳态电流 I_s ,按公式(3)计算:

式中:

ΔV —偏置电压, 单位为伏特 (V) ;

I_0 —初始电流, 单位为毫安 (mA):

I_s —稳态电流, 单位为毫安 (mA);

R_0 —初始状态钝化层的阻抗, 单位为欧姆 (Ω) ;

R_s —稳态钝化层的阻抗,单位为欧姆(Ω)。

通过测试复合固态电解质在加热过程中的质量损失率,表征复合固态电解质的热稳定性。测定方法按照GB/T 27761的相关规定进行,并记录失重质量等于原质量5%时的温度。

测定按照GB/T 1040.1和GB/T 1040.3的相关规定进行，其试样采用GB/T 1040.3规定的哑铃型试样，标距长度为25 mm，具体试样尺寸按GB/T 1040.3的规定执行，并控制测试温度为 $(25\pm 2)^{\circ}\text{C}$ ，湿度小于10%，规定试验速度为5 mm/min。

6.1 检验分类

檢驗分出厂檢驗和型式檢驗。

6.2 出厂检验

表 3 检验项目

序号	项目名称	技术要求	试验方法	检验项目	
				出厂检验	型式检验
1	外观	4.1	5.1	√	√
2	厚度	4.2	5.2	√	√
3	离子电导率	4.3	5.3	—	√
4	电子电导率		5.4	—	√
5	氧化电位		5.5	—	√
6	钠离子迁移数		5.6	—	√
7	热稳定性		5.7	—	√
8	机械性能		5.8	—	√
注：“√”表示必要检验项目，“—”表示非必要检验项目。					

6.3 型式检验

每批产品出厂前均应进行外观、厚度、离子电导率、电子电导率、氧化电位、还原电位、钠离子迁移数、热稳定性、机械性能的检验。

6.4 检验判定

6.4.1 组批与抽样

6.4.1.1 组批

产品检验应以批为单位，应以同一批次的原材料投产、按同一生产工艺的产品组成一个检验批。

6.4.1.2 抽样

抽样应按GB/T 6678、GB/T 6679的规定执行。

6.4.2 判定规则

6.4.2.1 每批产品应经工厂质量检验部门按本文件规定项目检验合格后签发合格证，方可出厂。

6.4.2.2 应按 GB/T 8170 的规定进行判定。

6.4.2.3 出厂检验项目中，若有不合格项，可加倍取样对不合格项进行复检，复检仍不合格，则该批产品判为不合格；型式检验项目中，若有任何一项不符合本文件要求，则判型式检验不合格。

7 标志、包装、运输和贮存

7.1 标志

产品的最小销售包装和运输包装上应标注清晰的标志，至少包括以下内容：

- a) 产品名称、规格型号；
- b) 生产厂名称、地址、联系方式；
- c) 生产日期、批号、保质期；
- d) 产品规格、数量；
- e) 本文件编号；
- f) 防潮、防晒、易碎等储运图示标志，应符合 GB/T 191 的规定。

7.2 包装

产品应采用真空铝塑膜密封包装，内包装应标注产品名称、规格、批号、生产日期；外包装采用纸箱或硬纸板桶，内附产品合格证、使用说明书。包装应确保产品在运输和贮存过程中不受损坏、不受潮、不被污染。特殊包装要求由供需双方协商确定。

7.3 运输

T/CWDPA XXX—XXXX

产品运输过程中应轻装轻卸，避免剧烈碰撞、挤压、日晒、雨淋，不得与腐蚀性、易燃易爆物品混运。运输过程中的环境温度应控制在 $-10^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C}$ ，相对湿度 $\leq 60\%$ 。

7.4 贮存

产品应贮存在干燥、通风、阴凉、洁净的库房内，不得与腐蚀性物品混存，远离火源、热源、阳光直射。贮存环境温度应控制在 $5^{\circ}\text{C}\sim 30^{\circ}\text{C}$ ，相对湿度 $\leq 30\%$ 。在符合本文件规定的贮存条件下，产品保质期为12个月（或供需双方协商确定）。
