

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 无机氧化物固态电解质

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 4

 5.6 钠离子迁移数 4

 5.7 热稳定性 5

 5.8 机械性能 5

 5.9 致密度 5

6 检验规则 5

 6.1 检验分类 5

 6.2 出厂检验 5

 6.3 型式检验 5

 6.4 检验判定 6

7 标志、包装、运输和贮存 6

 7.1 标志 6

 7.2 包装 6

 7.3 运输 6

 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。

本文件由湖北双环科技股份有限公司提出。

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 无机氧化物固态电解质

1 范围

本文件规定了固态钠离子电池用无机氧化物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无机氧化物固态电解质材料。

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 2413 陶瓷材料体积密度、显气孔率和真气孔率试验方法
- GB/T 4340.1 金属材料 维氏硬度试验 第1部分：试验方法
- GB/T 6388 运输包装收发货标志
- GB/T 6569 精细陶瓷弯曲强度试验方法
- 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

无机氧化物固态电解质 inorganic oxide solid electrolyte

以金属氧化物为主要成分，通过陶瓷烧结或薄膜制备工艺制成的，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，无机氧化物固态电解质中，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。

3.4

致密度 relative density

无机氧化物固态电解质的实际密度与理论密度的比值，以百分数表示。

4 技术要求

4.1 外观要求

无机氧化物固态电解质表面应平整、光洁，无针孔、裂纹、缺角、气泡、异物等缺陷，边缘整齐，厚度均匀，无明显翘曲变形。

4.2 尺寸及偏差

无机氧化物固态电解质的厚度及偏差应符合表1的规定，特殊规格可由供需双方协商确定。

表1 尺寸及允许偏差

项目	标称范围	允许偏差
厚度	$\leq 50\ \mu\text{m}$	$\pm 3\ \mu\text{m}$
	$50\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$	$\pm 5\ \mu\text{m}$
	$> 100\ \mu\text{m}$	$\pm 5\%$ 标称值
直径	$\leq 20\ \text{mm}$	$\pm 0.1\ \text{mm}$
	$> 20\ \text{mm}$	$\pm 0.5\%$ 标称值

4.3 技术参数

固态钠离子电池用无机氧化物固态电解质的技术参数应符合表2的规定。

表2 固态钠离子电池用无机氧化物固态电解质的技术参数要求

序号	项目	测试条件	指标
1	离子电导率	25℃	$\geq 1.0 \times 10^{-4}\ \text{S/cm}$
		60℃	$\geq 5.0 \times 10^{-4}\ \text{S/cm}$
2	电子电导率	25℃	$\leq 1.0 \times 10^{-10}\ \text{S/cm}$
3	氧化电位（钠负极）	25℃	$\geq 4.8\ \text{V}$
4	钠离子迁移数	25℃	≥ 0.8
5	热稳定性	失重5%时温度	$\geq 500^\circ\text{C}$
6	机械性能	杨氏模量	$\geq 100\ \text{GPa}$
		弯曲强度	$\geq 120\ \text{MPa}$
		维氏硬度	$\geq 6\ \text{GPa}$
7	致密度	—	$\geq 95\%$

5 试验方法

5.1 外观

产品外观用目视法检查，在自然光或等效人工照明条件下，距离样品30 cm处进行观察。

5.2 尺寸

厚度测定方法按照GB/T 6672的相关规定进行。直径测定采用精度不低于0.01 mm的游标卡尺或千分尺，在样品的不同位置测量至少3点，取平均值。

5.3 离子电导率

5.3.1 原理

由于在无机氧化物固态电解质中,电导率主要由离子电导率贡献,电子电导率的贡献可以忽略,因此以总电导率作为电解质的离子电导率测量值。先通过交流阻抗法得到无机氧化物固态电解质的电阻值,然后通过离子电导率公式(1)计算得到离子电导率。

[illegible]

式中:

σ —固态电解质的离子电导率, 单位为西门子每厘米 (S/cm);

L—固态电解质的厚度，单位为厘米（cm）；

S—标准不锈钢垫片的横截面积,单位为平方厘米 (cm²);

R—固态电解质的电阻测量值，单位为欧姆（ Ω ）。

5.3.2 仪器设备

无机氧化物固态电解质离子电导率测试的仪器设备可包括:

——电化学工作站，频率范围 1 MHz~1 Hz；

——真空烘箱，温度范围室温 $\sim 200^{\circ}\text{C}$ ；

——扣式電池封裝機：

——厚度测量仪，精度不低于 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 。

5.3.3 试样处理

对无机氧化物固态电解质进行裁剪, 制出直径16 mm、厚度在10 μm ~500 μm 的圆片状样品, 将电解质圆片在120 $^{\circ}\text{C}$ 真空烘箱中烘干12 h备用, 后冷却至室温备用。

将无机氧化物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 10 ± 0.5 MPa，在 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下保存2 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~0.1 Hz, 振幅为 10 mV。

5.3.4.3 在温度 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ ，湿度小于 30% 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上。

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 的测试方法测量无机氧化物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 $L=L_1-L_2$, 即为无机氧化物固态电解质的厚度, 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）计算无机氧化物固态电解质的离子电导率。每个样品测试至少3个平行样，取平均值。

5.4 电子电导率

5.4.1 原理

使用计时电流法 (CA)，无机氧化物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，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 $(25\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 、湿度小于 30% 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60 min，点击开始测试。待测试完成，得到时间-电流曲线。

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 ）。

5.7 热稳定性

通过测试无机氧化物固态电解质在加热过程中的质量损失率，表征无机氧化物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，测试温度范围为室温~800℃，升温速率为10℃/min，记录失重质量等于原质量5%时的温度。

5.8 机械性能

5.8.1 杨氏模量

测定按照GB/T 7962.6的相关规定进行，测试温度为（25±2）℃，湿度小于30%。

5.8.2 弯曲强度

测定按照GB/T 6569的相关规定进行，试样尺寸为3 mm×4 mm×45 mm，跨距为30 mm，加载速率为0.5 mm/min，测试温度为（25±2）℃，湿度小于30%。

5.8.3 维氏硬度

测定按照GB/T 4340.1的相关规定进行，试验力为9.8 N，保载时间为15 s，测试温度为（25±2）℃，湿度小于30%。

5.9 致密度

测定按照GB/T 2413的相关规定进行，采用阿基米德排水法测试样品的实际密度，理论密度根据材料的晶体结构计算得到，致密度为实际密度与理论密度的比值，以百分数表示。

6 检验规则

6.1 检验分类

检验分出厂检验和型式检验。

6.2 出厂检验

每批产品出厂前应进行外观、厚度、致密度的检验。

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	致密度	4.3	5.9	√	√
4	离子电导率		5.3	—	√
5	电子电导率		5.4	—	√
6	氧化电位、还原电位		5.5	—	√
7	钠离子迁移数		5.6	—	√
8	热稳定性		5.7	—	√
9	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

有下列情况之一时，应进行型式检验：
——新产品试制定型鉴定时；
——正式生产后，如结构、材料、工艺有较大改变，可能影响产品性能时；

T/CWDPA XXX—XXXX

- 正常生产时，每半年进行一次；
- 产品停产半年以上，恢复生产时；
- 出厂检验结果与上次型式检验有较大差异时；
- 国家质量监督机构提出进行型式检验要求时。

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、按同一生产工艺连续生产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、电解质类型；
- 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、电解质类型；外包装采用防震纸箱或硬纸板桶，内衬缓冲材料，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

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24个月（或供需双方协商确定）。