

团体标准

T/CPPIA XXXX-202X

氧化物固态电解质涂覆隔膜

Drafting Standards

Oxide-based Solid-State-Electrolyte Coated Separator

(征求意见稿)

202X-XX-XX 发布

202X-XX-XX 实施

中国塑料加工工业协会 发布

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。

本文件由中国塑料加工工业协会提出。

本文件由中国塑料加工工业协会团体标准化技术委员会归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

氧化物固态电解质涂覆隔膜

1 范围

本文件规定了氧化物固态电解质涂覆隔膜(以下简称隔膜)的要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输和贮存。

本文件适用于锂电池用固态电解质涂覆隔膜领域,所述隔膜的氧化物固态电解质涂层可以位于基膜的一侧或者两侧。

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(包括所有的修改版)适用于本文件。

GB/T191 包装储运图示标志
GB/T 1040.3-2006 塑料拉伸性能的测试 第3部分:薄膜和薄片的试验条件
GB/T 2792-2014 胶粘带剥离强度的试验方法
GB/T 2828.1 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 6283-2008 化工产品中水分含量的测定 卡尔费休法(通用方法)
GB/T 6672-2001 塑料薄膜和薄片厚度测定 机械测量法
GB/T 6673-2001 塑料薄膜和薄片长度和宽度的测定
GB/T 12027-2004 塑料 薄膜和薄片 加热尺寸变化率试验方法
GB/T 13542.2-2021 电气绝缘用薄膜 第2部分:试验方法
GB/T 36363-2018 锂离子电池用聚烯烃隔膜

3 术语和定义

下列术语和定义适应于本文件。

3.1

固态电解质 solid-state electrolyte

指在固体状态下具有离子传导能力的一类材料称为固态电解质。

3.2

固态电解质涂覆隔膜 solid-state electrolyte coated separator

将具有离子传导性能的微米、亚微米或纳米级的固态电解质材料涂覆于基膜表面形成的一种新型涂覆隔膜称为固态电解质涂覆隔膜

注:本文件的固态电解质材料通常指氧化物固态电解质材料,包括钙钛矿型氧化物固态电解质、石榴石型固态电解质、NASICON型固态电解质等。

3.3

热收缩率 **heat shrinkage**

隔膜在一定温度条件下，放置一定时间后的变化尺寸与放置前的尺寸之间的比值，单位为百分数(%)，通常用来表示隔膜在热处理过程中抵抗发生形变的能力，即热稳定性。

3.4

褶皱 **crimp**

隔膜表面未被展平的折痕。

3.5

针孔 **pinhole**

隔膜表面穿透的小孔

3.6

划伤 **scratch**

隔膜表面受到外力导致的损伤。

3.7

杂质 **impurities**

嵌在膜内或吸附在膜面的异物。

3.8

污渍 **stains**

隔膜表面粘附的油渍、水渍等。

3.9

翘边 **lifting edge**

膜卷边缘翘起。

3.10

剥离强度 **peel strength**

在规定的剥离测试条件下，使涂层与基膜分离时单位宽度所能承受的载荷，单位为牛每米(N/m)。

3.11

透气度 **air permeability**

在测试温湿度、常压环境下，测试仪器施加1.21kPa压力下，100mL空气通过面积为6.45cm²隔膜所需要的时间。

[来源：GB/T 36363-2018]

3.12

拉伸强度 **tensile strength**

在隔膜的拉伸试验中，试样变形直至发生断裂时所受到的最大拉伸应力即为拉伸强度，单位为MPa。

3.13

断裂伸长率 **elongation at break**

试样在拉伸强度测试过程中，隔膜断裂时的位移与初始长度的比值，单位为百分数(%)。

3.14

穿刺强度 **puncture strength**

试验针刺穿隔膜时所需的力，单位为N/μm，表示隔膜抵抗钝物穿刺的能力。

4 要求

4.1 基膜

基膜具有电子绝缘性能，是一类具有多孔结构的薄膜，基膜的性能应符合GB/T 36363-2018的规定。

4.2 外观

4.2.1 隔膜外观

隔膜的外观应符合表1的要求，其它特殊要求按照供需双方约定执行。

表1 隔膜外观

项目名称	要求
异物颗粒、机械损伤	不可见
污渍	不可见
针孔	放大10倍检测不可见
褶皱	不可见
未分散原料颗粒	不可见

4.2.2 膜卷外观

隔膜的膜卷外观应符合表2的要求，其它特殊要求按照供需双方约定执行。

表2 膜卷外观

项目名称	要求
端面卷绕不平整度	$\leq 0.5\text{mm}$
翘边	不可见
端面划伤	不可见
端面毛刺	不可见

4.3 尺寸

4.3.1 厚度偏差

隔膜的厚度偏差应符合表3的要求。

表3 厚度偏差

厚度规格, μm	$H_0 < 12$	$H_0 \geq 12$
平均值偏差, μm	$-1.0 \leq \Delta \bar{H} \leq 1.0$	$-1.5 \leq \Delta \bar{H} \leq 1.5$
上偏差, μm	≤ 1.5	≤ 2.0
下偏差, μm	≥ -1.5	≥ -2.0

4.3.2 宽度偏差

隔膜的宽度偏差应符合表4的要求

表4 宽度偏差

宽度规格, mm	$W_0 < 100$	$100 \leq W_0 < 200$	$W_0 \geq 200$
上偏差, mm	≤ 0.5	≤ 1.0	≤ 2.0
下偏差, mm	≥ 0	≥ 0	≥ 0

4.3.3 弯曲度

隔膜的弯曲度应符合表5的要求

表5 弯曲度

项目名称	要求
弯曲度	$\leq 4 \text{ mm/m}$

4.4 剥离强度

涂层与基膜之间的剥离强度 $\geq 30\text{N/m}$ ，对剥离强度具有特殊需求由供需双方协商确定。

4.5 物理性能

隔膜的物理性能应符合表6的要求。

表6 物理性能

项目			技术指标							
分类			单面涂覆				双面涂覆			
涂层厚度			单面≤3 μ m		单面>3 μ m		每面≤3 μ m		每面>3 μ m	
基材			聚丙烯	聚乙烯	聚丙烯	聚乙烯	聚丙烯	聚乙烯	聚丙烯	聚乙烯
热收缩率，%	130℃/1h	MD	≤4.0	≤5.0	≤3.0	≤4.0	≤3.0	≤3.0	≤2.5	≤3.0
		TD	≤0.5	≤5.0	≤0.5	≤4.0	≤0.5	≤3.0	≤0.5	≤3.0
	150℃/1h	MD	/	/	/	/	≤5.0	≤5.0	≤4.0	≤5.0
		TD	/	/	/	/	≤1.5	≤5.0	≤1.5	≤5.0
拉伸强度，MPa		MD	≥100	≥130	≥100	≥130	≥100	≥130	≥100	≥130
		TD	≥10	≥100	≥10	≥100	≥10	≥100	≥10	≥100
断裂伸长率，%		MD	≥50	≥50	≥50	≥50	≥50	≥50	≥50	≥50
		TD	≥250	≥50	≥250	≥50	≥250	≥50	≥250	≥50
穿刺强度，N/ μ m			≥0.133	≥0.204	≥0.133	≥0.204	≥0.133	≥0.204	≥0.133	≥0.204
水分含量，ppm			符合详细规范或订购文件							
透气度，s/100mL										
弧形，mm/m			≤3.0							

4.6 电性能

4.6.1 电气强度

最小电气强度 $\geq 50\text{ V}/\mu\text{m}$ 。

4.6.2 离子电导率

隔膜的离子电导率由供需双方协商确定。

5 试验方法

5.1 取样方法

取样的隔膜包装和编号应完好无损。在膜卷上去除表面的三层，沿隔膜的宽度切割外观、尺寸、物理性能以及电性能测试取样，用作外观、尺寸、物理性能及电性能的测试。待测定的隔膜，测试样品须包装密封包装，防止隔膜受潮和受污染。

5.2 试验环境

环境温度 $15\sim 35^{\circ}\text{C}$ ，相对湿度 $(50\pm 10)\%$ 。

5.3 外观

使用放大10倍的放大镜或显微镜检测针孔。使用分辨率不低于 0.5mm 的量具测量膜卷端面的卷绕平整度。其余外观项目在光照强度不低于 500lux 的灯光下通过目测方法进行检验。

5.4 尺寸

5.4.1 厚度

1) 测试工具：测厚仪，精度： $\leq 0.1\mu\text{m}$ 。

2) 测试方法：参照GB/T 6672-2001的规定进行。

a) 试样宽度 $< 200\text{mm}$ ，沿纵向方向上每 20cm 测试不少于10个点，计算平均值作为所测隔膜的厚度，见图1。

b) 试样宽度 $\geq 200\text{mm}$ ，沿横向方向等距离测试10个点，计算平均值作为所测隔膜的厚度。隔膜的厚度偏差按照式(1)、式(2)和式(3)进行计算：

$$\Delta\bar{H} = \bar{H} - H_0 \dots\dots\dots \text{式(1)}$$

上式(1)中：

$\Delta\bar{H}$ ——隔膜的厚度平均值偏差，单位为微米(μm)；

$\bar{H}$ ——隔膜的厚度平均值，单位为微米(μm)；

H_0 ——隔膜的标称厚度，单位为微米(μm)；

$$\Delta H_{\text{dmax}} = H_{\text{max}} - H_0 \dots\dots\dots \text{式(2)}$$

上式(2)中：

ΔH_{dmax} ——隔膜的厚度上偏差，单位为微米(μm)；

$H_{\max}$ ——隔膜的厚度的最大测量值，单位为微米(μm)；

H_0 ——隔膜的标称厚度，单位为微米(μm)；

$$\Delta H_{\text{dmin}} = H_{\text{min}} - H_0 \cdots \cdots \text{式(3)}$$

上式(3)中：

ΔH_{dmin} ——隔膜的厚度下偏差，单位为微米(μm)；

H_{min} ——隔膜的厚度的最小测量值，单位为微米(μm)；

H_0 ——隔膜的标称厚度，单位为微米(μm)；

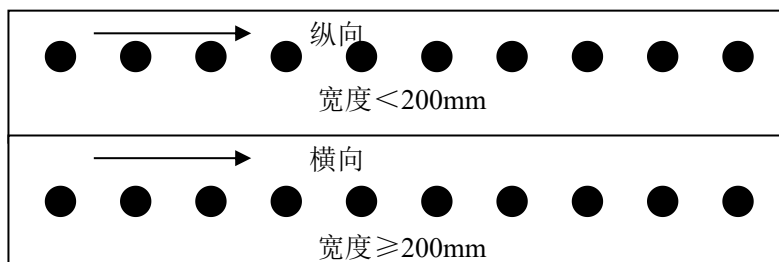


图1 厚度测试示意图

5.4.2 宽度

- 1) 测试工具：直尺，精度：刻度划分为1mm。
- 2) 按照GB/T 6673-2001的规定进行。

5.5 剥离强度

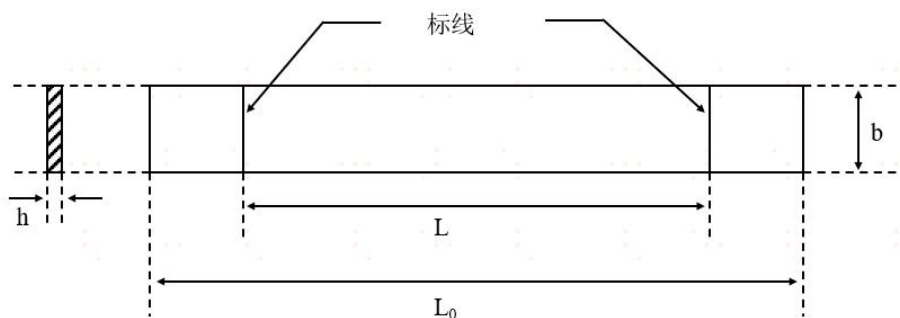
按照GB/T 2792-2014的第5章方法1的规定进行，测试温度 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ，试验速度300 mm/min。

5.6 物理性能

5.6.1 拉伸强度、断裂伸长率

- 1) 测试设备：电子万能拉力试验机。
- 2) 试样制备

a) 参照GB/T 1040.3-2006的规定进行，采用切割法制备2型试样，确保试样边缘光滑且无缺口，见图2。



说明：

b ——样品宽度：15mm；

h ——样品厚度： $\leq 1\text{mm}$ ；

L ——夹具间距离：100mm；
L₀ ——试样长度：≥150mm。

图2 2型试样示意图

- b) 试样取样方法
- ① 宽度>500mm时，沿着横向方向上分别制备纵向和横向各3个试样，分别测试纵向和横向的拉伸强度和断裂伸长率，并计算平均值作所测隔膜的拉伸强度和断裂伸长率。
 - ② 150mm<宽度≤500mm，沿着纵向方向上分别制备纵向和横向各3个试样，分别测试纵向和横向的强度并计算平均值作所测隔膜的拉伸强度。
 - ③ 试样宽度≤150mm时，不需要测试横向强度。
- 3) 试样条件
- 试验速度：(200±10) mm/min。

5.6.2 热收缩率

- 1) 测试设备：鼓风式恒温箱，温度准确度±1℃。
- 2) 工具：直尺，分辨率0.5mm。
- 3) 试样制备：参照GB/T 12027-2004的规定进行。
 - a) 试样宽度≤400mm，制备3块试样，在膜卷的纵向方向上裁取120mm×120mm的正方形试样，并在试样上标记长度100mm×100mm。
 - b) 试样宽度>400mm，制备3块试样，在膜卷的横向方向上裁取120mm×120mm的正方形试样，并在试样上标记长度100mm×100mm。

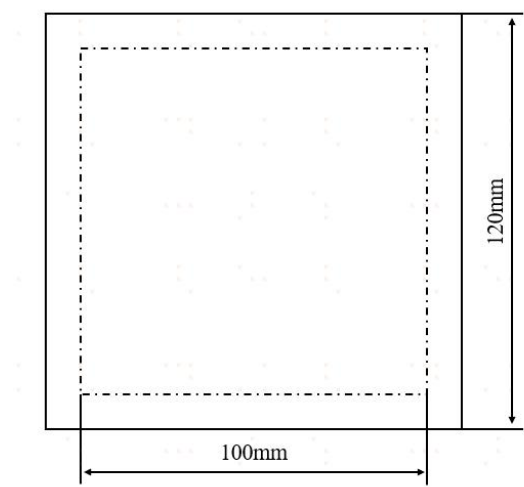


图3 热收缩率测试示意图

4) 将不锈钢板和两片定量滤纸放入烘箱中部位置，控制温度使不锈钢板和滤纸达到(130±1)℃或(150±1)℃。将图3所示的标记隔膜平展放置于鼓风式恒温烘箱中部不锈钢板上的其中一片定量滤纸上，完毕后使用另外一片定量滤纸夹住，关上恒温烘箱门，开始计算时间，在130℃或150℃的温度下保持1h±6min。然后将试样取出，待冷却至室温后，测量试样的纵向、横向标记长度，按公式(4)分别计算试样的纵向、横向的热收缩率，取3个试样的算数平均值。

$$S = \frac{(L_1 - L_2)}{L_1} \times 100\% \dots\dots\dots (4)$$

上式(4)中：

- S —— 加热收缩率，单位为百分数(%)；
 L₁ —— 加热前长度，单位为毫米(mm)；
 L₂ —— 加热后长度，单位为毫米(mm)；

5.6.3 穿刺强度

1) 测试设备：电子穿刺强度试验机

参照GB/T 6672-2001的规定，穿刺夹具的直径10mm，穿刺针的直径 $\Phi=1.65\text{mm}$ ，针尖球面的半径 $SR=0.5\text{mm}$ ，测试速度为 $(100\pm 10)\text{mm/min}$ 。

2) 试样取样方法

- a) 试样宽度 $<100\text{mm}$ ，制备3块试样，在膜卷的纵向方向上裁取 $\geq 50\text{mm}\times 50\text{mm}$ 的试样。
 b) 试样宽度 $>100\text{mm}$ ，制备3块试样，在膜卷的横向方向上各裁取 $\geq 50\text{mm}\times 50\text{mm}$ 的试样。

3) 试样测试

将试样固定在夹具上，穿刺针以一定的速度垂直刺过隔膜，记录穿刺针将隔膜刺破过程中的力随时间变化曲线，力曲线的顶点就是刺穿力。

4) 在针孔的四周进行4点厚度的测试，选取平均值，并按照公式(5)计算穿刺强度。

$$F_p = \frac{F_0}{\bar{d}} \dots\dots\dots (5)$$

上式(5)中：

- F_p —— 穿刺强度，单位为牛每微米($\text{N}/\mu\text{m}$)；
 F_0 —— 隔膜被穿刺时所测得的力，单位为牛(N)；
 $\bar{d}$ —— 隔膜的厚度平均值，单位为微米(μm)；

5.6.4 透气度

1) 测试设备：透气度测试仪。

2) 参照GB/T 36363-2018中6.5.4章节的规定进行，测试隔膜的透气度。

3) 试样选取及测试方法

将试样平置于测试头下方，测试隔膜透过每100mL气体所需的时间。

- a) 试样宽度 $<150\text{mm}$ ，沿膜卷的纵向方向上测试3个点，取算术平均值。
 b) 试样宽度 $\geq 150\text{mm}$ ，沿膜卷的横向方向上测试3个点，取算术平均值。

5.6.5 弯曲度

按照GB/T 36363-2018中的6.4.3章节中的规定对隔膜的弯曲度进行检验。

5.6.6 水分含量

按照附录A的要求进行。

5.7 电性能

5.7.1 电气强度

按照GB/T 13542.2-2021中18章中18.2.2中的50点电极法规定进行。

5.7.2 离子电导率

按照GB/T 36363-2018中6.6.2章的规定的离子电导率检测方法进行检验。

6 检验规则

6.1 出厂检验

出厂检验项目项目为：外观、尺寸、物理性能。出厂检验应逐批进行。

6.2 组批

以相同原料、同一工艺条件、同一设备连续生产的相同规格的隔膜产品为同一批，每批产品不超过20万平米。

6.3 抽样

隔膜外观和尺寸按照GB/T 2828.1规定的一般检查水平Ⅱ，一次抽样方案，接收质量限AQL为4.0。样本单位为卷，从每个样本单位中截取满足实验需要的试样。

物理性能和电性能从每批次中任意抽取一卷，并从中截取满足实验需要的试样。

6.4 型式检验

型式检验的项目为第4章所列的全部项目。有下列情形之一时，应进行型式检验：

- (1) 新产品或老产品转厂生产的试验定性鉴定；
- (2) 正式生产后，如材料、工艺、设备有较大改变，可能影响隔膜产品性能时；
- (3) 隔膜产品停产超过半年后，恢复生产时；
- (4) 隔膜产品正常生产时，每年进行一次检验；
- (5) 出厂检验结果与上次型式检验结果有较大差异时；
- (6) 国家质量监督机构提出进行型式检验的要求时；
- (7) 用户提出进行型式检验的要求时。

6.5 判断规则

外观和尺寸按照6.3的抽样方案判定。

7 标志

隔膜的标志应符合GB/T 191中的包装储运标志要求，并应包含如下信息：

- (1) 产品名称
- (2) 产品生产厂家的名称与地址
- (3) 产品执行标准号
- (4) 产品规格
- (5) 产品分类
- (6) 产品数量
- (7) 产品生产日期

8 包装、运输、贮存

8.1 包装

为避免隔膜在运输过程中受到损坏，隔膜包装应符合以下要求：

每卷隔膜应使用塑料薄膜袋进行包装，并在两端使用隔板衬垫进行保护，衬垫固定后使用铝塑袋

进行密封包装后装入箱内。

包装应密封，保证隔膜在运输和贮存过程中不会发生损坏，并能避免外来物的污染。
特殊的包装由供需双方商讨确定。

8.2 运输

隔膜在运输过程中须平放，并在运输和装卸过程中避免使用铁钩等锐利工具，避免隔膜发生碰撞、重压、受潮和高温。运输过程中应保持整洁，避免隔膜受到二次污染。

8.3 贮存

隔膜应贮存在通风、阴凉、干燥、整洁的仓库内，仓库环境湿度控制在 $\leq 70\%$ ，环境温度控制在 $-5^{\circ}\text{C}\sim 35^{\circ}\text{C}$ ，环境湿度，严禁与腐蚀品、易燃品混合贮存。贮存时，应远离火源、热源，并防止阳光直接照射。

8.4 保质期

产品自出厂日期起，保存期为半年；超出保存期的，须复检合格后方可使用。

附 录 A
(规范性)

《水分含量试验方法》

A. 1 方法概要

本方法应用卡尔·费休库仑电量法原理。加热固体样品，使样品中的水分气化，利用干燥载气将气化的水分带入反应瓶，水分与反应瓶中的卡尔·费休试剂反应，利用反应瓶中的电位变化指示反应终点，并依据法拉第电解定律计算出样品中的水分含量。

A. 2 试验仪器

- 卡尔费休水分测定仪，包括KF水分仪、滴定杯、卡式炉。
- 仪器应满足以下要求：
- a) 通入卡式炉的载气需经过两级分子筛干燥；
 - b) 卡式炉与滴定杯的连接管道应使用保温套包覆；
 - c) 电位分辨率：≤0.1mV；
 - d) 样品瓶：根据各仪器厂家设备型号进行配置。

A. 3 试剂

库伦法卡尔·费休专用试剂。

A. 4 试验环境

露点温度≤-35℃ 温度：25±5℃。

A. 5 试验方法

A. 5.1 试样制备

用精度为0.001g的电子天平称取质量为m（单位g，建议质量0.15g~0.30g）的试样，在露点温度≤-35℃，温度25±5℃的条件下密封于样品瓶中，同时密封一个空白的样品瓶。

A. 5.2 测量

将试样密封在样品瓶中，按照120℃/10min的条件进行测试，使用卡尔费休水分仪测量空白样品瓶中的水分含量 m_1 （μg）、装置有试样的样品瓶中水分含量 m_2 （μg）。

A. 5.3 结果表述

试样的水分含量可以通过公式(A1)进行计算：

$$\text{水分含量} = \frac{m_2 - m_1}{m} \dots\dots\dots \text{式(A1)}$$

- 在上述公式(A1)中：
- m —— 试样的重量，单位为g；
 - m_1 —— 空白样品瓶中的水分含量，单位为μg；
 - m_2 —— 样品瓶中的水分含量，单位为μg。