ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**ГОСТ Р 59566— 2021/ IEC TS 62607-4-5:2017**

# Производство нанотехнологическое
# КОНТРОЛЬ ОСНОВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

## Часть 4-5

# Наноматериалы катодные для устройств накопления электрической энергии. Определение электрохимических характеристик с применением трехэлектродной ячейки

**(IEC TS 62607-4-5:2017, Nanomanufacturing — Key control characteristics — Part 4-5: Cathode nanomaterials for nano-enabled electrical energy storage — Electrochemical characterization, 3-electrode cell method, IDT)**

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2021

gost.e-ecolog.ru

## Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Национальной ассоциацией производителей источников тока «РУСБАТ» (Ассоциация «РУСБАТ») на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии документа, указанного в пункте 4, и Федеральным государственным унитарным предприятием «Российский научно-технический центр информации по стандартизации, метрологии и оценке соответствия» (ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»)

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 044 «Аккумуляторы и батареи»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 15 июня 2021 г. № 556-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному документу IEC TS 62607-4-5:2017 «Нанопроизводство. Контроль основных характеристик. Часть 4-5. Катодные наноматериалы, пригодные для накопления электроэнергии. Определение электрохимических характеристик, метод с применением трехэлектродной ячейки» (IEC TS 62607-4-5:2017 «Nanomanufacturing — Key control characteristics — Part 4-5: Cathode nanomaterials for nano-enabled electrical energy storage — Electrochemical characterization, 3-electrode cell method», IDT)

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного международного документа для приведения в соответствие с ГОСТ Р 1.5—2012 (пункт 3.5).

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных международных стандартов соответствующие им национальные и межгосударственные стандарты, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДА

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*Правила применения настоящего стандарта установлены в статье 26 Федерального закона от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации». Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (*gost.e-ecolog.ru

© IEC, 2017 — Все права сохраняются
© Стандартинформ, оформление, 2021

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

## Содержание

1 Область применения . . . . . 1
2 Нормативные ссылки . . . . . 1
3 Термины, определения, обозначения и сокращения . . . . . 1
3.1 Термины и определения . . . . . 1
3.2 Обозначения и сокращения . . . . . 3
4 Подготовка к испытанию . . . . . 3
4.1 Общие положения . . . . . 3
4.2 Электроды . . . . . 3
4.3 Подготовка электродов . . . . . 4
4.4 Сборка трехэлектродной ячейки . . . . . 4
4.5 Разборка трехэлектродной ячейки . . . . . 5
5 Методы испытаний . . . . . 5
5.1 Общие положения . . . . . 5
5.2 Измерение потенциала при разомкнутой цепи . . . . . 5
5.3 Метод электрохимической импедансной спектроскопии . . . . . 6
5.4 Метод заряда постоянным током с переходом на постоянное напряжение с последующим разрядом постоянным током . . . . . 6
6 Обработка результатов . . . . . 7
6.1 Измерение потенциала при разомкнутой цепи . . . . . 7
6.2 Метод электрохимической импедансной спектроскопии . . . . . 7
6.3 Метод заряда постоянным током с переходом на постоянное напряжение с последующим разрядом постоянным током . . . . . 7
Приложение А (справочное) Примеры проведения испытаний . . . . . 8
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов межгосударственным стандартам . . . . . 14

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**Производство нанотехнологическое**

**КОНТРОЛЬ ОСНОВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК**

**Часть 4-5**

# Наноматериалы катодные для устройств накопления электрической энергии. Определение электрохимических характеристик с применением трехэлектродной ячейки

Nanomanufacturing. Key control characteristics.
Part 4-5. Cathode nanomaterials for nano-enabled electrical energy storage. Determination of electrochemical characteristics with 3-electrode cell

**Дата введения — 2022—03—01**

## 1 Область применения

Настоящий стандарт является частью серии стандартов МЭК 62607, распространяется на катодные наноматериалы, применяемые для изготовления электродов устройств накопления электрической энергии, и устанавливает методы испытаний для определения электрохимических характеристик с применением трехэлектродной ячейки. По результатам испытаний, проведенных данными методами, принимают решение о пригодности и выбирают катодный наноматериал, подходящий для применения.

Настоящий стандарт устанавливает требования к испытуемому образцу, испытательному оборудованию, обработке результатов, а также содержит пример проведения испытаний.

Примечание — Целью методов, установленных в настоящем стандарте, является получение подробной характеристики электродов, чтобы можно было предсказать индивидуальный вклад анода и катода в рабочие характеристики электрохимического элемента и его деградацию. Методы, установленные в настоящем стандарте, допускается применять для определения характеристик электрода, работающего в качестве катода или анода.

## 2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использована нормативная ссылка на следующий документ. Для датированных ссылок применяют только указанное издание ссылочного документа, для недатированных — последнее издание (включая все изменения).

ISO/TS 80004-1, Nanotechnologies — Vocabulary — Part 1: Core terms (Нанотехнологии. Словарь. Часть 1. Основные термины)

## 3 Термины, определения, обозначения и сокращения

### 3.1 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины по ISO/TS 80004-1, а также следующие термины с соответствующими определениями.

ИСО и МЭК ведут терминологические базы данных для использования в стандартизации по следующим адресам:

- Электропедия МЭК, которая размещена на http://www.electropedia.org/;
- платформа онлайн-просмотра ИСО, которая размещена на

gost.e-ecolog.ru

3.1.1 **катодный наноматериал** (cathode nanomaterial): Материал, содержащий фракцию наноматериала и применяемый в качестве катода в нанотехнологическом устройстве накопления электрической энергии, функциональные или рабочие характеристики которого достигнуты за счет применения нанотехнологий.

**Издание официальное**

Примечание — Катод представляет собой многослойную конструкцию, состоящую из алюминиевого токосъемника — фольги, необязательного слоя углеродного материала, способствующего адгезии (для улучшения адгезии катодного слоя), и катодного слоя. Катодный слой состоит из активного материала (например, литийсодержащих смешанных оксидов или фосфатов, таких как LFP), материала, обеспечивающего электрическую проводимость (технического углерода) и органического связующего — поливинилиденфторида (ПВДФ).

3.1.2 **анодный материал** (anode material): Материал, используемый в качестве противоэлектрода для определения электрохимических характеристик катода с применением трехэлектродной ячейки.

Примечание — Анод представляет собой отлитый графитовый электрод, состоящий из токосъемника из медной фольги и активного слоя из графита, проводящей фазы (технического углерода) и органического связующего [поливинилиденфторида (ПВДФ) или карбоксиметилцеллюлозы (CMC)]. Допускается в качестве противоэлектрода (ПЭ) применять металлический литий. При использовании лития балансировку емкости катода и анода допускается не выполнять. При этом следует учитывать, что циклическая стабильность лития более ограничена по сравнению с графитовым анодом. Таким образом, ПЭ следует выбирать с учетом цели испытания.

3.1.3 **электрод сравнения;** ЭС (reference electrode RE): Электрод, не принимающий участия в реакциях аккумулятора (заряд, разряд).

Примечание — Электрод сравнения (ЭС) размещают в ячейке для измерения потенциалов катода и анода. Оба значения определяют относительно потенциала ЭС. Для обеспечения достоверности результатов измерения потенциал ЭС должен быть постоянным. Для предотвращения образования перенапряжений минимизируют ток в цепи этого электрода. В исследовании литий-ионных батарей наиболее распространенным материалом для ЭС является металлический литий, контактирующий с электролитом, содержащим ион лития.

3.1.4 **трехэлектродная скручивающаяся ячейка** (3-electrode screw cell): Ячейка, обеспечивающая пространственные условия размещения трех электродов.

Примечание — Независимое электрохимическое исследование катодного и анодного материала проводят в трехэлектродных скручивающихся ячейках. Ячейка в трехэлектродной компоновке обеспечивает геометрические условия катода и анода, подобные реальным аккумуляторам. Для обеспечения возможности определения электродных потенциалов отдельных электродов, а не общего напряжения ячейки, в ее состав включен литиевый ЭС. Конструкция ячейки включает в себя пружины, металлические токосъемники и электродный пакет — анод/сепараторы + электролит/катод. ЭС расположен между анодом и катодом и отделен от них слоями сепаратора. В примере исследований, приведенном в приложении А, показана одна из конструкций ячеек, реализованная на основе полудюймового фторопластового фитинга Swagelok[1)].

3.1.5 **напряжение ячейки** (cell voltage $U_{cell}$): Разность электродных потенциалов катода и анода.

3.1.6 **электродный потенциал** (electrode potential): Разность между потенциалом электрода в трехэлектродной электрохимической ячейке и потенциалом электрода сравнения.

Примечание — Электродные потенциалы $\phi_{РЭ}$ и $\phi_{ПЭ}$ представляют собой разницу между потенциалом соответствующего электрода в трехэлектродной электрохимической ячейке и потенциалом ЭС. В случае интеркаляции материалов электрода он определяется степенью литирования материала. Кроме того, на электродный потенциал влияет перенапряжение соответствующей электродной реакции. Следовательно, это ключевой физический параметр, который следует определить, поскольку он содержит информацию об отдельных электродах и их фактическом состоянии.

3.1.7 **сопротивление ячейки $R_{el}$** (cell resistance): Омическое внутреннее сопротивление испытательной ячейки.

Примечание — $R_{el}$ — сумма омических сопротивлений (например, электролита, контактного сопротивления) внутри ячейки.

3.1.8 **цикл заряда-разряда** (charge-discharge cycle): Процедура, включающая заряд и разряд испытательной ячейки.

Примечание — После сборки ячейка находится в разряженном состоянии. Во время заряда потенциал литиевого анода смещается отрицательнее потенциала нулевого тока (потенциала разомкнутой цепи), катионы лития восстанавливаются и металлический литий осаждается на поверхности литиевого анода. Во время разряда на внешнюю цепь (нагрузку) металлический литий окисляется на аноде, потенциал которого остается более отрицательным, чем потенциал катода. Теперь металлический литий окисляется до ионов лития и растворяется в электролите. Ионы лития встраиваются в кристаллическую решетку материала катода. Процессы заряда/разряда в определенных пределах обратимы.

---

[1)] Фторопластовый фитинг Swagelok является примером подходящего коммерчески доступного продукта. Данная информация предоставлена для удобства пользования настоящим стандартом и не является одобрением МЭК указанной продукции.

### 3.2 Обозначения и сокращения

В настоящем стандарте применены следующие обозначения и сокращения:

LFP — литий-железо-фосфат, $LiFePO_4$;
C — графит (слоистая модификация углерода);
Li — литий;
РЭ — рабочий электрод (катод);
ПЭ — противоэлектрод (анод);
ЭС — электрод сравнения;
ПВДФ — поливинилиденфторид;
EC — этиленкарбонат;
DEC — диэтилкарбонат;
$LiPF_6$ — литий-гексафторфосфат (обычно применяемая проводящая соль электролитов литий-ионных аккумуляторов);
PE — полиэтилен;
PFA — перфторо(алкил винил эфир)-тетрафторо-этилен;
ПЭЭК — полиэфирэфиркетон;
НРЦ — напряжение разомкнутой цепи;
ПРЦ — потенциал при разомкнутой цепи;
ЭИС — электрохимическая импедансная спектроскопия.

## 4 Подготовка к испытанию

### 4.1 Общие положения

Для определения электрохимических характеристик катодного наноматериала применяют трехэлектродные ячейки. Основными действиями при подготовке испытательных ячеек являются:

a) предварительная обработка электродов;
b) выбор сепаратора и подходящего электролита и его объема;
c) приложение определенного и обоснованного давления к пакету электрод/сепаратор;
d) установка ЭС.

### 4.2 Электроды

#### 4.2.1 Рабочий электрод

Рабочий электрод (РЭ) представляет собой подложку из фольги с нанесенным слоем катодного активного материала. РЭ допускается хранить в эксикаторе при низкой влажности воздуха сроком до нескольких недель. Перед сборкой ячейки РЭ высушивают (см. 4.3) и сразу после этого помещают в перчаточный бокс, заполненный аргоном, для исключения контакта с атмосферной влагой.

#### 4.2.2 Противоэлектрод

Противоэлектрод (ПЭ), представляющий собой подложку из фольги с нанесенным слоем графита, обрабатывают как РЭ в 4.2.1. Если в качестве ПЭ используют металлический литий, то литиевую фольгу ($d$ = 0,25 мм) распаковывают в перчаточном боксе с аргоном и затем используют без дополнительной обработки.

#### 4.2.3 Электрод сравнения

В качестве ЭС используют металлический литий, который распаковывают в перчаточном боксе с аргоном и затем применяют без дополнительной очистки. В качестве исходного материала, как правило, используют фольгу толщиной 0,25 мм. Толщина фольги, применяемой для использования в качестве ЭС, должна быть не более 0,1 мм для исключения механического воздействия ЭС на РЭ и ПЭ. Для этого полосу лития оборачивают в полипропиленовую фольгу и вручную раскатывают или прессуют до требуемой толщины.

#### 4.2.4 Электролит и сепаратор

Испытания наноматериалов проводят в электролите, состав которого сопоставим с составом электролита, используемого в серийно выпускаемых аккумуляторах. Как правило, применяют растворы $LiPF_6$ в органическом карбонате. Для испытаний допускается применять электролит 1М $LiPF_6$ в 1:1

EC:DEC требуемой чистоты и с содержанием воды менее 5 мкг/г. В качестве сепаратора используют нетканый материал из стекловолокна толщиной приблизительно 0,2 мм, который должен быть предварительно высушен перед использованием в вакуумной печи (условия сушки: температура 80 °С, давление от 1 до 5 мбар, продолжительность сушки 12 ч).

### 4.3 Подготовка электродов

РЭ и ПЭ сушат до достижения содержания воды в активном материале менее 100 мкг/г. Рекомендуемые условия сушки: температура 80 °С, давление от 1 до 5 мбар, продолжительность сушки 12 ч.

Содержание воды в катоде контролируют методом сушки до постоянной массы. Для первых пяти образцов следует подтвердить путем титрования по Карлу Фишеру, что метод позволяет обеспечить содержание воды менее 100 мкг/г. После этого метод сушки до постоянной массы допускается применять в качестве стандартного.

Для испытания электроды вырубают или вырезают лазером из фольги. Массу электродов, $m_{электрод}$, определяют взвешиванием на аналитических весах точностью 0,0001 г. Массу активной фазы, $m_{активная}$, вычисляют путем вычитания массы фольги подложки, $m_{подложки}$, и умножения на массовую долю $x$ активного материала в покрытии:

$$m_{активная} = x \cdot (m_{электрод} - m_{подложка}).$$

Затем вычисляют теоретическую емкость следующим образом:

$$n\text{Li} = m_{активная}/M_{активная}, \text{ ммоль};$$

$Q = n\text{Li}\cdot F\cdot z/3600$, мАч, ($z = 1$, $F = 96485$ Кул/моль).

Гравиметрическая емкость электрода: $q_M = Q/m_{электрод}$, мАч/г.

Гравиметрическая емкость активного материала: $q_A = Q/m_{активная}$, мАч/г.

Удельная емкость электрода. $q_F = Q/A$, мАч/см$^2$.

Для этих расчетов должны быть приведены следующие данные материала:

a) масса электрода (масса фольги с покрытием), $m_{электрод}$;

b) масса подложки (масса фольги без покрытия), $m_{подложка}$;

c) стехиометрическая/молярная масса активного материала, $M_{активная}$ [может быть подтверждена химическим анализом, то есть методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП_МС)];

d) массовая доля активного материала в электроде, x;

e) площадь электрода, $A$.

### 4.4 Сборка трехэлектродной ячейки

Компоненты трехэлектродной ячейки (см. рисунок А.1) очищают с применением этанола и воды в ультразвуковой ванне, затем выдерживают в сушильном шкафу при температуре 70—80 °С не менее 30 мин. Данную процедуру проводят с целью удаления воды, адсорбированной на поверхностях компонентов трехэлектродной ячейки.

Прогретые компоненты ячейки (см. рисунок А.2) собирают, как показано в приложении А, этап 1 (рисунок А.3). Затем их помещают в перчаточный бокс для окончательной сборки трехэлектродной ячейки в атмосфере аргона. Предварительную подготовку материалов, применяемых для испытания, выполняют в перчаточном боксе с аргоном, в котором максимальное содержание $O_2$ составляет 50 мкг/г, а максимальное содержание $H_2O$ составляет 10 мкг/г.

Внутри корпуса ячейки на подложку из алюминия, действующую в качестве токосъемника, помещают РЭ и пропитывают его электролитом (наносят пять капель объемом 60—70 мг для РЭ площадью 1,27 см$^2$ и толщиной активного катодного материала 50 мкм) (см. рисунок А.3).

Сепаратор толщиной 150 мкм размещают на РЭ в один слой и пропитывают электролитом (наносят три капли объемом приблизительно 30 мг).

ЭС, предварительно изготовленный прокаткой или прессовкой толщиной приблизительно 100 мкм (из полоски лития длиной 10—12 мм, шириной приблизительно 0,5 мм), вставляют в ячейку через отверстие, перпендикулярное главной оси ячейки, и размещают таким образом, чтобы один конец полоски оказался на открытой поверхности сепаратора.

Далее размещают еще один слой сепаратора и пропитывают его электролитом (наносят три капли объемом приблизительно 30 мг).

ПЭ, изготовленный из литиевой фольги, укладывают на верхний слой сепаратора непосредственно; ПЭ, изготовленный из графита, перед укладкой пропитывают электролитом (наносят пять капель объемом 60—70 мг для ПЭ площадью 1,27 см$^2$ и толщиной анодного графитового слоя 50 мкм) и размещают в ячейке на верхний слой сепаратора графитовым слоем к сепаратору. Далее размещают подложку из нержавеющей стали, пружину (коэффициент упругости $k$ = 2,87 Н/мм) и пуансон. После этого ячейку, в которой находятся компоненты батареи, фиксируют от смещения вдоль основной оси путем завинчивания колпачков рукой так, чтобы ЭС оказался приблизительно по оси перпендикулярного отвода ячейки.

Кольцевую прокладку из ПЭЭК в форме кольца вставляют в свободное пространство бокового отвода, перпендикулярного главной оси ячейки, таким образом, чтобы ЭС оказался пропущенным в отверстие прокладки ПЭЭК, после чего конец ЭС загибают на поверхность прокладки, тем самым после установки прокладки из нержавеющей стали обеспечивают ее контакт с ЭС, зажатым между двух прокладок. На прокладку из нержавеющей стали устанавливают пружину (коэффициент упругости $k$ = 2,87 Н/мм) и завинчивают колпачком.

После этого выполняют краткую функциональную проверку путем определения разности напряжений между РЭ и ЭС, а также между ПЭ и ЭС с помощью мультиметра.

Если сборка прошла успешно, между электродами имеются стабильные напряжения, значения которых зависят от используемых материалов электродов.

***Пример — Для комбинации LFP для катода, графита для анода и металлического лития для ЭС выполняются следующие условия:***

***Напряжение РЭ против ПЭ:*** $\phi_{РЭ} - \phi_{ПЭ} \approx 0{,}05—0{,}5$ ***В.***

***Напряжение РЭ против ЭС:*** $\phi_{РЭ} \approx 2{,}8—3{,}1$ ***В.***

***Напряжение ПЭ против ЭС:*** $\phi_{ПЭ} \approx 2{,}7—3{,}2$ ***В.***

Если какая-либо из измеренных разностей потенциалов составляет точно 0 В, то это означает, что произошло короткое замыкание между соответствующими электродами. В этом случае ячейку считают неисправной, ее полностью разбирают и собирают вновь с новыми электродами.

### 4.5 Разборка трехэлектродной ячейки

Разборку ячейки выполняют в перчаточном боксе с аргоном для исключения любого контакта с токсичными продуктами разложения, например плавиковой кислотой.

Использованные компоненты ячейки следует хранить и утилизировать с учетом требований промышленной безопасности и охраны труда.

## 5 Методы испытаний

### 5.1 Общие положения

Для определения электрохимических характеристик наноматериала ячейку подключают следующим образом: выход РЭ потенциостата/гальваностата ($РЭ_п$) соединяют с РЭ ячейки ($РЭ_я$), выход ПЭ потенциостата ($ПЭ_п$) соединяют с ПЭ ячейки ($ПЭ_я$). ЭС ячейки ($ЭС_я$) подключают к соединению ЭС потенциостата ($ЭС_п$). Во время заряда катода положительный потенциал смещения (полюс) прикладывается к $РЭ_я$, а отрицательный потенциал смещения (полюс) — к $ПЭ_я$.

### 5.2 Измерение потенциала при разомкнутой цепи

#### 5.2.1 Сущность метода

Потенциал электрода при разомкнутой цепи (ПРЦ) — это его потенциал, измеренный по отношению к ЭС при прохождении электрического тока минимальных значений. Разница ПРЦ $РЭ_я$ и $ПЭ_я$ равна НРЦ ячейки, которое соответствует напряжению, измеренному непосредственно между $ПЭ_я$ и $РЭ_я$. Для получения достоверных результатов определения ПРЦ и НРЦ измерения следует проводить после кондиционирования ячейки (5.3.2).

#### 5.2.2 Проведение испытания

Ячейку электрически подключают к потенциостату. Измерения ПРЦ и НРЦ проводят последовательно.

Для измерения НРЦ выводы потенциостата $ЭС_п$ и $ПЭ_п$ замыкают накоротко и соединяют с $ПЭ_я$, вывод $РЭ_п$ соединяют с алюминиевым пуансоном, контактирующим с $РЭ_я$.

Измерение ПРЦ выполняют на трехэлектродной установке. Если потенциостатом можно одновременно определять потенциал РЭ и ПЭ, то выводы потенциостата $РЭ_п$, $ПЭ_п$, $ЭС_п$ подключают к соответствующим

выводам ячейки $РЭ_я$, $ПЭ_я$, $ЭС_я$. Продолжительность измерения ПРЦ и НРЦ может варьироваться от 5 мин (проверка функциональности) до 2 ч (сбор данных для аналитической оценки).

После формировки ячейки (проведения заряда) значения электродных потенциалов, как правило, находятся в диапазонах, зависящих от используемых электродных материалов.

***Пример — Для комбинации LFP для катода, графита для анода и металлического лития для ЭС наблюдаются следующие значения (см. рисунок А.4):***

***ПРЦ РЭ против ЭС:*** $U_{ПРЦ,РЭ} = \phi_{РЭ} \approx 3{,}0—3{,}8$ ***В.***

***ПРЦ ПЭ против ЭС:*** $U_{ПРЦ,ПЭ} = \phi_{ПЭ} \approx 0—1$ ***В.***

***НРЦ ячейки:*** $U_{НРЦ} \approx 2{,}5—3{,}8$ ***В.***

### 5.3 Метод электрохимической импедансной спектроскопии

#### 5.3.1 Сущность метода

Электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС) — метод измерений импеданса ячейки в зависимости от частоты. В качестве сигнала возбуждения в случае потенциостатической ЭИС используют периодически изменяемое напряжение. Этим методом определяют поляризационные потери на электродах и омические потери контактного сопротивления и сопротивления электролита.

#### 5.3.2 Проведение испытания

Ячейку подключают к потенциостату с анализатором частотного отклика с помощью разъемов. В зависимости от конфигурации подключения определяют характеристики либо отдельных электродов, либо полностью ячейки. Конфигурации подключения:

- ЭИС полной ячейки (анод/сепаратор/катод): $РЭ_я = РЭ_п$, $ПЭ_я = ПЭ_п + ЭС_п$, $ЭС_я$ = пустой;
- ЭИС РЭ: $РЭ_я = РЭ_п$, $ПЭ_я = ПЭ_п$, $ЭС_я = ЭС_п$;
- ЭИС ПЭ: $ПЭ_я = РЭ_п$, $РЭ_я = ПЭ_п$, $ЭС_я = ЭС_п$.

Измерение методом ЭИС выполняют в следующих условиях:

| | |
|---|---|
| ПРЦ $РЭ_я$ против $ЭС_я$: | $U_{DC} = U_{ПРЦ,РЭ}$. |
| Амплитуда переменного возмущения: | $\delta_{AC} = 10$ мВ. |
| Частота переменного возмущения: | $f = 100000–0{,}01$ Гц. |

Полученные в результате спектры импеданса (см. рисунок А.5) характеризуют либо полную ячейку в сборе, либо выбранный электрод. В спектре полной ячейки действительная часть полного сопротивления $Z'$ на самой высокой частоте (100 кГц) соответствует омическому внутреннему сопротивлению аккумулятора $R_{вн}$. Если $R_{вн.} > 20$ Ом·см$^2$, то ячейку исключают из дальнейших испытаний.

По средне- и низкочастотному диапазонам спектров получают дополнительную информацию, например о поляризационных сопротивлениях электродов и процессах переноса заряда.

### 5.4 Метод заряда постоянным током с переходом на постоянное напряжение с последующим разрядом постоянным током

#### 5.4.1 Сущность метода

Заряд постоянным током (ПТ) с переходом на заряд при постоянном напряжении (ПН) является широко используемым методом заряда аккумуляторов. Вначале аккумулятор заряжают гальваностатически (этап ПТ) до достижения верхнего предела потенциала $\phi_{пред.}$. Затем потенциал удерживают (этап ПН) в течение определенного времени, чтобы компенсировать влияние перенапряжений во время заряда ПТ. Таким образом обеспечивают постоянную степень литирования электродов в конце заряда независимо от тока, который применяют на этапе ПТ.

Разряд ячейки проводят гальваностатически, ПТ установленного значения.

Из данных, полученных по результатам испытания заряд ПТ-ПН, разряд ПТ (см. рисунок А.6), можно рассчитать значения различных характеристик ячейки, например, емкость и кулоновскую эффективность. Кроме того, по *IR*-падению, $\delta_{IR}$, которое происходит, когда ячейку переключают из состояния под нагрузкой в состояние без тока и наоборот, можно вычислить значение внутреннего сопротивления.

#### 5.4.2 Проведения испытания

Ячейку подключают к потенциостату в следующей конфигурации:

$$РЭ_я = РЭ_п,\ ПЭ_я = ПЭ_п,\ ЭС_я = ЭС_п.$$

С целью получения воспроизводимых результатов перед проведением испытания осуществляют предварительную подготовку ячейки, включая кондиционирование и электрохимическую формировку. Достоверность и воспроизводимость результатов (см. раздел 6), полученных применяемым методом, должны быть подтверждены для РЭ конкретного состава до проведения испытаний.

***Пример — Для ячейки с РЭ на основе LFP, ПЭ на основе графита и ЭС на основе металлического лития рекомендуются следующие параметры подготовки:***

***1) Кондиционирование: выдержка в течение 12 ч при комнатной температуре при разомкнутой цепи;***

***2) Формировка: 5 циклов гальваностатического заряда разряда при токе не более $0{,}1I_t$ А·ч теоретической емкости.***

***$I = 0{,}1I_t$ A (0,1It А·ч соответствует $Q/10I_t$ А·ч)***

***$\phi_{РЭ,верхний\ предел} = 3{,}8$ В***

***$\phi_{РЭ,нижний\ предел} = 2{,}5$ В***

***Пределы потенциала и тока следующей процедуры ПТ-ПН для РЭ (50 циклов):***

***$I_{заряд} = 0{,}2I_t$ A (0,2$I_t$ А·ч соответствует Q/5 А·ч)***

***$\phi_{РЭ,верхний\ предел} = 3{,}8$ В***

***$t_{ПН} = 7200$ с***

***$I_{снижение} = 0{,}01I_t$ A (5 % от $I_{заряд}$)***

***$I_{разряд} = -0{,}2\ I_t$ A***

***$\phi_{РЭ,нижний\ предел} = 2{,}5$ В***

## 6 Обработка результатов

Пример получаемых результатов испытаний катодных наноматериалов для определения электрохимических характеристик в соответствии с настоящим разделом приведен в приложении А, рисунок А.7.

### 6.1 Измерение потенциала при разомкнутой цепи

a) Расчет: не выполняют;

b) Диаграмма: напряжение ячейки $U_я$ (= $U_{НРЦ}$) и электродные потенциалы $\phi_{РЭ}$ и $\phi_{ПЭ}$ (= $U_{ПРЦ,\ РЭ}$, $U_{ПРЦ,\ ПЭ}$) в зависимости от времени;

c) Определяемые электрохимические характеристики: электродные потенциалы РЭ и ПЭ.

### 6.2 Метод электрохимической импедансной спектроскопии

a) Расчет: $Z'/Z''$ нормализовано: $Z \cdot A \equiv Z_{норм.}$, Ом·см$^2$;

b) Диаграмма: график Найквиста: $-Z''_{РЭ}$ против $Z'_{РЭ}$,

график Найквиста: $-Z''_{ПЭ}$ от $Z'_{ПЭ}$;

c) Определяемые электрохимические характеристики: внутреннее сопротивление $R_{вн.} = Z'$ (при частоте 100 кГц).

### 6.3 Метод заряда постоянным током с переходом на постоянное напряжение с последующим разрядом постоянным током

| | |
|---|---|
| a) Расчет: | нормализованный ток: $i = I/A$, мА/см$^2$ |
| | удельная емкость ячейки при заряде: $q_{заряд} = \int i_{заряд} dt$, мА·ч/см$^2$ |
| | удельная емкость ячейки при разряде: $q_{разряд} = \int i_{разряд} dt$, мА·ч/см$^2$ |
| | = свойство активного материала накапливать энергию |
| | гравиметрическая емкость $q_A$: $q_A = q_{разряд} \cdot A/m_{актив}$, мАч/г |
| | кулоновская эффективность: $\eta_{ПЭ} = q_{разряд}/q_{заряд} \cdot 100$, % |
| | *IR*-падение: $\delta_{IR} = U_{НРЦ,кон},\ i = x - U_{НРЦ.\ нач.,\ i = 0}$ |
| b) Диаграмма ПТ-ПН: | $U$, $\phi_{РЭ}$ и $\phi_{ПЭ}$ против $t$ и $i$ против $t$ |
| | Изменение емкости: $q_A$ от номера цикла |
| | $q_{разряд}$ от номера цикла |
| | $\eta_{ПЭ}$ от номера цикла |
| | $\delta_{IR}$ от номера цикла; |
| c) Определяемые электрохимические характеристики: | удельная и гравиметрическая емкость $q_{разряд}$ и $q_A$ |
| | кулоновская эффективность |
| | *IR*-падение $\delta_{IR}$. |

## Приложение А
(справочное)

## Примеры проведения испытаний

### А.1 Подготовка к испытаниям

Компоненты трехэлектродной ячейки (см. рисунок А.1):
*1* — один корпус ячейки;
*2* — три завинчивающихся колпачка;
*3* — три пуансона из алюминия;
*4* — три пружины;
*5* — три тонкие и три толстые прокладки;
*6* — три металлические подложки (две из нержавеющей стали, одна из алюминия);
*7* — прокладка из ПЭЭК.

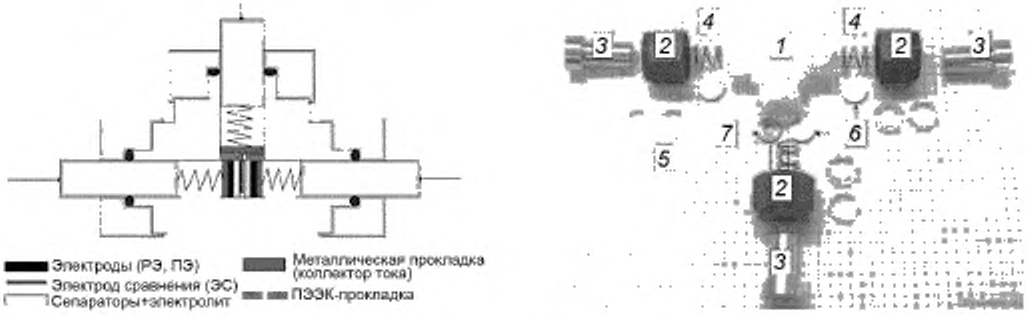
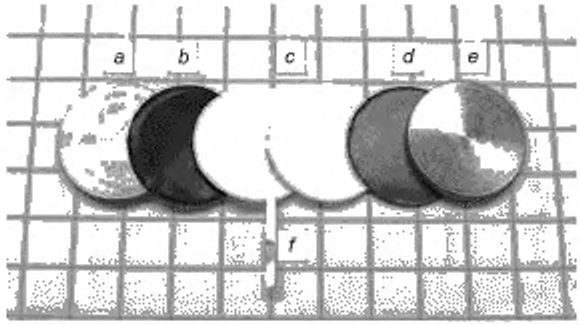



Рисунок А.1 — Компоненты трехэлектродной ячейки

Элементы ячейки, сложенные в последовательности, которая приведена на рисунке А.2, размещают между металлическими подложками по направлению главной оси корпуса трехэлектродной ячейки:




*a* — подложка из алюминия;
*b* — РЭ;
*c* — сепаратор + электролит;
*d* — ПЭ;
*e* — подложка из нержавеющей стали;
*f* — ЭС

Рисунок А.2 — Компоненты электрохимической ячейки, используемой для испытаний

Прогретые компоненты помещают в перчаточный бокс с аргоном для окончательной сборки ячейки. Этапы сборки трехэлектродной ячейки приведены на рисунке А.3.

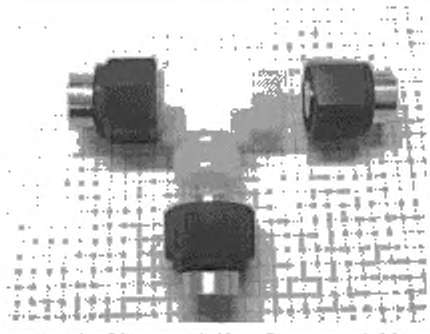
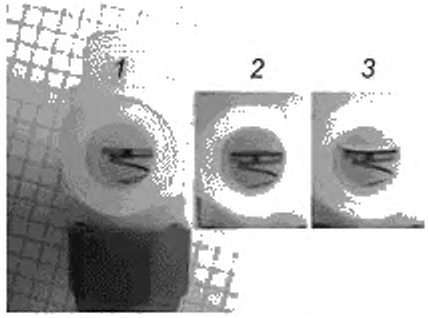
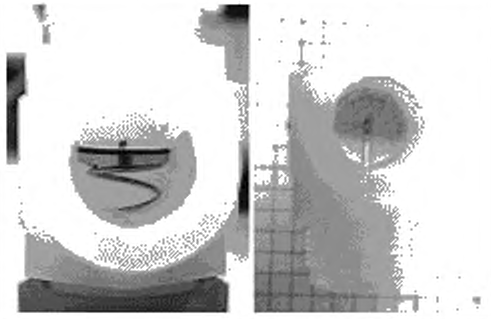
| Этап | Иллюстрация | Описание |
|---|---|---|
| 1 |  | Собирают прогретые компоненты ячейки, как показано на рисунке 1. При этом винтовые крышки надевают на алюминиевые пуансоны.<br>После этого на каждый пуансон надевают одну тонкую, а затем одну толстую прокладку.<br>Далее одну собранную крышку прикручивают к корпусу ячейки. Подготовленные части и другие компоненты переносят в перчаточный бокс |
| 2 | | Подготовку ЭС выполняют следующим образом: из литиевой фольги вырезают узкую полоску длиной приблизительно 1—1,2 см и шириной 1 мм. Далее полоску раскатывают или прессуют до получения ЭС толщиной приблизительно 0,1 мм, затем обрезают так, чтобы его ширина составляла приблизительно 0,5 мм |
| 3 |  | Шаг 1: В предварительно собранный корпус ячейки вставляют пружину и подложку из алюминия.<br>Шаг 2: Далее размещают РЭ (предварительно вырубленный и высушенный в вакууме) и пропитывают электролитом (пять капель электролита, 1М $LiPF_6$ в соотношении 1:1 EC:DEC, например, LP40).<br>Шаг 3: Сепаратор (предварительно вырубленный и высушенный в вакууме) помещают на РЭ в один слой и пропитывают электролитом (наносят три капли электролита, например LP40) |
| 3 |  | ЭС размещают сверху сепаратора так, чтобы один конец ЭС был расположен в отверстии перпендикулярно главной оси ячейки |

Рисунок А.3 — Этапы сборки трехэлектродной ячейки, лист 1

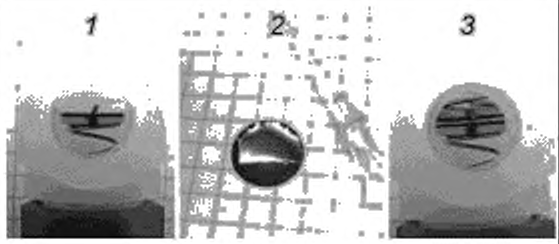
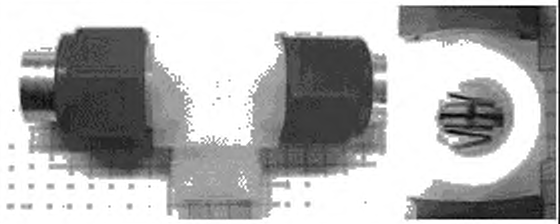
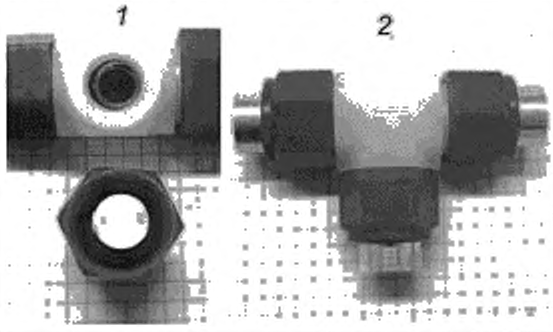
| Этап | Иллюстрация | Описание |
|---|---|---|
| 4 |  | Шаг 1: Размещают сепаратор в один слой и пропитывают его электролитом (наносят три капли электролита, например LP40).<br>Шаг 2: ПЭ (предварительно вырубленный и высушенный в вакууме) пропитывают электролитом (наносят пять капель электролита, например LP40).<br>Шаг 3: Пропитанный электролитом ПЭ помещают на сепаратор активным слоем вниз, далее сверху устанавливают подложку из нержавеющей стали и пружину |
| 5 |  | Отверстие ячейки закрывают колпачком и путем слабого затягивания винтовых колпачков в обоих отверстиях вдоль главной оси ячейки центрируют ЭС в отверстии бокового отвода ячейки |
| 6 |  | В открытую часть вокруг ЭС помещают прокладку из ПЭЭК. Выступающий конец ЭС, пропущенный через отверстие проставки ПЭЭК, загибают на поверхность прокладки |
| 7 |  | Шаг 1: Подложку из нержавеющей стали помещают на прокладку из ПЭЭК, которая контактирует с ЭС, расположенным между обеими прокладками. После этого вставляют пружину.<br>Шаг 2: Третье отверстие ячейки закрывают путем затягивания винтового колпачка.<br>Ячейку проверяют в перчаточном боксе с применением мультиметра |

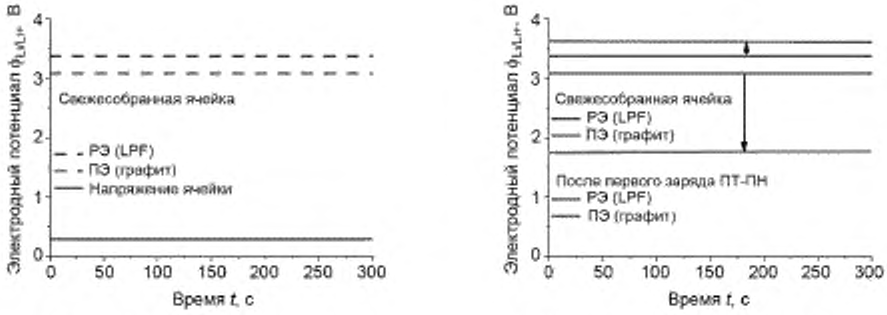
Рисунок А.3 — Лист 2

**А.2 Результаты испытания наноматериала LFP**

**А.2.1 Измерение потенциала при разомкнутой цепи**

См. рисунок А.4.

Во время первого заряда ПТ-ПН достигается состояние сильного расслоения анода, что вызывает необычно более высокий потенциал анода по отношению к литиевому ЭС.




a) Потенциал при разомкнутой цепи РЭ LFP и графитового ПЭ только что собранной ячейки

b) Изменение потенциала при разомкнутой цепи РЭ LFP и графитового ПЭ после первого заряда ПТ-ПН

Рисунок А.4 — Разомкнутая цепь напряжение/потенциал

**А.2.2 Метод электрохимической импедансной спектроскопии**

См. рисунок А.5.

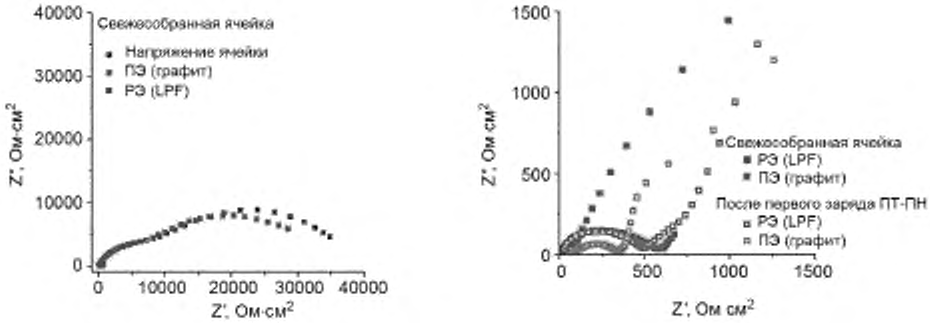



Рисунок А.5 — Спектры электрохимического импеданса

**А.2.3 Метод заряда постоянным током с переходом на постоянное напряжение с последующим разрядом постоянным током**

См. рисунок А.6.

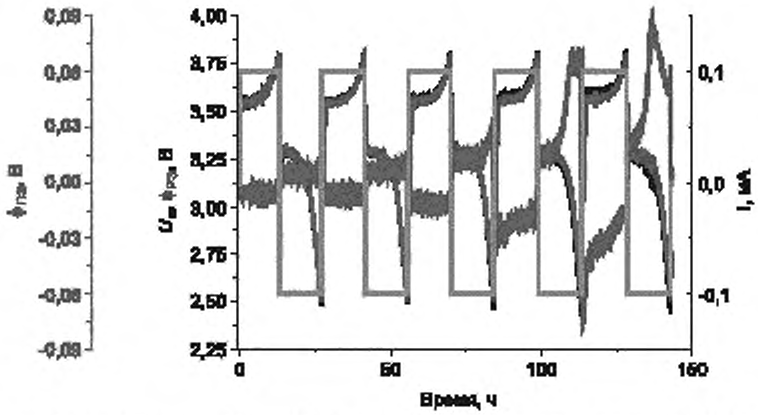



Рисунок А.6 — Циклы заряда постоянным током с переходом на постоянное напряжение (ПТ-ПН) с последующим разрядом постоянным током (ПТ)

**А.2.4 Испытания на старение**

См. рисунок А.7.

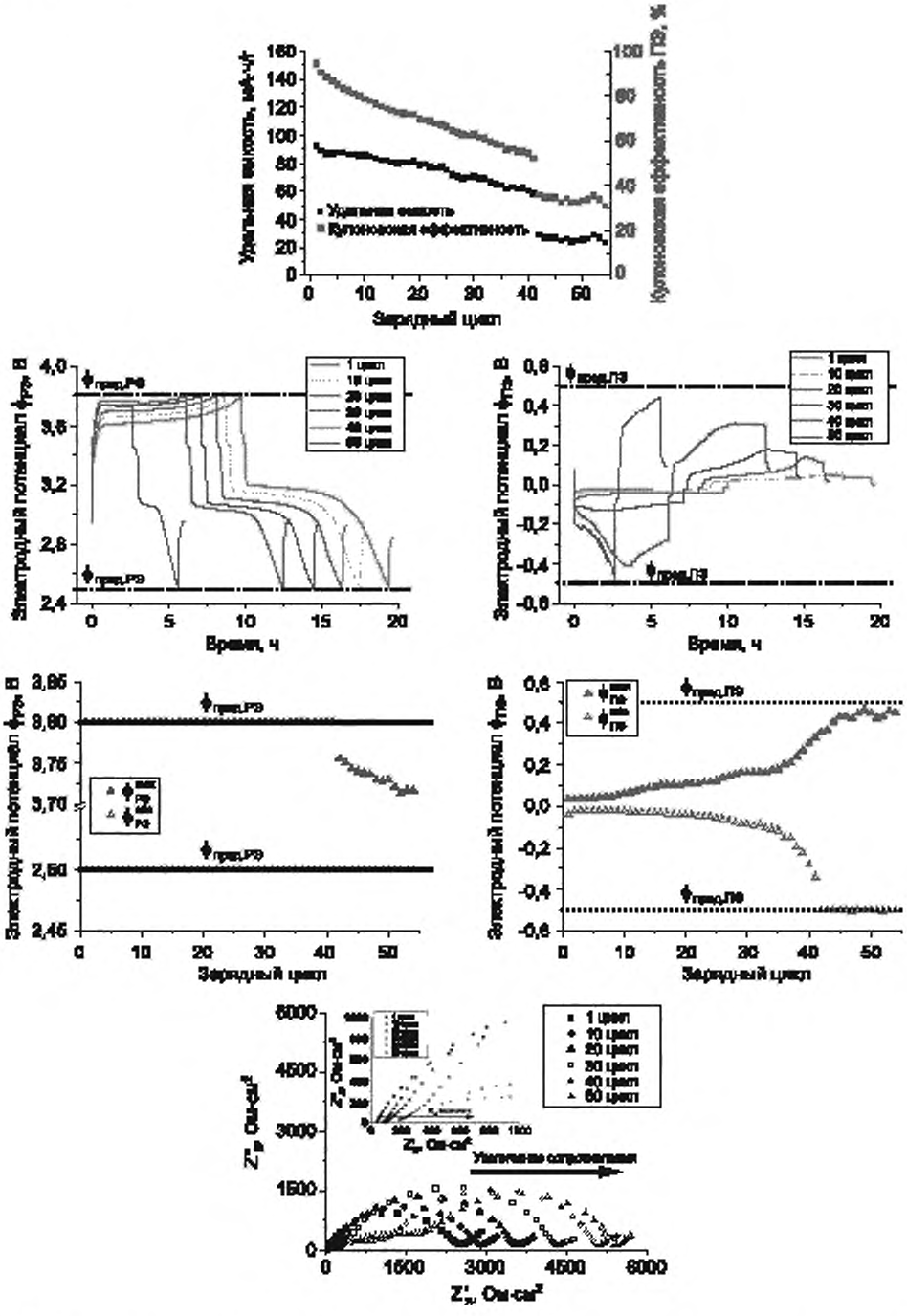



Рисунок А.7 — Сравнение результатов испытаний на старение с использованием трехэлектродной ячейки, лист 1

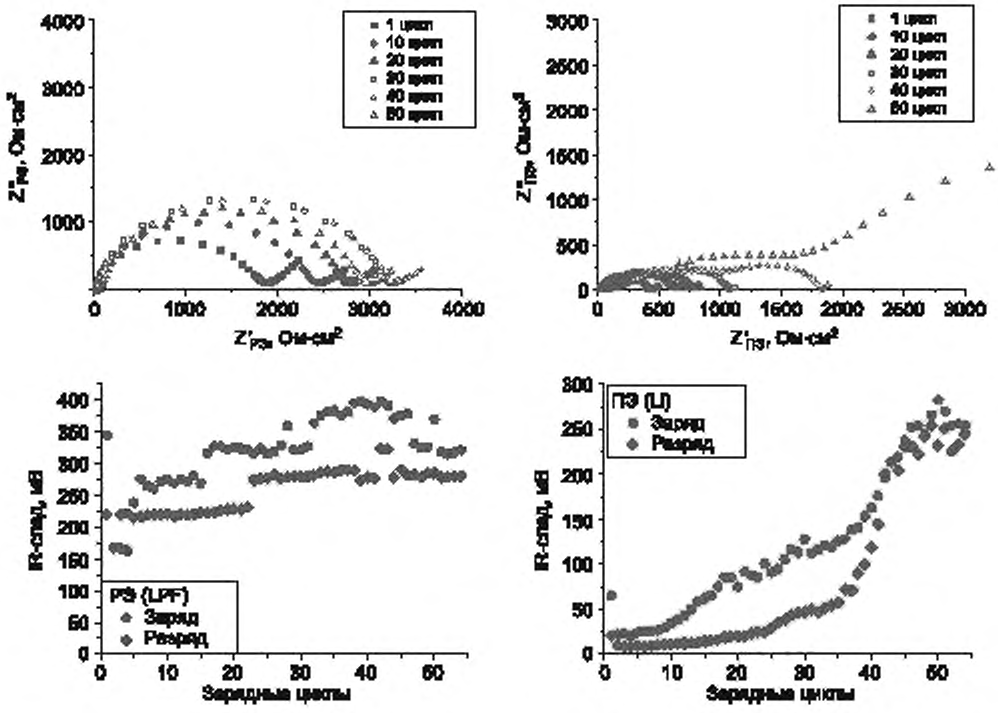



Рисунок А.7 — Лист 2

**Приложение ДА**
**(справочное)**

## Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов межгосударственным стандартам

Таблица ДА.1

| Обозначение ссылочного международного стандарта | Степень соответствия | Обозначение и наименование соответствующего межгосударственного стандарта |
|---|---|---|
| ISO/TS 80004-1 | IDT | ГОСТ ISO/TS 80004-1—2017 «Нанотехнологии. Часть 1. Основные термины и определения» |

Примечание — В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандарта:
- IDT — идентичный стандарт.

УДК 621.355.9, 544.5:006.354

ОКС 07.030
07.120

Ключевые слова: производство нанотехнологическое, контроль основных характеристик, наноматериалы катодные для устройств накопления электрической энергии, определение электрохимических характеристик с применением трехэлектродной ячейки

Редактор *З.Н. Киселева*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *Л.С. Лысенко*
Компьютерная верстка *Е.О. Асташина*

Сдано в набор 16.06.2021. Подписано в печать 24.06.2021. Формат 60×84¼. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,32. Уч.-изд. л. 2,10.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»
для комплектования Федерального информационного фонда стандартов
117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru