



中华人民共和国国家标准

GB/T XXXXX—XXXX

锂离子电池正极材料检测方法 晶体结构的 测定 X 射线衍射法

Test method for lithium ion batteries cathode materials—Determination of crystal
structure—X-ray diffraction method

(点击此处添加与国际标准一致性程度的标识)

草案版次选择

(本草案完成时间：2025.2.20)

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX—XX—XX 发布

XXXX—XX—XX 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 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。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会提出并归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

锂离子电池正极材料检测方法 晶体结构的测定 X 射线衍射法

1 范围

本文件规定了X射线衍射法进行锂离子电池正极材料晶体结构测定的试剂和材料、仪器设备、测试原理、试验步骤、实验数据处理和试验报告。

本文件适用于镍钴锰酸锂、磷酸铁锂、钴酸锂等锂离子电池正极材料的晶体结构分析。

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 30904 无机化工产品 晶型结构分析 X 射线衍射法

JY/T 0587 多晶体 X 射线衍射方法通则

3 术语和定义

GB/T 30904、JY/T 0587界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

晶胞 unit cell

晶体中原子、分子或离子在三维空间周期性长程有序排列的最小构造单元。其形状为平行六面体。

[JY/T 0587-2020, 定义3.5]

3.2

晶胞参数 unit cell parameters

描述平行六面体形晶胞的参数，即三个边的长度 a 、 b 、 c 及它们间的夹角 α (b 边和 c 边之夹角)、 β (a 边和 c 边之夹角)、 γ (a 边和 b 边之夹角)。

[JY/T 0587-2020, 定义3.6]

3.3

晶面指数 indices of crystallographic plane

用来代表一个平面点阵族的指标，用圆括号括起来的三个互质整数(h/n K/n l/n)表示， n 为整数。

[JY/T 0587-2020, 定义3.10]

3.4

衍射指数 hkl indices of interference plane

用来代表一个干涉平面点阵族的指标，用三个整数 hkl 表示。

[JY/T 0587-2020, 定义3.11]

3.5

衍射谱 diffraction pattern

表示 hkl 衍射角度与对应衍射强度关系的谱图。

[JY/T 0587-2020, 定义3.16]

3.6

相对强度 I/I_0 relative intensity

某衍射峰面积（或峰高） I 与该衍射谱中最强衍射峰面积（或峰高） I_0 的比值乘上 100%。物相定性分析采用相对强度来表示各 hkl 衍射峰的强度。

[JY/T 0587-2020, 定义3.17]

3.7

扫描 scanning

样品、光源或探测器围绕测角仪轴转动以记录衍射谱的过程。

[JY/T 0587-2020, 定义3.27]

3.8

连续扫描 continue scanning

在扫描过程中，探测器连续转动记录衍射强度的过程。

[JY/T 0587-2020, 定义3.29]

3.9

扫描速度 scanning speed

探测器在测角仪圆周上均匀转动的角速度。

3.10

步长 step angle

衍射谱中每个相邻衍射角度数据点的间距为步长。

4 试剂和材料

4.1 待测样品：磷酸铁锂、镍钴锰酸锂、钴酸锂、锰酸锂、富锂锰基、镍钴铝酸锂、镍锰酸锂等。

4.2 无水乙醇：工业级。

4.3 无尘纸。

4.4 玛瑙研钵。

4.5 样品筛分用试验筛，400 目。

4.6 标准样品：以粉末 X 射线衍射仪自带标准样品为准。

5 测试原理

X射线穿过晶体时会发生衍射现象，其衍射花样与晶体的有序结构相关，反应晶体结构的规律性，晶面间距与X射线波长符合布拉格公式，见式（1）。

$$2d_{hkl}\sin\theta_{HKL} = n\lambda \dots\dots\dots (1)$$

式中：

d_{hkl} ——干涉晶面（ hkl ）的面间距；

n ——衍射级数（ $n=1, 2, 3, \dots$ ）；

hkl ——衍射指数；

θ_{hkl} —— hkl 衍射的布拉格角， 2θ 称为衍射角；

λ ——入射X射线波长。

6 分析方法原理

6.1 物相的定性分析

通过对待分析样品的X射线衍射谱图（峰位、强度、元素组成）检索匹配与粉末衍射数据库进行对比分析，确定其物相组成。

确定某物相存在的判据可参考为：

- a) 待分析样品的 X 射线衍射谱图的峰位与 JCPDS 标准卡片的峰位匹配。
- b) 待分析样品的 X 射线衍射谱图中衍射峰的 I/I_0 与 JCPDS 标准卡片中衍射峰的 I/I_0 大致相同。

6.2 晶胞参数的测定

根据布拉格公式，当入射X射线波长一定时，衍射峰位 2θ 由 d_{hkl} 决定， d_{hkl} 是晶胞参数的函数，根据XRD衍射谱中的峰位进行指标化，确定晶系并计算晶胞参数。

注：指标化是指将衍射谱图中的每条衍射线与对应的晶面指数（hkl）匹配。

7 仪器设备

7.1 仪器的基本组成

X射线衍射仪主要由X射线发生器，测角仪，计数、检测和记录系统，控制和数据处理系统组成。除此以外，根据分析测试需要可配备其他附属装置。典型的仪器组成示意图如图1所示。

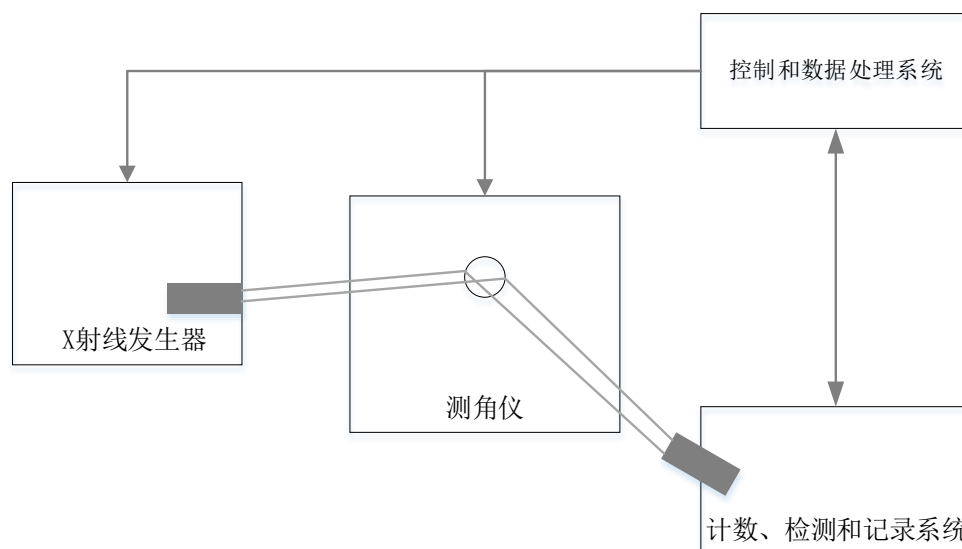


图1 X 射线衍射仪基本组成示意图

7.2 X 射线发生器

X 射线发生器包括 X 射线管、高压变压器、管电压管电流控制器、循环水泵等部件。X 射线管通过在数万伏特高压电场作用下的阴极射线加速并轰击阳极靶产生 X 射线，分为低功率的密封式和高功率的转靶式，阳极靶为金属材料，通常使用铜靶的 $K_{\alpha 1}$ 谱线进行分析，根据实际测试需求也可使用其他靶材和其他谱线。

7.3 测角仪

测角仪是X射线衍射仪的重要组成部分，包括精密的机械测角仪、狭缝(如梭拉狭缝、发散狭缝、防散射狭缝、接收狭缝)、样品台和探测器的转动系统等。测角仪中的光路系统大致可分为两种：聚焦光束系统和平行光束系统,根据实际测试需求选择。

7.4 计数、检测和记录系统

主要由X射线探测器、放大器、电脉冲高度分析器、计数率计、记录仪、定标器、打印机、绘图仪、图像显示终端等组成。探测器可分为面探测器、线探测器和点探测器。

7.5 控制和数据处理系统

包括操作控制软件、数据采集、处理和分析软件及各种应用软件包。

7.6 附属装置

包括晶体单色器、滤波片、冷却装置、高温装置和程序温度控制器、样品旋转台、薄膜样品测量仪等。

8 环境条件

X射线衍射仪应至少能在下列环境下正常工作：

- a) 环境温度为 $20^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ ；
- b) 相对湿度为 30%~80%；
- c) 电源电压为 $220\text{ V} \times (1 \pm 10\%)$ ；
- d) 电源频率为 $50\text{ Hz} \pm 1\text{ Hz}$ ；
- e) 电源容量不低于整机额定功率的2倍；
- f) 设置接地电阻，宜不大于 $4\ \Omega$ ；
- g) 不与具有高频和电弧干扰的设备共用线路；
- h) 冷却水使用二级纯水；
- i) 清洁环境，不应有易燃和腐蚀性气体、粉尘及其他污染性颗粒。

9 试验步骤

9.1 仪器校正

XRD衍射仪在长时间未使用、更换配件后，应按JJG 629使用标准样品对仪器进行校正。

9.2 样品制备

9.2.1 一般要求

样品台应提前使用无水乙醇进行清洁，并使用无尘纸擦干。样品应平铺于合适的样品台上，避免受到大力挤压，以防止晶粒出现择优取向。

9.2.2 粉末样品制备

在测试前将样品在玛瑙研钵中进行研磨，并过400目筛网收集过筛后的样品进行测试，粉末样品应平铺于样品台凹槽内,以填满凹槽为准，并进行压实刮平，确保形成一个平整的样品面。

9.3 样品测试

9.3.1 扫描范围宜选择 10° – 90° ，也可根据实际测试需求选择合适的扫描范围。

9.3.2 扫描速度宜选择 $2^{\circ}/\text{min}$ – $10^{\circ}/\text{min}$ ，步长宜选择 0.02° ，可依据测试精度和测试效率自行调整。

9.3.3 为了增加受照射粉末样品量以增加统计性，宜采用平行光束模式。

10 试验数据处理

10.1 试验数据

应提供1张衍射角度 10° – 90° 的衍射谱图。

10.2 物相定性分析

根据衍射谱图采用人工检索和/或计算机检索，对比样品和标准物质卡片的全谱衍射数据，确定样品物相及晶型结构。

10.3 计算晶胞参数

衍射谱图数据→平滑→扣除背底→扣除 $K\alpha_2$ →寻峰→计算零点偏离→系统误差校正→指标化操作→指标化结果（包含晶系、点阵类型、晶胞参数等信息）。

11 试验报告

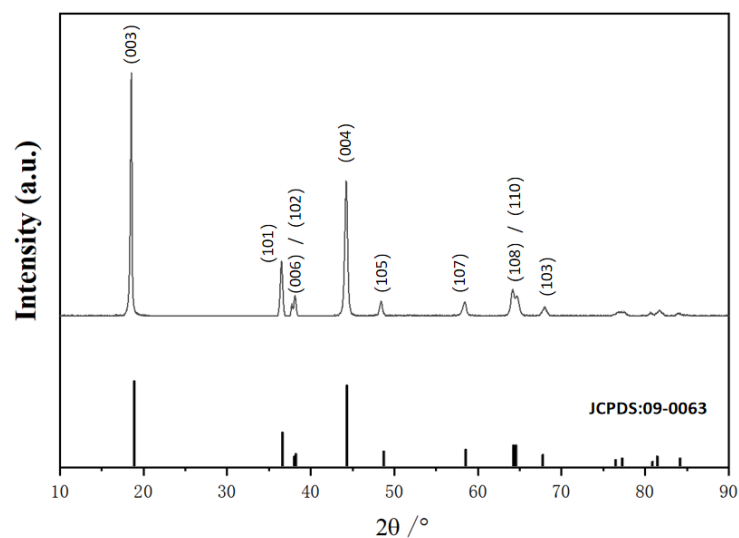
试验报告应包含以下几个方面的内容：

- 试验对象；
- 本文件编号；
- 分析结果及其表示；
- 与基本分析步骤的差异；
- 观察到的异常现象；
- 试验日期。

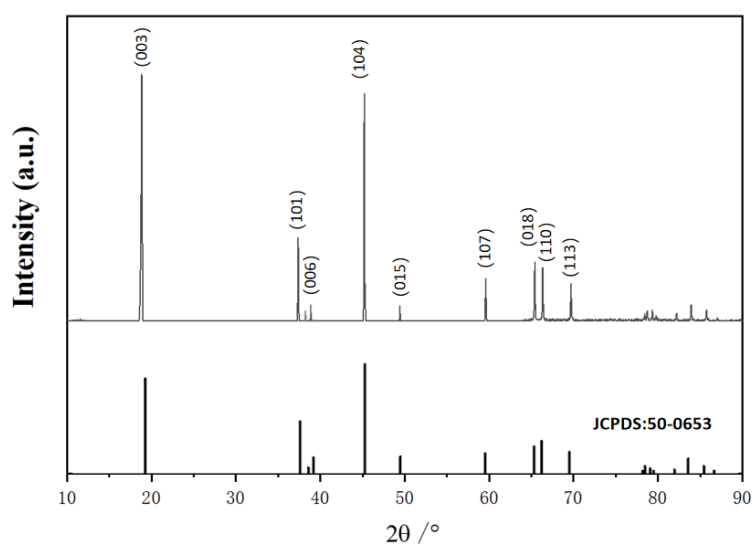
附录 A
(规范性)
锂离子电池正极材料衍射谱图

A.1 层状氧化物正极材料

镍钴锰酸锂和钴酸锂晶体衍射谱图及各主衍射峰的晶面指数分别参照图A.1和图A.2所示：



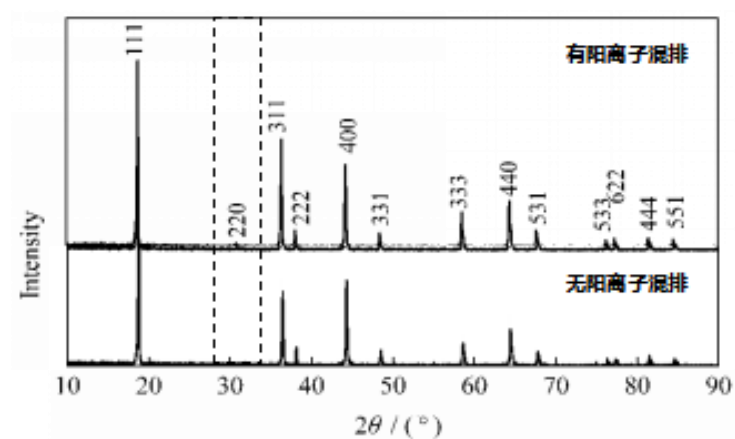
图A.1 镍钴锰酸锂晶体衍射谱图示例



图A.2 钴酸锂晶体衍射谱图示例

A.2 尖晶石型氧化物正极材料

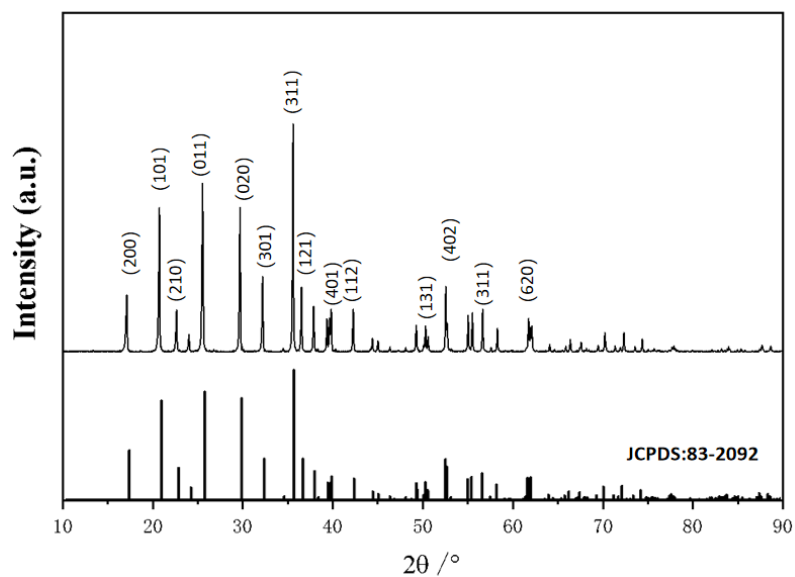
根据测试结果，锰酸锂晶体衍射谱图及各衍射峰的晶面指数参照图A.3所示：



图A.3 锰酸锂晶体衍射谱图示例

A.3 橄榄石型聚阴离子盐正极材料

根据测试结果，磷酸铁锂晶体衍射谱图及各主衍射峰的晶面指数参照图A.4所示：



图A.4 磷酸铁锂晶体衍射谱图示例