

国家标准
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

编
制
说
明

（预审稿）

广东邦普循环科技有限公司

2025 年 5 月

国家标准《锂离子电池正极材料检测方法 晶体结构的测定》编制说明

一、工作简况

1.1 任务来源

根据国家标准化管理委员会关于下达 2024 年第一批推荐性国家标准计划和推荐性国家标准外文版计划（国标委发〔2024〕16 号）的文件，国家标准《锂离子电池正极材料检测方法晶体结构的测定》由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC243）提出并归口，由广东邦普循环科技有限公司牵头起草。该项目计划编号为 20240596-T-610，项目计划完成年限为 2025 年。

2.主要参加单位和工作成员及其所作的工作

2.1 起草单位简介

广东邦普循环科技有限公司创立于 2005 年，位于广东佛山三水工业园区（国家高新技术开发区），总注册资本 13274.06892 万元人民币。邦普循环具有七大生产基地，专业从事数码电池（手机和笔记本电脑等数码电子产品用充电电池）和动力电池（电动汽车用动力电池）回收处理、梯度储能利用；传统报废汽车回收拆解、关键零部件再制造；以及高端电池材料和汽车功能瓶颈材料的工业生产、商业化循环服务解决方案的提供。广东邦普循环拥有国家企业技术中心、新能源汽车动力电池循环利用国家地方联合工程研究中心、电化学储能技术国家工程研究中心邦普分中心、中国合格评定国家认可委员会（CNAS）认证的测试验证中心、广东省电池循环利用企业重点实验室等科研平台。

2.2 主要参编单位情况

标准主编单位广东邦普循环科技有限公司在标准预研过程中，积极主动收集国内外锂离子电池正极材料的检测方法，对比分析，结合检测中心的测试方法，确定了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，并予以立项申报。标准立项后，积极召集行业内相关单位参与标准的制定工作。标准编制过程中，从公司技术中心及其他供样单位收集样

品，从检测中心召集经验丰富的 X 射线衍射分析测试工程师、取制样技术员，对本标准进行充分的试验论证，并编制标准文本、试验报告及标准编制说明。标准编制组单位有广东邦普循环科技有限公司、北京当升材料科技股份有限公司、贵州振华新材料有限公司、深圳德方纳米科技股份有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、四川省产品质量监督检验检测院、宜春市锂电产业研究院（江西省锂电产品质量监督检验中心）、格林美（无锡）能源材料有限公司、湖北万润新能源科技股份有限公司、金川集团、国联汽车动力电池研究院有限责任公司、合肥国轩高科动力能源有限公司、巴斯夫杉杉电池材料有限公司、浙江华友钴业股份有限公司、江西赣锋锂业集团股份有限公司、深圳清华大学、长沙矿冶院检测技术有限责任公司、宜春天赐高新材料有限公司。

北京当升材料科技股份有限公司、贵州振华新材料有限公司、深圳德方纳米科技股份有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、四川省产品质量监督检验检测院、宜春市锂电产业研究院（江西省锂电产品质量监督检验中心）、湖北万润新能源科技股份有限公司为一验单位，负责对试验过程参数进行填写和提供晶体结构测试数据。金川集团、国联汽车动力电池研究院有限责任公司、合肥国轩高科动力能源有限公司、巴斯夫杉杉电池材料有限公司、浙江华友钴业股份有限公司、格林美（无锡）能源材料有限公司、江西赣锋锂业集团股份有限公司为二验单位，负责对试验报告中的试验过程参数进行填写、提供高温电化学性能测试数据。

其中样品提供单位为：宜春锂电产业研究院、贵州振华新材料有限公司、北京当升材料科技股份有限公司、湖北万润新能源科技股份有限公司、深圳市德方纳米科技股份有限公司、深圳清华大学和格林美（无锡）能源材料有限公司。

2.3 主要工作成员所负责的工作情况

本标准主要起草人及其工作职责见表 1。

表 1 主要起草人及工作职责

起草人	工作职责
	负责样品收集、标准文本起草、标准编制说明撰写，意见汇总处理，参加标准讨论和审定会议
	负责对试验方案和试验条件进行验证，对标准技术内容进行审核，参加标准工作会议等
	提供精密度测试数据；对标准文本提出修改意见

3 主要工作过程

3.1 立项阶段

2024 年 3 月 25 日，国家标准化管理委员会下达 2024 年第一批推荐性国家标准计划和推荐性国家标准外文版计划（国标委发〔2024〕16 号）的文件，国家标准《锂离子电池正极材料检测方法晶体结构的测定》立项成功。

3.2 起草阶段

2024 年 6 月，全国有色金属标准化技术委员会在内蒙古呼和浩特组织召开了有色标准工作会议，来自广东邦普循环科技有限公司、宁德新能源科技股份有限公司、深圳市德方纳米科技股份有限公司、湖北万润新能源科技股份有限公司、湖北常远锂科股份有限公司、北京当升材料科技股份有限公司、浙江华友钴业股份有限公司、格林美股份有限公司、巴斯夫杉杉材料有限公司、天津国安盟固利新材料科技股份有限公司、宁波容百新能源科技股份有限公司、济宁无界科技有限公司、蜂巢能源科技（无锡）有限公司、国标（北京）检验认证有限公司等单位参加了会议，会议对《锂离子电池正极材料检测方法晶体结构的测定》进行了任务落实。

2024 年 7 月，广东邦普循环科技有限公司接收任务后，成立了标准编制工作组，主要由 X 射线衍射检测工作人员组成，根据产品的性质及试验结果，形成了标准讨论稿。

2024 年 8 月，标准编制组向各参编单位发送标准调研表，对标准中涉及的参数和关键测试方法开展了调研。反馈调研表并有建议或意见的单位数 19 个。

2025 年 2 月~4 月，本编制组将修改后的标准讨论稿、试验报告连同统一样品寄送给验证单位，开展验证试验。并于 3 月 27 日在腾讯会议召开工作组会议，收集各单位意见。

2025 年 5 月，共收到 13 家验证单位发来的验证报告和反馈意见，对试验数据进行了汇总、统计和分析，完善标准和编制说明，形成征求意见稿。

反馈意见和处理结果如下：

1) “X 射线衍射仪的工作环境温度 $25^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ ，相对湿度为 30%~80%”，该条件过于宽泛，且工作环境湿度太大。（北京当升）

处理结果：采纳。重新规定 X 射线衍射仪的工作环境温度为 $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ，相对湿度 $\leq 60\%$ 。

2) 不建议用扫描速度来限制图谱的质量，直接规定 XRD 的结果峰强更合适。（国标检验）

处理结果：采纳，对 XRD 图谱的最高峰峰计数值进行规定。

- 3) “X 射线衍射仪应每隔 6 个月使用标准标定物质进行一次校准”，建议改为一年一次，。（）

处理结果：采纳。

3.3 征求意见阶段

3.4 审查阶段

.....

3.5 报批阶段

.....

二、标准编制原则

1、本标准按 GB/T1.1-2020《标准化工作导则第 1 部分：标准的结构和编写规则》要求编写。

2、本标准的试验方法是根据锂离子电池正极材料的检测现状和要求，既能满足检测材料晶体结构的要求，又能简洁易行，降低成本，可操作性强。

三、标准主要内容与依据

3.1 标准范围的确定

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。

3.2 规范性引用文件

在标准的编制过程中，工作组成员查阅了大量的标准及文献资料，根据文本内容的编制需要，对下列文件进行了规范性引用：

GB/T30904 无机化工产品晶型结构分析 X 射线衍射法

JY/T0587 多晶体 X 射线衍射方法通则

3.3 术语和定义的确定

为了更好的理解和实施本标准，确定了如下术语定义。

3.3.1 步长 **stepangle**

衍射谱中每个相邻衍射角度数据点的间距。

3.3.2 加权图形剩余方差因子 **R-weightedpattern**

R_{WP}

衡量计算图谱与实测 XRD 图谱吻合程度的参数。

3.3.3 差异曲线 **differencecurve**

计算图谱与实测 XRD 图谱之间的差值随衍射角度变化所绘制出的曲线。

3.4 原理

3.4.1 测试原理

测试原理章节规定了本文件采用 X 射线衍射法进行晶体结构测定的原理。

X 射线是一种波长很短（约 0.01-10nm）的电磁波。通常由 X 射线发生器产生，通过高速电子撞击靶材（如铜靶、钼靶等），使电子的动能转化为 X 射线的能量而发射出 X 射线。这些 X 射线具有强穿透性和特定的波长范围，适合用于晶体结构分析。当 X 射线照射到晶体上时，晶体中的原子会与 X 射线发生相互作用。原子中的电子会受到 X 射线电场的作用而产生受迫振动，振动的电子会向四周辐射与入射 X 射线频率相同的电磁波，这种现象称为散射。对于特定的晶面族（hkl），当满足布拉格定律时，散射波会发生相长干涉，产生强的衍射峰。

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）。

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

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。

3.4.2 分析原理

分析方法原理章节规定了本文件内进行物相定性分析和 Rietveld 精修的原理。

XRD最常用于进行物相定性分析，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的PDF标准卡片进行对比分析，确定其物相组成和成分。

每种晶体材料都有独特的晶体结构，其衍射峰位（ 2θ 角）由晶面间距（ d 值）决定，而 d 值与晶胞参数相关。因此，不同物相的衍射峰位是独特的。峰位匹配是物相鉴定的首要条件。通常允许峰位有微小偏差（如 $\pm 0.02^\circ$ ），这是由于实验条件或仪器误差引起的。衍射峰的相对强度（ I/I_0 ，其中 I_0 为最强峰的强度）由晶体结构因子决定，不同物相的衍射峰强度分布也是独特的。因此，结合峰位、强度和元素组成信息，最终确定样品中的物相组成。

Rietveld 精修是一种用粉末多晶全谱衍射峰形拟合修正晶体结构的方法，其有效地克服因衍射峰的重叠而引起的晶体结构信息的损失的缺点。它是在已知或假设的晶体结构模型基础上，通过最小二乘法不断调整晶体结构参数和图形参数，使计算值与实验值的差值最小，从而获得修正的晶体结构，进而获得精准的晶体结构信息，包括晶胞参数、原子位置、原子占位率、定量相分析、晶粒尺寸等。由于所修正的参数不都为线性关系，为了使最小二乘法能够收敛，初始的晶体结构参数必须基本正确。因此 Rietveld 法只适用于修正晶体结构，不能用于解析未知的晶体结构。

3.4 试剂和材料

试剂和材料章节规定了本文件内需要用到的各种试剂和材料清单，所述试剂和材料按照其在本文中出现的先后顺序罗列。

3.5 测试环境

环境条件章节规定了本文件所用的仪器设备应至少能在下列环境下正常工作，确保仪器性能、测量精度和设备寿命。

- a) 环境温度为 $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ ；
- b) 相对湿度为 $\leq 60\%$ ；

3.6 试验步骤的确定

试验步骤章节规定了本文件中 X 射线衍射法进行锂离子电池正极材料晶体结构测定的步骤及测试要求，是本文件的核心章节。重点关注试验步骤的科学性、规范性、可操作性，对于可能引起重大分歧不宜给出具体参数的条款，本章节给出了合理的范围并规定操作过程。

3.6.1 仪器校准

在本节，规定了对于X射线衍射仪在长时间未使用、或更换配件后，按JJG629对X射线衍射仪进行检定，X射线衍射仪应每隔一年使用标准标定物质进行一次校准。避免仪器精度下降。

3.6.2 制样

在制样这一节，对于锂离子正极材料这类粉末材料，根据企业实际操作并结合调研结果，在测试前将样品在玛瑙研钵中进行研磨，并过 200 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，将粉末样品平铺、压实刮平，轻压样品表面，将多余粉末刮掉；反复平整样品表面，使样品表面压实且不高出样品台表面，目测试样表面无明显的压痕，并将样品台上残留的粉末擦拭干净。有助于使晶粒在样品中均匀分布，减少晶粒在某一方向上的择优取向，避免因择优取向导致某些晶面的衍射强度异常增强或减弱，使衍射图谱更全面、准确地反映样品的物相信息。压实刮平的平整样品面能使衍射峰的峰形更加尖锐、对称，提高分辨率，有利于区分相邻的衍射峰，准确测定衍射峰的位置、强度和宽度等参数。这对于精确分析样品的晶体结构、确定晶相组成以及进行定量分析等都非常关键。

3.6.3 样品测试确定依据

根据企业实际操作并结合调研结果，规定了采用X射线衍射法进行锂离子电池正极材料晶体结构测定时宜选择的扫描范围和步长，在确保获得高质量的X射线衍射谱图的前提下，提高测试效率。

规定了扫描范围宜选择 10° - 90° ，也可根据实际测试需求选择合适的扫描范围。大多数晶体材料的主要衍射峰通常出现在 10° - 90° 这个范围内。在这个角度区间内，可以获得丰富的晶体结构信息，包括不同晶面的衍射峰，从而能够进行有效的物相鉴定和结构分析。扫描速度决定了衍射图谱的质量，扫描速度过快，可能会导致探测器无法准确记录衍射信号，使衍射峰的强度和位置出现偏差，数据质量下降；而扫描速度过慢，虽然可以获得更准确的数据，但会大大增加测试时间，降低测试效率。 $2^{\circ}/\text{min}$ - $10^{\circ}/\text{min}$ 的扫描速度在大多数情况下能够保证数据质量的前提下，实现较高的测试效率。

规定了扫描步长不大于 0.02° ，可依据测试精度和测试效率自行调整。步长决定了在扫描过程中采集数据的精细程度。步长不大于 0.02° 时，能够在保证足够分辨率的情况下，获得较为连续和完整的衍射图谱，可以准确地捕捉到衍射峰的形状、位置和强度变化。

表 1 扫描范围和扫描步长调研数据

企业	扫描范围	扫描速度	扫描步长
1	10° - 90°	$2^{\circ}/\text{min}$ - $10^{\circ}/\text{min}$	0.02°
2	10° - 90°	$3^{\circ}/\text{min}$	0.01°
3	10° - 90°	1s/step	0.01°
4	10° - 90°	$10^{\circ}/\text{min}$	0.02°
5	10° - 90°	0.32826s/step	0.013°
6	10° - 80°	$5^{\circ}/\text{min}$ - $10^{\circ}/\text{min}$	0.02°
7	10° - 90°	$8^{\circ}/\text{min}$	0.02°
8	10° - 90°	$2^{\circ}/\text{min}$	0.02°
9	5° - 90°	$2^{\circ}/\text{min}$ - $20^{\circ}/\text{min}$	0.01° — 0.03°
10	5° - 90°	$0.1^{\circ}/\text{min}$ - $10^{\circ}/\text{min}$	0.01°
11	5° - 90°	$1^{\circ}/\text{min}$ - $2^{\circ}/\text{min}$	0.01° — 0.02°
12	10° - 120°	0.2s/step~0.6s/step	0.02°
13	10° - 90°	$2^{\circ}/\text{min}$	0.013°
14	5° - 80°	$5^{\circ}/\text{min}$	0.02°

3.6.4 物相定性分析

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。确定为某物相的判据可参考为：

- a) 待分析样品的 X 射线衍射谱图的峰位与 PDF 标准卡片的峰位匹配。
- b) 待分析样品的 X 射线衍射谱图中三强衍射峰的 I/I_0 与 PDF 标准卡片中衍射峰的 I/I_0 相同。

3.6.5 Rietveld 精修

Rietveld 精修是以特定的晶体结构模型及峰形函数为基础，本质上是一个不断计算拟合的过程，计算得到一定角度范围内的理论衍射图谱，然后计算“理论图谱”和“实测图谱”之间的“残差”（R）一般认为 R 越小，拟合度越高，晶体结构的解析越准确。

残差 R 用于拟合结果正确数值判据，如下图所示，常用的有图形剩余方差因子 R_p 和加权图形剩余方差因子 R_{wp} 。 R_{wp} 根据 Y_{obsi} （观测值）和 Y_{cali} （计算值）计算得到，反映了计算值与实验值之间的差别，最能反映拟合的优劣，精修过程中能够指示参数调整的方向（即 R_p 和 R_{wp} 都是不断减小）。一般情况下， R_{wp} 低于 10%左右可认为其修正结果是可靠的。结合大家的调研数据表 2 和后续验证结果，本文件规定了最佳拟合是指加权图形剩余方差因子 $R_{wp} < 15\%$ 。

R 因子	说明
$R_F = \frac{\sum_H \sqrt{I_{obsH}} - \sqrt{I_{calH}} }{\sum_H \sqrt{I_{obsH}}}$	结构振幅剩余方差因子 (H 代表晶面指数 hkl)
$R_B = \frac{\sum_H \sqrt{I_{obsH}} - \sqrt{I_{calH}} }{\sum_H \sqrt{I_{obsH}}}$	积分强度剩余方差因子
$R_P = \frac{\sum_i \sqrt{I_{obsi}} - \sqrt{I_{cali}} }{\sum_i \sqrt{I_{obsi}}}$	图形剩余方差因子
$R_{wP} = \left(\frac{\sum_i w_i Y_{obsi} - Y_{cali} ^2}{\sum_i w_i Y_{obsi}^2} \right)^{1/2}$	加权图形剩余方差因子
$R_E = \left[\frac{(N - P)}{\sum_i^N w_i Y_{obsi}^2} \right]^{1/2}$	期望剩余方差因子 (N 为实验观察的数目, P 为修正参数的数目)
$\chi^2 = \left(\frac{R_{wP}}{R_E} \right)^2$	拟合优度

表 2 精修工具和衡量精修结果测量值调研表

企业	仪器厂商	精修工具（来源）	衡量精修结果值
1	理学	GSAS(第三方)	$R_{wp} < 10\%$, GOF 越小越好
2	理学	GSAS(第三方)	$\chi^2 < 2$, $R_{wp} < 9\%$, $R_p < 6\%$
3	岛津	GSAS(第三方)	R_{wp} , R_p , χ^2 越小越好
4	布鲁克	GSAS(第三方)	$R_{wp} < 15\%$
5	帕纳科	HighScore（帕纳科）	Rprofile $< 10\%$
6	理学	SmartLabStudio（理学）	$R_{wp} \approx 10\%$ 、 $\chi^2 < 1.5$
7	理学	JADE(第三方)	$R_{wp} < 10\%$, $R_{wp}/R_{exp} < 5$
8	理学	Fullprof（第三方）	$R_{wp} < 10\%$

9	帕纳科	Jade、FullProf(第三方)	$R_p < 20\%$
10	理学	GSAS(第三方)	$\chi^2 < 4$
11	布鲁克	DiffraC.Suite(布鲁克)、GSAS(第三方)	$R_p < 10\%$, $R_{wp} < 8\%$, χ^2 接近 1
12	布鲁克	TOPAS(布鲁克)	$R_{wp} < 15$, $1 < GOF < 2$
13	帕纳科	Highscoreplus(帕纳科)	$R_p < 10\%$, $R_{wp} < 10\%$, $GOF < 2$
14	理学	SmartLabStudio	R_{wp}

X 射线衍射仪的厂商为了更好地服务材料晶体结构的测定，往往会开发相应的晶体结构分析软件供客户使用。如理学开发的分析软件，早期是 PDXL 后慢慢发展到 SmartLabStudio，布鲁克出厂的分析软件是 TOPAS，帕纳科配套的软件是 HighScore。当然还包括第三方软件 Jade、FullProf 和 GSAS 等，其中 FullProf 和 GSAS 作为免费精修软件，需额外导入晶体信息学文件（CIF）进行精修，而其余软件无需额外导入信息（如晶体信息学文件和仪器参数文件）在软件内部就可以进行精修分析。从表 2 可以得知，各个企业采用的仪器和精修分析软件均不太一样，有部分企业会使用 X 射线分析衍射仪配套的分析处理软件，有的则使用第三方软件进行分析处理。

Rietveld 精修本质上是通过各种函数不断进行计算修正，其中选择合理的峰型函数对 Rietveld 精修过程至关重要。随着精修分析软件的不断发展，函数选择也越来越多，早期的精修分析软件往往只内置 2 到 4 个函数，而最新的精修分析软件已经按参数分类，比如背地参数和峰型参数有较多函数供选择。在锂离子电池正极材料的精修中应用较广泛也是基础的峰型函数为 Pseudo-Voigt(P-V)和 PearsonVII 函数，即高斯峰型和洛伦兹峰型的线性组合。结合精修软件发展情况，本文件规定了宜选择 Pseudo-Voigt(P-V)函数和 PearsonVII 进行修正，在实际修正还是要看实际情况选择合适的函数进行修正。

Rietveld 精修法需要修正的参数主要分为两类：结构参数和图形参数。结构参数包括比例因子、晶胞参数、原子坐标、温度因子、原子占位分数等；图形参数包括峰宽参数、不对称参数、择优取向参数、背底参数、消光校正、试样偏离、零点校正等。在众多修正参数中，有些参数对强度的影响是非线性的，这些参数微小的变化就会导致强度有很大的变化，在修正过程中过早地放开这些参数往往会导致迭代发散。在修正过程中应该逐步地释放参数，开始先修正一、二个线性参数，如比例系数、样品偏离等，然后再逐步放开其他参数一起修正。一个物质的 X 射线粉末衍射图谱，是由结构参数和图形参数两种不同特性的参数贡献的。图谱的峰形和位置主要由图形参数决定，图谱积分强度主要由结构参数

决定。在精修时一般分两步进行，先修正图形参数，第二步再修正结构参数，当两组参数都稳定收敛时，修正结果才是准确的。

表 3 给出了修正顺序的建议，在实际精修操作过程中并没有固定的修正顺序，应该结合精修结果调整修正顺序。

表 3 精修参数说明及修正建议顺序

参数	线性	稳定性	建议顺序	说明
比例系数	是	稳定	1	初始结构模型有误将影响比例系数修正
样品偏离	否	稳定	1	样品偏离时将引起峰位偏移
平直背地	时	稳定	1/2	——
仪器零点	否	稳定	1/最后/不修正	——
晶胞参数	否	稳定	2	错误的晶胞参数会引起衍射峰标定错误
峰宽参数 (W,U,V)	否	一般	3/5	W,U,V 具有强相关性
对称性	否	一般	5	——
原子坐标	否	稳定	最后	影响衍射峰之间的相对强度
原子占有率	否	一般	最后	影响衍射峰之间的相对强度
择优取向	否	一般	4/不修正	影响衍射峰之间的相对强度
温度因子	否	差	最后/不修正	影响衍射峰之间的相对强度

3.7 测试允许差的确定

给出了锂离子正极材料晶体结构的测试允许差的参考范围，测试项目包括晶轴长度和晶胞体积。

3.8 试验报告的确定

- 规定了试验报告应包括以下信息：
- 原始图谱、精修结果图谱及加权图形剩余方差因子 R_{WP} 。
 - 晶体结构信息数据（如晶胞参数等）

3.9 锂离子电池正极材料检测方法晶体结构的测定的验证

3.9.1 主要指标测试内容的选择

由于晶体结构包含的信息众多，包括晶胞参数、晶面间距、晶面尺寸、晶胞体积、结晶度、原子占位（混排）、晶格畸变和晶粒尺寸。根据调研结果，本实验主要基于晶胞参数（晶轴长度和晶胞体积）作为测试内容。

3.9.2 扫描测试参数的试验

在本标准中，对待测样品采用控制变量法分别控制扫描速度和步长进行 X 射线衍射测

试。

表 4 磷酸铁锂样品扫描参数验证结果

实验室	扫描速度	步长	(LFP-1) 晶胞参数				最高衍射峰的峰高强度(扣除背底)
			a(Å)	b(Å)	c(Å)	Cellvolume(Å³)	
1	2° /min	0.02°	10.3274	6.0067	4.6904	290.97	155517
	5° /min	0.01°	10.3257	6.0056	4.6894	290.8	31567
		0.02°	10.3257	6.0055	4.6903	290.85	62310
		0.03°	10.3279	6.0072	4.6909	291.03	93310
	10° /min	0.01°	10.3294	6.0059	4.6908	291.01	15790
		0.02°	10.3295	6.0065	4.6906	291.02	31070
		0.03°	10.3277	6.0055	4.6905	290.92	46016
	15° /min	0.02°	10.3254	6.0053	4.6902	290.83	20505
4	2° /min	0.02°	10.3213	6.0028	4.6876	290.43	52485
	5° /min	0.01°	10.3220	6.0031	4.6879	290.48	11104
		0.02°	10.3214	6.0028	4.6877	290.44	22346
		0.03°	10.3214	6.0029	4.6876	290.44	31369
	10° /min	0.01°	10.3210	6.0026	4.6875	290.40	5385
		0.02°	10.3226	6.0033	4.6882	290.53	10217
		0.03°	10.3211	6.0027	4.6875	290.41	16435
	15° /min	0.02°	10.3209	6.0026	4.6874	290.39	7067
5	2° /min	0.02°	10.3311	6.0059	4.6915	291.09	15852
	5° /min	0.01°	10.3298	6.0068	4.691	291.07	2909
		0.02°	10.3308	6.0055	4.6903	290.99	6160
		0.03°	10.3312	6.0059	4.6899	291.00	11561
	10° /min	0.01°	10.3299	6.0052	4.6941	291.19	1399
		0.02°	10.3322	6.006	4.6903	291.06	3026
		0.03°	10.3348	6.0057	4.6896	291.07	5725
	15° /min	0.02°	10.3299	6.0053	4.6893	290.90	1776
6	2° /min	0.02°	10.32899	6.00714	4.69120	291.08	6601
	5° /min	0.01°	10.32861	6.00699	4.69111	291.06	1329
		0.02°	10.33012	6.00784	4.69156	291.17	2688
		0.03°	10.32925	6.00739	4.69127	291.10	3823
	10° /min	0.01°	10.32784	6.00649	4.69068	290.98	686
		0.02°	10.32882	6.00699	4.69097	291.05	1408
		0.03°	10.32973	6.00741	4.69131	291.12	2193
	15° /min	0.02°	10.33021	6.00759	4.69157	291.16	931
7	2° /min	0.02°	10.32273	6.00326	4.68836	290.54	67910.2
	5° /min	0.01°	10.32260	6.00360	4.68866	290.57	13421.3
		0.02°	10.32459	6.00387	4.68871	290.64	26920.8

		0.03°	10.32657	6.00497	4.69205	290.96	39946.7
	10° /min	0.01°	10.32639	6.00494	4.68947	290.79	6743.9
		0.02°	10.32190	6.00407	4.68864	290.57	13274.2
		0.03°	10.32426	6.00514	4.68767	290.63	19766.2
	15° /min	0.02°	10.32488	6.00453	4.68945	290.73	8643.8
8	2° /min	0.02°	10.3207	6.0023	4.6871	290.36	1959
	5° /min	0.01°	10.3221	5.9914	4.6861	289.8	441
		0.02°	10.3191	6.0006	4.6858	290.15	815
		0.03°	10.3191	5.9993	4.6846	290.01	1056
	10° /min	0.01°	10.3151	5.9994	4.6809	289.67	219
		0.02°	10.3186	6.0011	4.6835	290.02	406
		0.03°	10.3177	5.9992	4.6821	289.81	540
	15° /min	0.02°	10.3177	5.9982	4.6853	289.96	270
9	2° /min	0.02°	10.3374	6.0112	4.6942	291.70	25921
	5° /min	0.01°	10.3381	6.0117	4.6954	291.81	3832
		0.02°	10.3393	6.0118	4.6948	291.81	4928
		0.03°	10.3399	6.0134	4.6953	291.95	18851
	10° /min	0.01°	10.3381	6.0127	4.6944	291.80	2304
		0.02°	10.3380	6.0125	4.6954	291.85	5041
		0.03°	10.3402	6.0128	4.6957	291.95	9254
	15° /min	0.02°	10.3392	6.0116	4.6944	291.78	3684

表 5 钴酸锂样品扫描参数验证结果

实验室	扫描速度	步长	(LCO-1) 晶胞参数				最高衍射峰的峰高强度(扣除背景)
			a(Å)	b(Å)	c(Å)	Cellvolume(Å³)	
1	2° /min	0.02°	2.8157	2.8157	14.0616	96.55	89491
	5° /min	0.01°	2.8146	2.8146	14.0560	96.44	28173
		0.02°	2.8151	2.8151	14.0595	96.5	57506
		0.03°	2.8154	2.8154	14.0611	96.53	80696
	10° /min	0.01°	2.8146	2.8146	14.0567	96.44	13334
		0.02°	2.8154	2.8154	14.0581	96.5	30618
		0.03°	2.8145	2.8145	14.0575	96.44	35214
	15° /min	0.02°	2.8144	2.8144	14.0554	96.41	24578
4	2° /min	0.02°	2.8135	2.8135	14.0498	96.31	81478
	5° /min	0.01°	2.8131	2.8131	14.0504	96.29	15524
		0.02°	2.8133	2.8133	14.0511	96.31	18730
		0.03°	2.8132	2.8132	14.0490	96.29	54594
	10° /min	0.01°	2.8132	2.8132	14.0492	96.29	7518
		0.02°	2.8133	2.8133	14.0512	96.32	9243

		0.03°	2.8134	2.8134	14.0503	96.31	17975
	15° /min	0.02°	2.8134	2.8134	14.0498	96.31	10638
5	2° /min	0.02°	2.8131	2.8131	14.0370	96.20	23902
	5° /min	0.01°	2.8128	2.8128	14.0043	95.96	4174
		0.02°	2.8145	2.8145	14.0559	96.43	9032
		0.03°	2.8129	2.8129	14.0049	95.97	17235
	10° /min	0.01°	2.8146	2.8146	14.0563	96.43	2114
		0.02°	2.8143	2.8143	14.0532	96.39	4502
		0.03°	2.8143	2.8143	14.0550	96.41	8589
	15° /min	0.02°	15°/min	2.8144	2.8144	14.0560	96.42
6	2° /min	0.02°	2.81482	2.81482	14.06002	96.48	43263
	5° /min	0.01°	2.81544	2.81544	14.06157	96.53	9095
		0.02°	2.81595	2.81595	14.06408	96.58	17575
		0.03°	2.81531	2.81531	14.06144	96.52	24380
	10° /min	0.01°	2.81552	2.81552	14.06200	96.54	4488
		0.02°	2.81606	2.81606	14.06417	96.59	8748
		0.03°	2.81529	2.81529	14.06086	96.51	11952
	15° /min	0.02°	2.81517	2.81517	14.05959	96.50	5764
7	2° /min	0.02°	2.81409	2.81409	14.05393	96.38	63639.1
	5° /min	0.01°	2.81408	2.81408	14.05431	96.39	12342.7
		0.02°	2.81334	2.81334	14.05279	96.32	24706.1
		0.03°	2.81399	2.81399	14.05293	96.37	37963.3
	10° /min	0.01°	2.81445	2.81445	14.05769	96.43	6192.5
		0.02°	2.81414	2.81414	14.05417	96.39	12121.8
		0.03°	2.81369	2.81369	14.05366	96.35	18353.7
	15° /min	0.02°	2.81366	2.81366	14.05211	96.34	8070.2
8	2° /min	0.02°	2.8141	2.8141	14.0581	96.42	1857
	5° /min	0.01°	2.8135	2.8135	14.0545	96.35	423
		0.02°	2.8143	2.8143	14.0543	96.4	745
		0.03°	2.8134	2.8134	14.0545	96.34	936
	10° /min	0.01°	2.8142	2.8142	14.0665	96.48	217
		0.02°	2.8136	2.8136	14.0537	96.35	398
		0.03°	2.8132	2.8132	14.0553	96.33	454
	15° /min	0.02°	2.8145	2.8145	14.0487	96.37	268
9	2° /min	0.02°	2.8176	2.8176	14.0717	96.55	81624
	5° /min	0.01°	2.8172	2.8172	14.0688	96.70	12100
		0.02°	2.8174	2.8174	14.0689	96.71	15203
		0.03°	2.8178	2.8178	14.0713	96.75	53038
	10° /min	0.01°	2.8172	2.8172	14.0692	96.70	7073
		0.02°	2.8173	2.8173	14.0703	96.72	9841
		0.03°	2.8204	2.8204	14.0697	96.93	18714
	15° /min	0.02°	2.8167	14.0878	96.60	47002	2.8167

表 6 镍钴锰酸锂样品扫描参数验证结果

实验室	扫描速度	步长	(NCM-1) 晶胞参数				最高衍射峰的峰高强度(扣除背底)
			a(Å)	b(Å)	c(Å)	Cellvolume(Å ³)	
1	2° /min	0.02°	2.8772	2.8772	14.2672	102.28	170827
	5° /min	0.01°	2.8769	2.8769	14.2493	102.14	55086
		0.02°	2.8779	2.8779	14.2687	102.35	93953
		0.03°	2.8789	2.8789	14.2665	102.41	163491
	10° /min	0.01°	2.8802	2.8802	14.2652	102.48	27023
		0.02°	2.8785	2.8785	14.2663	102.37	47856
		0.03°	2.8797	2.8797	14.2796	102.55	80282
	15° /min	0.02°	2.8783	2.8783	14.2690	102.37	34461
4	2° /min	0.02°	2.8767	2.8767	14.2191	101.90	85190
	5° /min	0.01°	2.8765	2.8765	14.2196	101.90	18087
		0.02°	2.8768	2.8768	14.2204	101.92	36497
		0.03°	2.8765	2.8765	14.2175	101.88	52944
	10° /min	0.01°	2.8764	2.8764	14.2149	101.85	9096
		0.02°	2.8765	2.8765	14.2149	101.86	19682
		0.03°	2.8766	2.8766	14.2184	101.90	27586
	15° /min	0.02°	2.8768	2.8768	14.2208	101.92	12164
5	2° /min	0.02°	2.9014	2.9014	14.3115	104.33	27223
	5° /min	0.01°	2.8997	2.8997	14.3055	104.17	4905
		0.02°	2.9011	2.9011	14.3104	104.30	10497
		0.03°	2.9013	2.9013	14.3100	104.32	20541
	10° /min	0.01°	2.9025	2.9025	14.3004	104.34	2347
		0.02°	2.9029	2.9029	14.3149	104.47	5031
		0.03°	2.9032	2.9032	14.3018	104.40	10178
	15° /min	0.02°	2.9033	2.9033	14.3051	104.43	3036
6	2° /min	0.02°	2.87751	2.87751	14.27021	102.33	10470
	5° /min	0.01°	2.87785	2.87785	14.27272	102.37	2093
		0.02°	2.87828	2.87828	14.27468	102.42	4163
		0.03°	2.87826	2.87826	14.27467	102.41	6165
	10° /min	0.01°	2.87772	2.87772	14.27282	102.36	1040
		0.02°	2.87818	2.87818	14.27561	102.42	2117
		0.03°	2.87722	2.87722	14.26479	102.27	3103
	15° /min	0.02°	2.87709	2.87709	14.26579	102.27	1428
7	2° /min	0.02°	2.87949	2.87949	14.27121	102.48	128872.3
	5° /min	0.01°	2.87517	2.87517	14.24639	101.97	25447.5
		0.02°	2.87209	2.87209	14.23811	101.71	20466.1
		0.03°	2.87571	2.87571	14.24965	102.05	75836.6

	10° /min	0.01°	2.87557	2.87557	14.24685	102.02	12607.7	
		0.02°	2.87382	2.87382	14.25563	101.96	25117.6	
		0.03°	2.87695	2.87695	14.25870	102.21	37296.2	
	15° /min	0.02°	2.87039	2.87039	14.23241	101.55	16368.2	
8	2° /min	0.02°	2.8765	2.8765	14.2631	102.2	3536	
	5° /min	0.01°	2.8746	2.8746	14.2600	102.05	730	
		0.02°	2.8769	2.8769	14.2658	102.26	1337	
		0.03°	2.8772	2.8772	14.2783	102.36	1850	
	10° /min	0.01°	2.8751	2.8751	14.2579	102.07	365	
		0.02°	2.8751	2.8751	14.2548	102.01	653	
		0.03°	2.8790	2.8790	14.2396	102.21	1358	
	15° /min	0.02°	2.8757	2.8757	14.2562	102.1	660	
	9	2° /min	0.02°	2.8795	2.8795	14.2871	102.59	50084
		5° /min	0.01°	2.8834	2.8834	14.2808	102.82	9197
0.02°			2.8819	2.8819	14.2729	102.66	11342	
0.03°			2.8821	2.8821	14.3449	103.19	45284	
10° /min		0.01°	2.8840	2.8840	14.2848	102.89	5271	
		0.02°	2.8827	2.8827	14.2828	102.79	11406	
		0.03°	2.8819	2.8819	14.3555	103.25	22380	
15° /min		0.02°	2.8801	2.8801	14.2766	102.56	7208	

从各参与单位提供的材料验证测试参数表中可以看出，当步长为 0.02° 时，随着扫描速度的增加，衍射峰位置不变、衍射峰的强度下降，信噪比下降，各单位表示在 15° /min 扫描速度时，高角度的弱峰几乎检测不到，因此当衍射数据用于定性分析时，推荐扫描速度 2° /min-10° /min 即可满足要求。

各单位衍射数据的最高峰计数值因仪器等客观原因表现不一，因 Rietveld 精修对衍射图谱的数据质量有要求，结合各单位情况，若衍射数据用于 Rietveld 精修，使最高峰峰计数值不低于 5000，扫描步长不大于 0.02° 。

3.9.3 测试方法的精密度试验

3.9.3.1 测试过程参数数据

各验标单位的测试过程参数统计如下，试验数据见表 7~表 13：

表 7 LCO 验证测试过程参数

样品编号	LCO			
实验室	步长	扫描范围	最高计数值	Rwp
1	0.02°	10°~90°	50000+	≤6.01
5	0.013°	10°~90°	5953.45	≤1.86

7	0.02°	10°~90°	1397934	≤4.93
8	0.02°	10°~90°	7000	≤2.00
10	0.01°	10°~90°	50365	≤1.35
14	0.02°	10°~90°	22474	≤7.87

表 8 LMO 验证测试过程参数

样品编号	LMO			
实验室	步长	扫描范围	最高计数值	Rwp
1	0.02°	10°~90°	20000+	≤7.35
2	0.01°	10°~90°	81620	≤1.50
6	0.02°	10°~90°	22415	≤6.48
9	0.02°	10°~90°	11574	≤9.28
12	0.02°	10°~90°	14000	≤6.88
13	0.013°	10°~90°	17198	≤8.97

表 9 LFP 验证测试过程参数

样品编号	LFP			
实验室	步长	扫描范围	最高计数值	Rwp
1	0.02°	10°~90°	20000+	≤6.07
4	0.02°	10°~90°	11686	≤15
7	0.02°	10°~90°	183789	≤7.17
9	0.02°	10°~90°	8385	≤9.70
10	0.01°	10°~90°	36033	≤2.08
11	0.01°	10°~90°	13000	≤1.59
13	0.013°	10°~90°	17508	≤4.34

表 10 LMFP 验证测试过程参数

样品编号	LMFP			
实验室	步长	扫描范围	最高计数值	Rwp
1	0.02°	10°~90°	10000+	≤8.47
2	0.01°	10°~90°	40617	≤1.34
6	0.02°	10°~90°	10227	≤5.15
12	0.02°	10°~90°	11000	≤6.44

表 11 NCA 验证测试过程参数

样品编号	NCA			
实验室	步长	扫描范围	最高计数值	Rwp
1	0.02°	10°~90°	80000+	≤6.78
2	0.01°	10°~90°	210000	≤1.16
4	0.02°	10°~90°	57465	≤8.36
6	0.02°	10°~90°	55174	≤3.22

9	0.02°	10°~90°	12387	≤7.89
11	0.01°	10°~90°	19100	≤2.52
12	0.02°	10°~90°	38000	≤2.49
13	0.013°	10°~90°	51669	≤4.70

表 12 NCM 验证测试过程参数

样品编号	NCM			
实验室	步长	扫描范围	最高计数值	Rwp
1	0.02°	10°~90°	60000+	≤6.41
3	0.02°	10°~90°	8126	≤14.8
4	0.02°	10°~90°	31206	≤11.31
5	0.013°	10°~90°	7040	≤3.7
7	0.02°	10°~90°	498852	≤1.39
9	0.02°	10°~90°	11852	≤8.32
10	0.01°	10°~90°	88691	≤3.46
11	0.01°	10°~90°	13100	≤2.47
13	0.013°	10°~90°	23999	≤4.80

表 13 LRMO 验证测试过程参数

样品编号	LRMO			
实验室	步长	扫描范围	最高计数值	Rwp
1	0.02°	10°~90°	30000+	≤8.64
5	0.013°	10°~90°	8232.1	≤3.61
7	0.02°	10°~90°	300352	≤2.72
8	0.02°	10°~90°	9000	≤3.24
10	0.01°	10°~90°	64994	≤3.47

从各参与单位提供的材料验证测试参数表中可以看出，各单位采用的扫描步长、XRD 图谱衍射峰的最高计数值和精修结果判据 Rwp 数值各不相同，但大多数参数都处于一定范围内。我们结合了当前锂离子正极材料测试工艺参数并根据各验标单位的提供参数范围以及会议讨论的意见对测试工艺参数进行了科学合理的优化。

3.9.3.2 测试结果数据

各验标单位的测试结果统计如下，试验数据见表 14~表 20：

表 14 LCO 验证测试结果数据

样品编号	LCO
------	-----

实验室	测试项目	1#	2#	3#	4#	5#	均值	RSD/%
1	a (Å)	2.8170	2.8175	2.8174	2.8159	2.8169	2.8170	0.0223
	b (Å)	2.8170	2.8175	2.8174	2.8159	2.8169	2.8170	0.0223
	c (Å)	14.0567	14.0576	14.0599	14.0539	14.0657	14.0588	0.0317
	Cellvolume(Å ³)	96.540	96.620	96.600	96.509	96.655	96.585	0.0616
5	a (Å)	2.8165	2.8161	2.8138	2.8159	2.8153	2.8155	0.0375
	b (Å)	2.8165	2.8161	2.8138	2.8159	2.8153	2.8155	0.0375
	c (Å)	14.0551	14.0403	14.0329	14.0465	14.0358	14.0421	0.0633
	Cellvolume(Å ³)	96.515	96.427	96.220	96.456	96.342	96.392	0.1191
7	a (Å)	2.8172	2.8161	2.8165	2.8165	2.8162	2.8165	0.0153
	b (Å)	2.8172	2.8161	2.8165	2.8165	2.8162	2.8165	0.0153
	c (Å)	14.0577	14.0497	14.0529	14.0533	14.0526	14.0532	0.0204
	Cellvolume(Å ³)	96.624	96.490	96.539	96.543	96.522	96.544	0.0513
8	a (Å)	2.8168	2.8166	2.8168	2.8173	2.8159	2.8167	0.0171
	b (Å)	2.8168	2.8166	2.8168	2.8173	2.8159	2.8167	0.0171
	c (Å)	14.0583	14.0572	14.0581	14.0586	14.0544	14.0573	0.0122
	Cellvolume(Å ³)	96.597	96.581	96.599	96.632	96.513	96.584	0.0456
10	a (Å)	2.8163	2.8176	2.8179	2.8174	2.8179	2.8174	0.0235
	b (Å)	2.8163	2.8176	2.8179	2.8174	2.8179	2.8174	0.0235
	c (Å)	14.0547	14.0628	14.0627	14.0604	14.0631	14.0607	0.0252
	Cellvolume(Å ³)	96.542	96.689	96.707	96.655	96.711	96.661	0.0724
14	a (Å)	2.8220	2.8229	2.8234	2.8227	2.8236	2.8229	0.0213
	b (Å)	2.8220	2.8229	2.8234	2.8227	2.8236	2.8229	0.0213
	c (Å)	14.1348	14.1452	14.1527	14.1506	14.1540	14.1475	0.0554
	Cellvolume(Å ³)	97.486	97.617	97.701	97.642	97.724	97.634	0.0956

表 15 LMO 验证测试结果数据

样品编号	LMO							
实验室	测试项目	1#	2#	3#	4#	5#	均值	RSD/%
1	a (Å)	8.2364	8.2350	8.2361	8.2396	8.2357	8.2366	0.0213
	b (Å)	8.2364	8.2350	8.2361	8.2396	8.2357	8.2366	0.0213
	c (Å)	8.2364	8.2350	8.2361	8.2396	8.2357	8.2366	0.0213
	Cellvolume(Å ³)	558.740	558.460	558.680	559.380	558.600	558.772	0.0637
2	a (Å)	8.2345	8.2348	8.2380	8.2344	8.2343	8.2352	0.0191
	b (Å)	8.2345	8.2348	8.2380	8.2344	8.2343	8.2352	0.0191
	c (Å)	8.2345	8.2348	8.2380	8.2344	8.2343	8.2352	0.0191
	Cellvolume(Å ³)	558.362	558.414	559.072	558.331	558.310	558.498	0.0579
6	a (Å)	8.2340	8.2337	8.2337	8.2343	8.2343	8.2340	0.0038
	b (Å)	8.2340	8.2337	8.2337	8.2343	8.2343	8.2340	0.0038
	c (Å)	8.2340	8.2337	8.2337	8.2343	8.2343	8.2340	0.0038
	Cellvolume(Å ³)	558.260	558.190	558.190	558.320	558.310	558.254	0.0112

9	a (Å)	8.2362	8.2289	8.2274	8.2419	8.2315	8.2332	0.0718
	b (Å)	8.2362	8.2289	8.2274	8.2419	8.2315	8.2332	0.0718
	c (Å)	8.2362	8.2289	8.2274	8.2419	8.2315	8.2332	0.0718
	Cellvolume(Å ³)	558.71	557.22	557.1	559.14	558.43	558.12	0.1636
12	a (Å)	8.2350	8.2351	8.2353	8.2353	8.2351	8.2352	0.0015
	b (Å)	8.2350	8.2351	8.2353	8.2353	8.2351	8.2352	0.0015
	c (Å)	8.2350	8.2351	8.2353	8.2353	8.2351	8.2352	0.0015
	Cellvolume(Å ³)	558.470	558.480	558.520	558.520	558.490	558.496	0.0041
13	a (Å)	8.2356	8.2360	8.2360	8.2338	8.2340	8.2351	0.0133
	b (Å)	8.2356	8.2360	8.2360	8.2338	8.2340	8.2351	0.0133
	c (Å)	8.2356	8.2360	8.2360	8.2338	8.2340	8.2351	0.0133
	Cellvolume(Å ³)	558.585	558.653	558.653	558.205	558.245	558.468	0.0401

表 16 LFP 验证测试结果数据

样品编号	LFP							
实验室	测试项目	1#	2#	3#	4#	5#	均值	RSD/%
1	a (Å)	10.3279	10.3285	10.3236	10.3255	10.3199	10.3251	0.0338
	b (Å)	6.0030	6.0015	6.0040	6.0032	6.0034	6.0030	0.0153
	c (Å)	4.6885	4.6880	4.6886	4.6880	4.6869	4.6880	0.0139
	Cellvolume(Å ³)	290.679	290.590	290.615	290.613	290.377	290.575	0.0397
4	a (Å)	10.3502	10.3342	10.3352	10.3439	/	10.340875	0.0734
	b (Å)	6.0192	6.0099	6.0106	6.0154	/	6.013775	0.0726
	c (Å)	4.7012	4.6937	4.6942	4.6982	/	4.696825	0.0755
	Cellvolume(Å ³)	292.880	291.520	291.600	292.330	/	292.0825	0.2207
7	a (Å)	10.3270	10.3267	10.3267	10.3261	10.3273	10.3268	0.0043
	b (Å)	6.0058	6.0057	6.0057	6.0053	6.0061	6.0057	0.0048
	c (Å)	4.6905	4.6904	4.6904	4.6901	4.6907	4.6904	0.0046
	Cellvolume(Å ³)	290.920	290.890	290.900	290.840	290.950	290.900	0.0140
9	a (Å)	10.3257	10.3286	10.3244	10.3325	10.3217	10.3266	0.0401
	b (Å)	6.0015	5.9983	6.0064	6.0056	5.8826	5.9789	0.9019
	c (Å)	4.6815	4.6906	4.6901	4.6884	4.6919	4.6885	0.0876
	Cellvolume(Å ³)	291.160	289.350	290.840	292.470	290.050	290.774	0.4063
10	a (Å)	10.3419	10.3415	10.3442	10.3415	10.3439	10.3426	0.0129
	b (Å)	6.0145	6.0143	6.0156	6.0142	6.0153	6.0148	0.0105
	c (Å)	4.6977	4.6974	4.6982	4.6976	4.6984	4.6979	0.0090
	Cellvolume(Å ³)	292.205	292.163	292.353	292.174	292.343	292.248	0.0318
11	a (Å)	10.3284	10.3253	10.3297	10.3247	10.3240	10.3264	0.0241
	b (Å)	6.0070	6.0050	6.0077	6.0047	6.0044	6.0058	0.0248
	c (Å)	4.6921	4.6899	4.6931	4.6904	4.6903	4.6912	0.0293
	Cellvolume(Å ³)	291.110	290.790	291.240	290.790	290.750	290.936	0.0768
13	a (Å)	10.3266	10.3268	10.3263	10.3261	10.3266	10.3265	0.0027
	b (Å)	6.0057	6.0058	6.0055	6.0054	6.0057	6.0056	0.0027

	c (Å)	4.6904	4.6905	4.6903	4.6902	4.6906	4.6904	0.0034
	Cellvolume(Å ³)	290.895	290.910	290.863	290.854	290.906	290.886	0.0088

表 17 LMFP 验证测试结果数据

样品编号	LMFP							
实验室	测试项目	1#	2#	3#	4#	5#	均值	RSD/%
1	a (Å)	10.3940	10.3916	10.3949	10.3915	10.3915	10.3927	0.0157
	b (Å)	6.0578	6.0571	6.0593	6.0571	6.0576	6.0578	0.0150
	c (Å)	4.7212	4.7205	4.7218	4.7204	4.7215	4.7211	0.0126
	Cellvolume(Å ³)	297.300	297.125	297.428	297.114	297.210	297.235	0.0441
2	a (Å)	10.3929	10.3924	10.3932	10.3951	10.3860	10.3920	0.0333
	b (Å)	6.0580	6.0577	6.0581	6.0591	6.0543	6.0574	0.0303
	c (Å)	4.7210	4.7208	4.7210	4.7219	4.7177	4.7205	0.0341
	Cellvolume(Å ³)	297.235	297.197	297.254	297.413	296.649	297.150	0.0982
6	a (Å)	10.3934	10.3941	10.3933	10.3935	10.3942	10.3937	0.0041
	b (Å)	6.0585	6.0586	6.0580	6.0583	6.0586	6.0584	0.0045
	c (Å)	4.7211	4.7216	4.7211	4.7213	4.7215	4.7213	0.0046
	Cellvolume(Å ³)	297.280	297.340	297.250	297.290	297.330	297.300	0.0124
12	a (Å)	10.3937	10.3934	10.3928	10.3935	10.3937	10.3934	0.0036
	b (Å)	6.0586	6.0582	6.0581	6.0583	6.0584	6.0583	0.0032
	c (Å)	4.7213	4.7208	4.7207	4.7212	4.7213	4.7211	0.0061
	Cellvolume(Å ³)	297.310	297.240	297.218	297.280	297.300	297.270	0.0132

表 18 NCA 验证测试结果数据

样品编号	NCA							
实验室	测试项目	1#	2#	3#	4#	5#	均值	RSD/%
1	a (Å)	2.8609	2.8669	2.8637	2.8632	2.8667	2.8643	0.0886
	b (Å)	2.8609	2.8669	2.8637	2.8632	2.8667	2.8643	0.0886
	c (Å)	14.1733	14.1839	14.1742	14.1671	14.1752	14.1747	0.0423
	Cellvolume(Å ³)	100.460	100.960	100.668	100.580	100.886	100.711	0.2075
2	a (Å)	2.8643	2.8650	2.8644	2.8661	2.8647	2.8649	0.0253
	b (Å)	2.8643	2.8650	2.8644	2.8661	2.8647	2.8649	0.0253
	c (Å)	14.1779	14.1815	14.1780	14.1893	14.1772	14.1808	0.0356
	Cellvolume(Å ³)	100.738	100.810	100.744	100.945	100.761	100.800	0.0853
4	a (Å)	2.8576	2.8576	2.8578	2.8576	2.8576	2.8576	0.0031
	b (Å)	2.8576	2.8576	2.8578	2.8576	2.8576	2.8576	0.0031
	c (Å)	14.1488	14.1491	14.1469	14.1482	14.1479	14.1482	0.0061
	Cellvolume(Å ³)	100.060	100.060	100.060	100.060	100.050	100.058	0.0045
6	a (Å)	2.8648	2.8647	2.8647	2.8648	2.8647	2.8647	0.0022
	b (Å)	2.8648	2.8647	2.8647	2.8648	2.8647	2.8647	0.0022

	c (Å)	14.1847	14.1845	14.1844	14.1849	14.1842	14.1845	0.0021
	Cellvolume(Å ³)	100.820	100.810	100.810	100.820	100.810	100.814	0.0054
9	a (Å)	2.8645	2.8655	2.8582	2.8618	2.8686	2.8637	0.1372
	b (Å)	2.8645	2.8655	2.8582	2.8618	2.8686	2.8637	0.1372
	c (Å)	14.1610	14.1820	14.1529	14.1695	14.1674	14.1666	0.0761
	Cellvolume(Å ³)	100.630	100.850	100.720	100.890	100.810	100.780	0.1041
11	a (Å)	2.8647	2.8644	2.8630	2.8655	2.8660	2.8647	0.0402
	b (Å)	2.8647	2.8644	2.8630	2.8655	2.8660	2.8647	0.0402
	c (Å)	14.1902	14.1986	14.1776	14.1990	14.2055	14.1942	0.0757
	Cellvolume(Å ³)	100.850	100.890	100.640	100.970	101.050	100.880	0.1532
12	a (Å)	2.8649	2.8653	2.8651	2.8653	2.8653	2.8652	0.0063
	b (Å)	2.8649	2.8653	2.8651	2.8653	2.8653	2.8652	0.0063
	c (Å)	14.1765	14.1748	14.1747	14.1744	14.1748	14.1750	0.0059
	Cellvolume(Å ³)	100.765	100.782	100.769	100.778	100.780	100.775	0.0073
13	a (Å)	2.8653	2.8654	2.8655	2.8654	2.8654	2.8654	0.0025
	b (Å)	2.8653	2.8654	2.8655	2.8654	2.8654	2.8654	0.0025
	c (Å)	14.1824	14.1821	14.1823	14.1825	14.1819	14.1822	0.0017
	Cellvolume(Å ³)	100.838	100.841	100.847	100.847	100.837	100.842	0.0047

表 19 NCM 验证测试结果数据

样品编号	NCM							
实验室	测试项目	1#	2#	3#	4#	5#	均值	RSD/
1	a (Å)	2.8714	2.8699	2.8770	2.8697	2.8637	2.8703	0.1650
	b (Å)	2.8714	2.8699	2.8770	2.8697	2.8637	2.8703	0.1650
	c (Å)	14.2480	14.2383	14.2466	14.2391	14.2145	14.2373	0.0946
	Cellvolume(Å ³)	101.732	101.560	101.580	101.550	100.953	101.475	0.2966
	Li ⁺ /Ni ²⁺ (%)	1.890	1.530	3.270	2.650	3.930	2.654	32.6341
	I ₍₀₀₃₎ /I ₍₁₀₄₎							
3	a (Å)	2.8674	2.8674	2.8675	/	/	2.8674	0.0009
	b (Å)	2.8674	2.8674	2.8675	/	/	2.8674	0.0009
	c (Å)	14.2270	14.2268	14.2267	/	/	14.2269	0.0009
	Cellvolume(Å ³)	101.304	101.302	101.305	/	/	101.304	0.0015
	Li ⁺ /Ni ²⁺ (%)							
	I ₍₀₀₃₎ /I ₍₁₀₄₎							
4	a (Å)	2.8574	2.8575	2.8576	2.8575	2.8577	2.8575	0.0040
	b (Å)	2.8574	2.8575	2.8576	2.8575	2.8577	2.8575	0.0040
	c (Å)	14.1884	14.1874	14.1886	14.1873	14.1886	14.1881	0.0046
	Cellvolume(Å ³)							
	Li ⁺ /Ni ²⁺ (%)							

5	a (Å)	2.8686	2.8685	2.8685	2.8685	2.8685	2.8685	0.0016
	b (Å)	2.8686	2.8685	2.8685	2.8685	2.8685	2.8685	0.0016
	c (Å)	14.2381	14.2379	14.2376	14.2384	14.2377	14.2379	0.0023
	Cellvolume(Å ³)	101.463	101.456	101.455	101.461	101.456	101.458	0.0037
	Li ⁺ /Ni ²⁺ (%)							
	I ₍₀₀₃₎ /I ₍₁₀₄₎							
7	a (Å)	2.8694	2.8695	2.8697	2.8696	2.8696	2.8696	0.0040
	b (Å)	2.8694	2.8695	2.8697	2.8696	2.8696	2.8696	0.0040
	c (Å)	14.2387	14.2391	14.2402	14.2396	14.2393	14.2394	0.0040
	Cellvolume(Å ³)	101.530	101.540	101.560	101.550	101.540	101.544	0.0112
	Li ⁺ /Ni ²⁺ (%)							
	I ₍₀₀₃₎ /I ₍₁₀₄₎							
9	a (Å)	2.8656	2.8697	2.8636	2.8538	2.8617	2.8629	0.2054
	b (Å)	2.8656	2.8697	2.8636	2.8538	2.8617	2.8629	0.2054
	c (Å)	14.2108	14.2396	14.3859	14.2528	14.2726	14.2723	0.4718
	Cellvolume(Å ³)	101.060	101.560	101.780	101.150	101.280	101.370	0.2946
	Li ⁺ /Ni ²⁺ (%)							
	I ₍₀₀₃₎ /I ₍₁₀₄₎							
10	a (Å)	2.8664	2.8663	2.8664	2.8663	2.8663	2.8663	0.0019
	b (Å)	2.8664	2.8663	2.8664	2.8663	2.8663	2.8663	0.0019
	c (Å)	14.2287	14.2280	14.2272	14.2279	14.2280	14.2280	0.0037
	Cellvolume(Å ³)	101.243	101.235	101.243	101.235	101.233	101.238	0.0048
	Li ⁺ /Ni ²⁺ (%)	0.570	0.400	0.600	0.820	0.390	0.556	31.6312
	I ₍₀₀₃₎ /I ₍₁₀₄₎							
11	a (Å)	2.8678	2.8693	2.8678	2.8673	2.8655	2.8675	0.0476
	b (Å)	2.8678	2.8693	2.8678	2.8673	2.8655	2.8675	0.0476
	c (Å)	14.2234	14.2400	14.2356	14.2322	14.2236	14.2310	0.0517
	Cellvolume(Å ³)	101.300	101.530	101.400	101.330	101.150	101.342	0.1373
	Li ⁺ /Ni ²⁺ (%)	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.0000
	I ₍₀₀₃₎ /I ₍₁₀₄₎							
13	a (Å)	2.8695	2.8694	2.8695	2.8696	2.8695	2.8695	0.0025
	b (Å)	2.8695	2.8694	2.8695	2.8696	2.8695	2.8695	0.0025
	c (Å)	14.2395	14.2393	14.2392	14.2405	14.2396	14.2396	0.0036
	Cellvolume(Å ³)	101.542	101.533	101.535	101.551	101.543	101.541	0.0072
	Li ⁺ /Ni ²⁺ (%)							
	I ₍₀₀₃₎ /I ₍₁₀₄₎							

表 20 LRMO 验证测试结果数据

样品编号	LRMO							
实验室	测试项目	1#	2#	3#	4#	5#	均值	RSD/%
1	a (Å)	2.8622	2.8634	2.8647	2.8645	2.8639	2.8637	0.0353
	b (Å)	2.8622	2.8634	2.8647	2.8645	2.8639	2.8637	0.0353

	c (Å)	14.2586	14.2564	14.2512	14.2595	14.2624	14.2576	0.0294
	Cellvolume(Å ³)	101.090	101.228	101.360	101.330	101.310	101.258	0.1073
5	a (Å)	2.8626	2.8612	2.8631	2.8621	2.8640	2.8626	0.0367
	b (Å)	2.8626	2.8612	2.8631	2.8621	2.8640	2.8626	0.0367
	c (Å)	14.2555	14.2512	14.2571	14.2568	14.2586	14.2558	0.0198
	Cellvolume(Å ³)	101.162	101.037	101.210	101.142	101.284	101.167	0.0900
7	a (Å)	2.8632	2.8627	2.8628	2.8620	2.8638	2.8629	0.0232
	b (Å)	2.8632	2.8627	2.8628	2.8620	2.8638	2.8629	0.0232
	c (Å)	14.2583	14.2572	14.2585	14.2532	14.2608	14.2576	0.0195
	Cellvolume(Å ³)	101.230	101.180	101.200	101.100	101.290	101.200	0.0688
8	a (Å)	2.8619	2.8622	2.8622	2.8619	2.8621	2.8621	0.0063
	b (Å)	2.8619	2.8622	2.8622	2.8619	2.8621	2.8621	0.0063
	c (Å)	14.2520	14.2546	14.2513	14.2500	14.2500	14.2516	0.0133
	Cellvolume(Å ³)	101.088	101.134	101.109	101.076	101.093	101.100	0.0222
10	a (Å)	2.8674	2.8678	2.8678	2.8677	2.8675	2.8676	0.0063
	b (Å)	2.8674	2.8678	2.8678	2.8677	2.8675	2.8676	0.0063
	c (Å)	14.2807	14.2795	14.2790	14.2778	14.2772	14.2788	0.0097
	Cellvolume(Å ³)	101.684	101.706	101.702	101.683	101.665	101.688	0.0162

3.9.4 测试方法精密度计算

因正极材料的晶轴长度（a 轴、b 轴和 c 轴）彼此之间密切相关，又因为锂离子正极材料中的镍钴锰酸锂、钴酸锂、镍钴铝酸锂等为层状结构，a 轴和 b 轴长度相等，C 轴最长，所以晶轴长度选取 a 轴和 c 轴进行精密度计算。

3.9.4.1 科克伦检验

根据《GB-T6379.2-2004 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)第 2 部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》，对不同水平测试量统计的扣式半电池柯克伦检验临界值。由于实验室 4 的水平 1、水平 6，实验室 9 的水平 2，实验室 10 的水平 3 和实验室 14 的水平 1 的测试结果与其他实验室检测结果差异较大，确认为离群数据予以剔除。

根据科克伦检验的临界值表：

- a) 对 n=5, p=4, 柯克伦检验 5%临界值为 0.629, 1%临界值为 0.721;
- b) 对 n=5, p=5, 柯克伦检验 5%临界值为 0.544, 1%临界值为 0.633;
- c) 对 n=5, p=6, 柯克伦检验 5%临界值为 0.480, 1%临界值为 0.564;
- d) 对 n=5, p=7, 柯克伦检验 5%临界值为 0.431, 1%临界值为 0.508;
- e) 对 n=5, p=8, 柯克伦检验 5%临界值为 0.391, 1%临界值为 0.463。

对正极材料晶体结构的晶轴长度（a 轴）进行柯克伦检验。检验结果表明水平 4、水平

5、水平 6 存在离群值，水平 3 出现岐离值。岐离值在数据分析中予以保留，将离群值剔除后，各水平测试无离群值，统计结果如表 21-表 22 所示，说明本文件测试方法的重复性和再现性较好，统计数据见下表：

表 21 晶轴长度（a 轴）柯克伦检验异常统计

样品编号	LCO	LMO	LFP	LMFP	NCA	NCM	LRMO
水平	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5	水平 6	水平 7
s_{max}	9.43E-04	1.57E-03	3.70E-03	3.10E-03	3.51E-03	5.26E-03	9.40E-04
$\sum s^2$	1.88914E-06	5.49362E-06	2.21793E-05	1.19977E-05	1.61426E-05	4.71012E-05	2.1069E-06
统计量 C	0.471	0.448	0.617	0.799	0.765	0.587	0.420
歧离值 (Y/N)	N	N	Y	Y	Y	Y	N
离群值 (Y/N)	N	N	N	Y	Y	Y	N

表 22 晶轴长度（a 轴）柯克伦检验异常统计—剔除后

样品编号	LCO	LMO	LFP	LMFP	NCA	NCM	LRMO
水平	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5	水平 6	水平 7
s_{max}	9.43E-04	1.57E-03	3.70E-03	3.85E-04	1.03E-03	1.02E-04	9.40E-04
$\sum s^2$	1.88914E-06	5.4936E-06	2.21793E-05	2.57624E-07	1.48876E-06	2.88E-08	2.1069E-06
统计量 C	0.408	0.448	0.617	0.575	0.601	0.361	0.420
歧离值 (Y/N)	N	N	Y	N	Y	N	N
离群值 (Y/N)	N	N	N	N	N	N	N

对正极材料晶体结构的晶轴长度（c 轴）进行柯克伦检验。检验结果表明水平 4 和水平 6 存在离群值，水平 1 存在岐离值。岐离值在数据分析中予以保留，将离群值剔除后，各水平测试无离群值，统计结果如表 23-表 24 所示，说明本文件测试方法的重复性和再现性较好，统计数据见下表：

表 23 晶轴长度（C 轴）柯克伦检验异常统计

样品编号	LCO	LMO	LFP	LMFP	NCA	NCM	LRMO
水平	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5	水平 6	水平 7
s_{max}	0.006724	0.001570	0.001322	0.001441	0.009646	0.020646	0.003744
$\sum s^2$	8.00488E-05	5.49362E-06	3.65774E-06	2.46241E-06	0.000235154	0.00061526	3.10149E-05
统计量 C	0.565	0.448	0.478	0.844	0.395	0.692	0.452
歧离值 (Y/N)	Y	N	N	Y	N	Y	N
离群值 (Y/N)	N	N	N	Y	N	Y	N

表 24 晶轴长度（C 轴）柯克伦检验异常统计—剔除后

样品编号	LCO	LMO	LFP	LMFP	NCA	NCM	LRMO
水平	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5	水平 6	水平 7
$s_{\max}$	0.006724	0.001570	0.001322	0.000467	0.009646	0.000585	0.003744
$\sum s^2$	8.00488E-05	5.49362E-06	3.80E-06	3.21E-07	2.54E-04	1.12E-06	3.10E-05
统计量 C	0.565	0.448	0.460	0.680	0.366	0.306	0.452
歧离值 (Y/N)	Y	N	N	Y	N	N	N
离群值 (Y/N)	N	N	N	N	N	N	N

对正极材料的晶胞体积进行柯克伦检验，检验结果表明水平 3 存在离群值，水平 6 出现歧离值，其他各水平测试无离群值，统计结果如表 25 所示，说明本文件测试方法的重复性和再现性较好，统计数据见下表：

表 25 晶胞体积柯克伦检验异常统计

样品编号	LCO	LMO	LFP	LMFP	NCA	NCM	LRMO
水平	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5	水平 6	水平 7
$s_{\max}$	0.102641	0.318145	1.056572	0.185753	0.142826	0.269224	0.108070
$\sum s^2$	0.020799	0.228678	1.169556	0.055914	0.054324	0.159499	0.022811
统计量 C	0.507	0.443	0.954	0.617	0.375	0.454	0.512
歧离值 (Y/N)	N	N	Y	N	N	Y	N
离群值 (Y/N)	N	N	Y	N	N	N	N

3.9.4.2 格拉布斯检验

根据格拉布斯检验的临界值表：

对 $p=8$ ，格拉布斯检验 5%临界值为 2.126，1%临界值为 2.274；

对 $p=7$ ，格拉布斯检验 5%临界值为 2.139，1%临界值为 2.020；

对 $p=6$ ，格拉布斯检验 5%临界值为 1.887，1%临界值为 1.973；

对 $p=5$ ，格拉布斯检验 5%临界值为 1.715，1%临界值为 1.764；

对 $p=4$ ，格拉布斯检验 5%临界值为 1.481，1%临界值为 1.496；

对 $p=3$ ，格拉布斯检验 5%临界值为 1.155，1%临界值为 1.155。

对正极材料晶体结构测试的晶轴长度（a 轴）的实验数据进行格拉布斯检验，检验结果

表明：晶轴长度（a 轴）的水平 7 最大值存在歧离值，水平 3 最小值存在歧离值，其余各水平均无异常值，经决定歧离值在数据分析中予以保留，格拉布斯检验数据见下表 26：

表 26 晶轴长度（a 轴）格拉布斯检验异常统计

样品编号	LCO	LMO	LFP	LMFP	NCA	NCM	LRMO
水平	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5	水平 6	水平 7
均值最大值	2.817	8.237	10.327	10.39	2.865	2.870	2.868
均值最小值	2.816	8.234	10.325	10.392	2.864	2.863	2.862
均值	2.817	8.235	10.326	10.393	2.865	2.868	2.864
s	7.0293E-04	9.0791E-04	6.8045E-04	7.9183E-04	5.5396E-04	2.5580E-03	2.2376E-03
Gmax	1.147	1.488	0.733	0.950	1.017	0.982	1.723
歧离值 (Y/N)	N	N	N	N	N	N	Y
离群值 (Y/N)	N	N	N	N	N	N	N
Gmin	1.556	1.329	1.756	1.280	2.016	1.927	0.771
歧离值 (Y/N)	N	N	Y	N	N	N	N
离群值 (Y/N)	N	N	N	N	N	N	N

对正极材料晶体结构测试的晶轴长度（c 轴）的实验数据进行格拉布斯检验，检验结果表明：晶轴长度（c 轴）的水平 7 最大值存在歧离值，其余各水平均无异常值，经决定歧离值在数据分析中予以保留，格拉布斯检验数据见下表 27：

表 27 晶轴长度（c 轴）格拉布斯检验异常统计

样品编号	LCO	LMO	LFP	LMFP	NCA	NCM	LRMO
水平	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5	水平 6	水平 7
均值最大值	14.061	8.237	4.691	4.721	14.194	14.246	14.279
均值最小值	14.044	8.234	4.688	4.720	14.167	14.228	14.252
均值	14.055	8.235	4.690	4.721	14.180	14.237	14.260
s	6.8347E-03	9.0791E-04	2.3450E+00	3.5861E-04	5.7889E+00	5.8123E+00	1.0656E-02
Gmax	0.882	1.488	0.001	0.927	0.002	0.002	1.740
歧离值 (Y/N)	N	N	N	N	N	N	Y
离群值 (Y/N)	N	N	N	N	N	N	N
Gmin	1.638	1.329	0.001	1.421	0.002	0.002	0.818
歧离值 (Y/N)	N	N	N	N	N	N	N
离群值 (Y/N)	N	N	N	N	N	N	N

对正极材料晶体结构测试的晶体体积实验数据进行格拉布斯检验，检验结果表明：晶胞体积的水平 7 的最大值存在岐离值，其余各水平均无异常值，经决定岐离值在数据分析中予以保留，格拉布斯检验数据见下表 28：

表 28 晶胞体积格拉布斯检验异常统计

样品编号	LCO	LMO	LFP	LMFP	NCA	NCM	LRMO
水平	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5	水平 6	水平 7
均值最大值	96.553	558.498	290.791	297.203	100.812	101.423	101.283
均值最小值	96.661	558.772	290.936	297.298	100.880	101.544	101.688
均值	96.392	558.254	290.461	297.022	100.775	101.238	101.100
s	9.9565E-02	1.8406E-01	1.9422E-01	1.2586E-01	3.7731E-02	1.1297E-01	2.3371E-01
Gmax	1.082	1.491	0.745	0.756	1.812	1.067	1.735
歧离值(Y/N)	N	N	N	N	N	N	Y
离群值(Y/N)	N	N	N	N	N	N	N
Gmin	1.619	1.323	1.700	1.439	0.976	1.643	0.781
歧离值(Y/N)	N	N	N	N	N	N	N
离群值(Y/N)	N	N	N	N	N	N	N

3.9.4.3 重复性限和再现性限计算

对实验数据进行重复性限和再现性计算，计算结果如下表 29-表 31 所示：

表 29 晶轴长度（a 轴）重复性限和再现性限计算

样品编号	LCO	LMO	LFP	LMFP	NCA	NCM	LRMO
水平	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5	水平 6	水平 7
均值	2.817	8.235	10.326	10.393	2.865	2.868	2.864
S _r	0.000615	0.001048	0.002390	0.001732	0.001519	0.002594	0.000649
S _R	0.000892	0.001305	0.002243	0.001740	0.001467	0.003453	0.002312
重复性限 r	0.0017	0.0029	0.0067	0.0048	0.0043	0.0073	0.0018
再现性限 R	0.0025	0.0037	0.0063	0.0049	0.0041	0.0097	0.0065

表 30 晶轴长度（c 轴）重复性限和再现性限计算

样品编号	LCO	LMO	LFP	LMFP	NCA	NCM	LRMO
水平	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5	水平 6	水平 7
均值	14.055	8.235	4.690	4.721	14.180	14.237	14.260
S _r	0.004001	0.001048	0.000855	0.000785	0.005796	0.009375	0.002491
S _R	0.007715	0.001305	0.001420	0.000788	0.010172	0.010334	0.010886
重复性限 r	0.0112	0.0029	0.0024	0.0022	0.0162	0.0263	0.0070

再现性限 R	0.0216	0.0037	0.0040	0.0022	0.0285	0.0289	0.0305
--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

表 31 晶胞体积重复性限和再现性限计算

样品编号	LCO	LMO	LFP	LMFP	NCA	NCM	LRMO
水平	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5	水平 6	水平 7
均值	96.392	558.254	290.461	297.022	100.775	101.238	101.100
S _r	0.064497	0.213859	0.483644	0.112482	0.088094	0.150949	0.067544
S _R	0.115070	0.265454	0.474186	0.110924	0.087361	0.176040	0.241391
重复性限 r	0.1806	0.5988	1.3542	0.3149	0.2467	0.4227	0.1891
再现性限 R	0.3222	0.7433	1.3277	0.3106	0.2446	0.4929	0.6759

3.9.5 实验数据允许差确定

根据以上对正极材料晶体的测试结果，相同实验室和不同实验室测试允许差的参考范围如下所示：

测试项目	同一实验室测试允许差	不同实验室测试允许差
晶轴长度 (Å)	±0.004	±0.01
晶胞体积 (Å ³)	±0.1	±0.3

四、预期达到的社会效益等情况

4.1 标准制定的必要性

4.1.1 行业需求

锂离子电池凭借其高能量密度、优良的循环性能、较小的环境污染风险以及无记忆效应等优势，在消费数码电子产品、电化学储能系统及新能源汽车等多个领域得到了广泛应用。在众多正极材料中，镍钴锰酸锂（NCM）、磷酸铁锂（LFP）和钴酸锂等是最为常见的几种类型。这些材料各自独特的晶体结构直接决定了它们的电化学性能表现。

具体来说，层状结构的镍钴锰酸锂拥有二维锂离子扩散通道，这使得它能够在充放电过程中脱出和嵌入更多的锂离子，从而支持快速充电和放电过程。然而，这一特性也是一把双刃剑：在经历多次锂离子的嵌入与脱出后，原本有序的层状晶型会逐渐转变为无序结构，导致晶格严重变形，进而影响了镍钴锰酸锂材料的长期循环稳定性。相比之下，磷酸铁锂得益于其稳定的橄榄石晶体结构，在反复充放电过程中体积变化仅为 6.81%，展现出卓越的电化学稳定性和较长的使用寿命。但这种橄榄石结构限制了锂离子只能沿着一维通道扩散，限制

了磷酸铁锂在倍率性能和低温环境下的性能，即在需要快速充放电的情况下表现不如人意。

因此，为了提升锂离子电池正极材料的整体电化学性能，从晶体结构层面进行改进显得尤为重要。通过精确测量和分析这些材料的晶体结构，计算晶胞参数，可以更深入地理解其内部机制，从而指导材料设计与优化，以满足不同应用场景下的特定需求。准确掌握正极材料的晶体结构不仅有助于解决现有材料的局限性，还为开发新型高性能电池材料提供了理论基础和技术路径。这种方法能够促进电池技术的发展，推动各应用领域的持续进步。

为了避免因测试方法和分析方法不同导致对产品分析结果发生纠纷，减少贸易摩擦，提高锂离子电池正极材料晶体结构测定的准确性和可靠性，必须制定统一、规范的锂离子电池正极材料晶体结构的测定—X 射线衍射法。

4.1.2 产品标准无配套晶体结构的测定方法标准

产品标准。YS/T798-2012《镍钴锰酸锂》、YS/T1027-2015《磷酸铁锂》、GB/T20252-2014《钴酸锂》、YS/T677-2016《锰酸锂》等各类正极材料产品标准都规定了晶体结构需要符合标准谱图，但是对于如何进行材料的物相分析得到晶体结构，以及材料的晶胞参数的测定还无配套的测试方法标准。基于市场中供应商、客户的需求，获得准确、客观的材料性能参数，必须对锂离子正极材料晶体结构的测定进行规范和统一。只有在统一测试方法的前提下才能获得具有可比性的测试结果，只有基于科学有效的数据才能做出工艺、配方改进等技术创新以及原料选择等生产管理决策。

4.2 标准制定的可行性

据调查，国内已有多家企业使用 X 射线衍射法测定锂离子电池正极材料的晶体结构，并且将锂离子电池正极材料的 X 射线衍射谱图通过指标化处理计算晶胞参数，通过晶胞参数来反映正极材料的晶体结构，评估锂离子电池正极材料的在微观层面上的结构有序度或锂离子扩散通道的长度、宽度，这些都会直接影响正极材料的电学性能。目前该方法的标准缺失，亟需统一和规范，且值得推广。

4.3 标准预期产生的经济效益和社会效益

本标准的制定规范了锂离子电池正极材料晶体结构的测定方法，完善了锂离子电池正极材料配套的晶体结构分析方法标准。使得锂离子正极材料生产企业、使用企业及第三方检测机构有标准可依，减少供应商和客户之间因检测误差造成的商业纠纷。本标准的制定落实了国家的政策要求，促进锂离子电池正极材料行业发展和电动汽车在国内市场的普及，为绿色

低碳事业做贡献。

五、采用国际标准和国外先进标准的情况

5.1 采用国际标准和国外先进标准的程度

经查，国外无相同类型的标准。

5.2 国际、国外同类标准水平的对比分析

经查，国外无相同类型的标准。

5.3 与现有标准及制定中标准协调配套的情况

经查，标准与现有标准及制定中的标准无重复交叉情况。

六、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

与有关的现行法律、法规和强制性国家标准没有冲突。

七、重大分歧意见的处理经过和依据

无重大分歧。

八、标准作为强制性标准或推荐性标准的建议

建议作为推荐性国家标准。

九、贯彻标准的要求和措施建议

由于本标准反映了采用 X 射线衍射法测定锂离子正极材料的晶体结构的具体测试方法及其可靠性，因此可积极向厂家及国内外用户推荐采用本标准。

十、废止现行有关标准的建议

无。

十一、其他应予说明的事项

无。

《锂离子电池正极材料检测方法晶体结构的测
定》标准编制组
二〇二五年五月