



中华人民共和国国家标准

GB/T XXXXX—XXXX

锂离子正极材料检测方法 晶体结构的测定

Test method for lithium ion batteries cathode materials—Determination of crystal structure

(点击此处添加与国际标准一致性程度的标识)

(本草案完成时间：2025.5.9)

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

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

步长 step angle

衍射图谱中每个相邻衍射角度数据点的间距。

3.2

加权图形剩余方差因子 R-weighted pattern

R_{WP}

衡量计算图谱与实测XRD图谱吻合程度的参数。

3.3

差异曲线 difference curve

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。

4 原理

4.1 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）。

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

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 ——入射线波长。

4.2 分析原理

Rietveld结构精修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进行拟合，使计算图谱与实测图谱的差值最小，从而获得精准的晶体结构信息。

5 试剂和材料

5.1 标准标定物质：硅粉、抛光的均密石英岩石或氧化铝样品等。

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

5.3 玛瑙研钵。

5.4 样品筛分用试验筛，200 目（75 μm ）。

6 测试环境

6.1 环境温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

6.2 相对湿度为 $\leq 60\%$ 。

7 仪器要求

7.1.1 X 射线衍射仪在长时间未使用、或更换配件后，应按 JJG 629 对 X 射线衍射仪进行检定。

7.1.2 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。标准标定物质包括硅粉或氧化铝样品等。

7.1.3 若在特定实验室中使用多个 X 射线衍射仪进行相同的分析，即使仪器基本相同也应分别进行校准。

8 试验步骤

8.1 制样

经200目（75 μm ）试验筛过筛后的粉末样品平铺于样品台的凹槽内，以填满凹槽为准。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。

8.2 样品测试

8.2.1 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。

8.2.2 扫描范围至少选择 $10^{\circ} \sim 90^{\circ}$ ，也可根据实际测试需求选择合适的扫描范围。

8.2.3 步长不大于 0.02° ，可依据测试精度和测试效率自行调整。若衍射数据用于 Rietveld 结构精修，使最高峰峰计数值不低于 5000。

注：若衍射数据仅用于定性分析，扫描速度宜选择 $2^{\circ}/\text{min} \sim 10^{\circ}/\text{min}$ 。

8.3 物相定性分析

通过对待分析样品的X射线衍射图谱（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。

8.4 Rietveld 结构精修

使用Rietveld结构精修分析程序对实测图谱进行计算，直至达到最佳拟合（加权图形剩余方差因子 $R_{WP}<15\%$ ）后，保存精修结果。

9 测试允许差

根据对锂离子正极材料晶体结构的测试结果的精密度以及重复性和再现性分析，相同实验室和不同实验室测试允许差的参考范围如表1所示。

表1

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 (Å³)	± 0.1	± 0.3

10 试验报告

- 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）。

附录 A
(规范性)
Rietveld 结构精修

A.1 概述

Rietveld结构精修是建立在高质量的衍射图谱数据上，数据噪声、背景干扰、峰位偏移等因素均会影响精修结果的准确性。表A.1给出了衍射图谱数据质量不佳的相关问题 and 对应解决方法。

表A.1

问题	原因	解决方法
衍射峰强度低	样品量不足或颗粒过粗	增加样品量，充分研磨
峰位偏移	样品表面不平或未对准	重新抛光，校准测角仪零点
择优取向明显	片状/针状晶体定向排列	旋转样品台，改用背压法装样
非晶背底高	样品含非晶相或污染	扣除背底信号，延长扫描时间

A.2 精修原则

- 精修原则包括：
- a) 建立基本正确的初始晶体结构模型；
 - b) 可根据电感耦合等离子测试(ICP)结果简单计算各个原子的含量，特别是掺杂原子含量，赋予初始结构模型中掺杂原子的占比；
 - c) 宜先开放线性或稳定的参数修正，再逐步放开其他参数修正；
 - d) 宜选择 Pseudo-Voigt(P-V)或 Pearson VII 函数进行修正。

A.3 精修参数

Rietveld结构精修的参数主要分两类：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、温度因子等；图形参数包括峰宽参数、不对称参数、择优取向参数、仪器参数、背底、试样偏离、零点校正等。有些参数对强度的影响是非线性或不稳定的，在修正过程中过早放开这些参数往往会导致迭代发散。表A.2给出了常用精修参数的说明及建议修正顺序供精修参考，在实际精修操作没有固定的修正顺序，应结合精修结果调整修正顺序。

表A.2 精修参数的说明及建议修正顺序

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
平直背底	是	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	——

参数	线性	稳定性	建议顺序	说明
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

A. 4 精修结果评估

在精修过程中可通过观察以下数据评估拟合质量：

- a) R_{WP} 在精修过程中稳定收敛；
- b) 差异曲线在精修过程中逐渐平直。

附 录 B
(资料性)
锂离子电池正极材料精修结果图谱

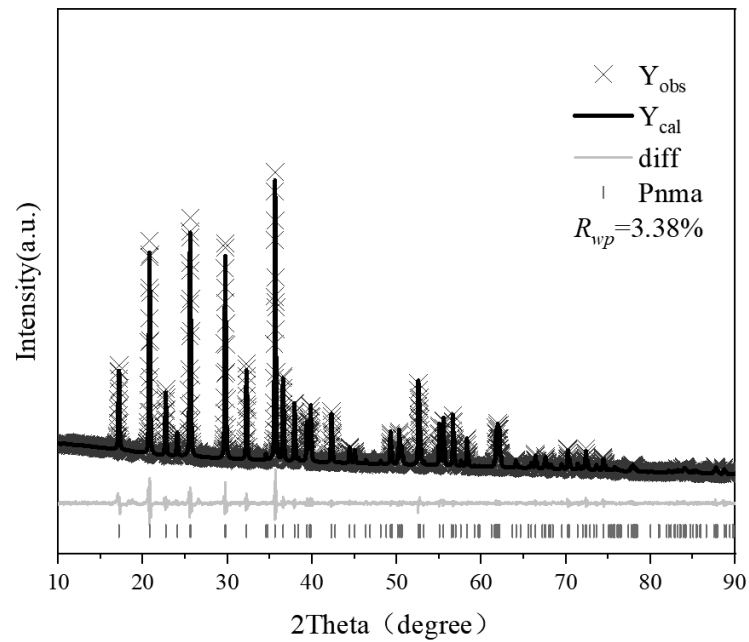


图 B.1 磷酸铁锂晶体精修的 X 射线衍射图谱示例

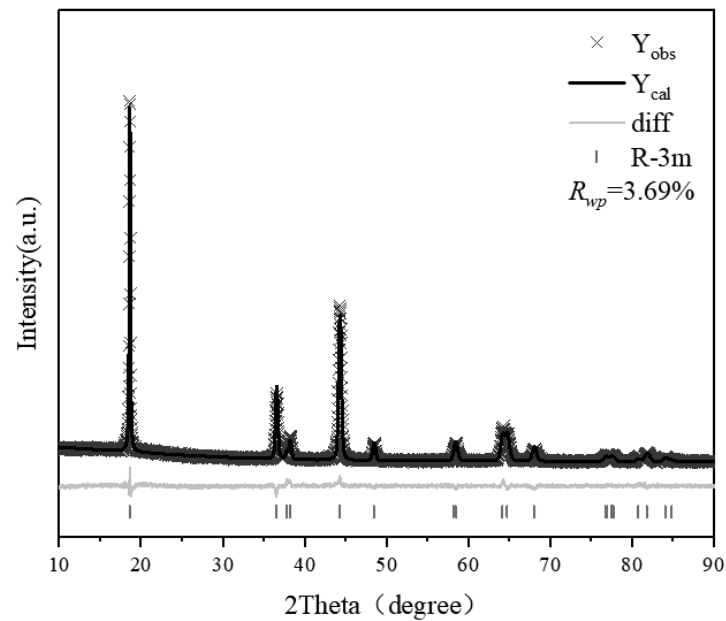


图 B.2 镍钴锰酸锂晶体精修的 X 射线衍射图谱示例

参 考 文 献

- [1] 梁敬魁。粉末衍射法测定晶体结构（第2版）（套装上下册）[M].北京：科学出版社，2011.
- [2] 黄继武，李周。多晶材料X射线衍射——实验原理、方法与应用[M].北京：冶金工业出版社，2012.

-