



中华人民共和国国家标准

GB/T 30836—2014

锂离子电池用钛酸锂及其 炭复合负极材料

Lithium titanium oxide and its carbon composite anode materials for
lithium ion battery

2014-06-24 发布

2015-04-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布

目 次

前言	I
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 分类和代号	2
5 技术要求	2
6 试验方法	3
7 检验规则	5
8 包装、标志	6
9 贮存和运输	6
附录 A (规范性附录) 锂含量的测定方法	7
附录 B (规范性附录) 材料晶体结构和残留 TiO ₂ 的测定方法	10

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国钢铁工业协会提出。

本标准由全国钢标准化技术委员会(SAC/TC 183)归口。

本标准起草单位:深圳市贝特瑞新能源材料股份有限公司、冶金工业信息标准研究院。

本标准主要起草人:岳敏、梁奇、梅佳、贺雪琴、孔东亮、黄友元、张少波、刘修明、秦军、陈南敏、毛爱平、张庆来。



精微高博
JWGB SCI.&TECH.

锂离子电池用钛酸锂及其 炭复合负极材料

1 范围

本标准规定了锂离子电池用钛酸锂及其炭复合负极材料的术语和定义、分类和代号、技术要求、试验方法、检验规则及包装、标志、贮存和运输。

本标准适用于锂离子电池用钛酸锂及其炭复合负极材料(以下简称钛酸锂负极材料),电化学电容器用钛酸锂也可参照本标准使用。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是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 191 包装储运图示标志
- GB/T 5162 金属粉末 振实密度的测定
- GB/T 6283 化工产品中水分含量的测定 卡尔·费休法(通用方法)
- GB/T 6388 运输包装收发货标志
- GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法
- GB/T 9724 化学试剂 pH 值测定通则
- GB/T 13732 粒度均匀散料抽样检验通则
- GB/T 19077.1 粒度分析 激光衍射法 第1部分:通则
- GB/T 19587 气体吸附 BET 法测定固态物质比表面积
- GB/T 20123 钢铁 总碳硫含量的测定 高频感应炉燃烧后红外吸收法(常规方法)
- GB/T 24533—2009 锂离子电池石墨类负极材料
- DZ/T 0064.49 地下水水质检验方法 滴定法测定碳酸根、重碳酸根和氢氧根
- JCPDS(00-049-0207) 钛酸锂 X 射线粉末衍射标准图谱

IEC 62321 电子电气产品中限用的六种物质(铅、镉、汞、六价铬、多溴联苯、多溴二苯醚)浓度的测定程序[Electrotechnical products—Determination of levels of six regulated substances (lead, mercury, cadmium, hexavalent chromium, polybrominated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers)]

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

钛酸锂及其炭复合负极材料 lithium titanium oxide and its carbon composite anode materials

钛酸锂或经碳复合的钛酸锂材料。该材料与正极材料在一定体系下协同作用实现锂离子电池充电和放电,在充电过程中,钛酸锂负极材料接受锂离子的嵌入,而放电过程中,实现锂离子的脱出。

4 分类和代号

4.1 产品分类

不含碳的钛酸锂负极材料用 LTO 表示,炭复合钛酸锂负极材料用 LTO@C 表示,其中 LTO 表示钛酸锂、@表示两种材料的复合、C 表示碳:

- 不含碳钛酸锂负极材料 (LTO)分为三个类别,分别表示为 LTO-I、LTO-II、LTO-III,其具体性能要求详见表 2;
- 炭复合钛酸锂负极材料 (LTO@C)分为三个类别,分别表示为 LTO@C-I、LTO@C-II、LTO@C-III,其具体性能要求详见表 2。

4.2 产品代号

产品代号由类别、 D_{50} 和首次可逆比容量等依次排列组成,具体示例见表 1。

表 1 产品代号示例及其表示的含义

示例	表示的含义
LTO-I-0.70-165	平均粒径 D_{50} 为 0.70 μm 、首次可逆比容量 $\geq 165 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 的 I 类不含碳的钛酸锂负极材料
LTO@C-I-0.65-165	平均粒径 D_{50} 为 0.65 μm 、首次可逆比容量 $\geq 165 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 的 I 类炭复合钛酸锂负极材料

5 技术要求

5.1 外观

产品外观一般为颜色均一的白色或灰黑色粉末,无明显结块。

5.2 技术指标

钛酸锂及其炭复合负极材料的技术指标应符合表 2 的规定。产品指标应满足该类产品的所有指标,否则不归于该类别。不能归于表 2 中产品类别或有特殊要求的产品由供需双方协商确定性能要求和验收方式。

表 2 钛酸锂及其炭复合负极材料技术指标

技术指标		产品代号					
		LTO			LTO@C		
		LTO-I	LTO-II	LTO-III	LTO@C-I	LTO@C-II	LTO@C-III
理化性能	粒径 $D_{50}/\mu\text{m}$	0.5~10			0.5~10		
	水分含量/(mg/kg)	$\leq 1\ 000$	$\leq 1\ 000$	$\leq 1\ 500$	$\leq 1\ 000$	$\leq 1\ 500$	$\leq 2\ 000$
	pH 值	10.5 \pm 1.0			10.5 \pm 1.0		
	振实密度/(g/cm ³)	≥ 1.00	≥ 0.95	≥ 0.90	≥ 0.90	≥ 0.80	≥ 0.70
	粉末压实密度/(g/cm ³)	≥ 2.1	≥ 2.0	≥ 1.9	≥ 2.0	≥ 1.9	≥ 1.8
	真密度/(g/cm ³)	≥ 3.4			≥ 3.1		

表 2 (续)

技术指标		产品代号					
		LTO			LTO@C		
		LTO-I	LTO-II	LTO-III	LTO@C-I	LTO@C-II	LTO@C-III
理化性能	BET 比表面积/(m ² /g)	≤10			≤18		
	碳含量/%	—			≤10.0		
	锂含量(除碳含量之外)/%	6.0±1.0			6.0±1.0		
	铁含量/(mg/kg)	≤30	≤50	≤80	≤30	≤50	≤80
	晶体结构	符合 JCPDS 卡 00-049-0207			符合 JCPDS 卡 00-049-0207		
	锐钛型 TiO ₂ 峰强比 I ₁₀₁ /I ₁₁₁	≤0.01			≤0.01		
	金红石型 TiO ₂ 峰强比 I ₁₁₀ /I ₁₁₁	≤0.03			≤0.03		
电化学性能	首次可逆比容量/(mA·h/g)	≥165.0	≥160.0	≥155.0	≥165.0	≥160.0	≥155.0
	首次库仑效率/%	≥93.0	≥92.0	≥90.0	≥94.0	≥93.0	≥92.0
磁性物质含量	(铁+铬+镍)/(mg/kg)	≤20			≤20		
残碱量	(CO ₃ ²⁻ +HCO ₃ ⁻ +OH ⁻)/(mg/kg)	≤800	≤1 000	≤1 200	≤800	≤1 000	≤1 200
阴离子含量	Cl ⁻ /(mg/kg)	≤30			≤30		
	SO ₄ ²⁻ /(mg/kg)	≤30			≤30		
限用物质含量	镉及其化合物/(mg/kg)	≤5			≤5		
	铅及其化合物/(mg/kg)	≤100			≤100		
	汞及其化合物/(mg/kg)	≤100			≤100		
	六价铬及其化合物/(mg/kg)	≤100			≤100		

注：首次可逆容量和首次库仑效率测试条件：充电限制电压为 2.5 V，放电终止电压为 1.0 V，充放电电流倍率为 1 C。

6 试验方法

6.1 外观

自然光条件下目视观察。

6.2 粒径 D₅₀

按照 GB/T 19077.1 中规定的测定方法进行测定。

6.3 水分含量

按照 GB/T 6283 中规定直接电位滴定法测定水分含量的测定方法进行测定。

6.4 pH 值

先后称取 $1.000\text{ g} \pm 0.001\text{ g}$ (精确到 0.000 1 g) 试样和 $50.00\text{ g} \pm 0.01\text{ g}$ (精确到 0.000 1 g) 水于 100 mL 烧杯中, 搅拌后, 超声 10 min , 静置即获得待测溶液。参考 GB/T 9724 中规定的测定方法对待测溶液进行测定, 测定结果即为试样 pH 值。

6.5 振实密度

按照 GB/T 5162 中规定的测定方法进行测定。

6.6 粉末压实密度

按照 GB/T 24533—2009 中附录 L 规定的测定方法进行测定。

6.7 真密度

GB/T 24533—2009 中附录 E 规定的测定方法进行测定。

6.8 BET 比表面积

按照 GB/T 19587 中规定的容量法测定粉末 BET 比表面积的测定方法进行测定。

6.9 碳含量

按照 GB/T 20123 中规定的测定方法进行测定。

6.10 锂含量

按照附录 A 中规定的测定方法进行测定。

6.11 铁含量

按照 GB/T 24533—2009 中附录 H 规定的测定方法进行测定。

6.12 晶体结构

按照附录 B 中规定的测定方法进行测定。

6.13 锐钛矿型 TiO_2 峰强比 I_{101}/I_{111}

按照附录 B 中规定的测定方法进行测定。

6.14 金红石型 TiO_2 峰强比 I_{110}/I_{111}

按照附录 B 中规定的测定方法进行测定。

6.15 首次可逆比容量

按照 GB/T 24533—2009 中附录 G 规定的测定方法进行测定, 部分测定参数如下: 试样、导电极、粘结剂的质量分数分别为 $80\% \sim 90\%$ 、 $2\% \sim 10\%$ 、 $2\% \sim 10\%$; 实验电池在 $20\text{ }^\circ\text{C} \sim 25\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下进行测定; 充电限制电压为 2.5 V ; 放电终止电压为 1.0 V ; 充放电电流倍率为 1 C 。

6.16 首次库仑效率

按照 GB/T 24533—2009 中附录 G 规定的测定方法进行测定, 测试参数同 6.15。

6.17 磁性物质含量

按照 GB/T 24533—2009 中附录 K 规定的测定方法进行测定。

6.18 残碱量

称取试样 $5.000\text{ g} \pm 0.005\text{ g}$ (精确到 0.000 1 g) 于 100 mL 烧杯中,加入 50 mL 水,超声 5 min ,过滤并加水定容于 100 mL 容量瓶中,摇匀,静置待测。按照 DZ/T 0064.49 中规定的测定方法对待测溶液进行测定,测定结果即为试样残碱量。

6.19 阴离子含量(Cl^- 、 SO_4^{2-})

按照 GB/T 24533—2009 中附录 I 规定的测定方法进行测定。

6.20 限用物质含量

按照 IEC 62321 中规定的测定方法进行测定。

7 检验规则

7.1 采样方法

7.1.1 取样

7.1.1.1 袋装钛酸锂负极材料按照 GB/T 13732 规定进行取样。在干燥的环境下打开要采集的钛酸锂负极材料袋口,用洁净的不锈钢取样钎沿轴线插入袋子中,插入深度不得小于取样袋深度的 $4/5$,在袋子内物料中心轴线周围 20 mm 范围内取样。

7.1.1.2 为使采集的样品能代表该批产品的质量,将采集好的全部样品合并,放在一个有足够强度和适当大小的正方形薄膜或者牢固柔软的干洁纸上,用翻滚法反复混合均匀(翻滚 15 次以上),混合后组成的样品应不小于 500 g 。用四分法取 250 g 的试样两份,一份试验用,一份备用。

7.1.2 样品标签

样品盛入 PVC 样品罐后,立即在外壁贴上标签。标签包括下列内容:

- a) 样品类别及编号;
- b) 总体物料批号及数量;
- c) 样品量;
- d) 采样日期;
- e) 采样者姓名。

7.1.3 样品的保存

7.1.3.1 样品应密封保存,并贮存在防破包、防雨、防潮等环境下。

7.1.3.2 备用样品有效贮存期为 12 个月。

7.2 检验

7.2.1 出厂检验

对每批次样品的理化性能、电化学性能、磁性物质含量、全硫含量、限用物质含量、残碱量等进行检查,检验合格后方可出厂。

7.2.2 型式检验

对本标准中规定的技术要求全部进行检验。在有下列情况之一时进行型式检验：

- a) 原材料型号、供货厂家等有变更时；
- b) 生产工艺流程有变化时；
- c) 生产设备停产半年以上，再开始第一次生产时；
- d) 客户有特殊要求时。

7.3 验收规则

7.3.1 产品符合表 2 中某一类别要求的全部技术指标为合格品。若有一项指标达不到该类别要求，应从同批次产品的取样袋中加倍取样对不合格项复检，以复检结果作为最终结果。不能归于表 2 中产品类别或有特殊要求的产品由供需双方协商要求判断是否合格。

7.3.2 生产厂的检验部门应保证出厂的产品符合本标准规定的要求，并在每批产品出厂同时给收货方寄送产品质量合格检验报告。

7.3.3 收货方有权按本标准对产品进行验收，有权拒收不符合本标准要求的產品。

7.3.4 收货方在收到产品一个月内应对产品进行验收检验，如有异议时，应以备用样重新检验，如仍有争议由上级质量监督部门仲裁。

8 包装、标志

8.1 按每包 25 kg 的净重进行包装。特殊要求的包装由供需双方商定。

8.2 在干燥环境下进行包装，先将产品装入防水包装，特殊的包装要求由供需双方商定。

8.3 包装好后的产品再用复合袋或塑料桶、纸桶等包装。

8.4 钛酸锂负极材料的标志应符合 GB/T 191 中的要求。产品的每个包装袋正面应有醒目的标志，标志包括下列内容：

- a) 产品名称；
- b) 型号及规格；
- c) 所执行标准的编号；
- d) 净重；
- e) 生产厂名；
- f) 制造日期、生产批号或出厂日期、编号；
- g) 警示说明；
- h) 其他标识。

也可根据客户需求进行标识。

9 贮存和运输

9.1 产品运输标志应符合 GB/T 6388 中运输包装收发货标志的规定。

9.2 产品应贮存在通风、干燥的仓库内。

9.3 产品堆放应整齐、清洁，注册商标、生产批号、生产日期等标志应清晰易辨认。

9.4 避免与可使产品变质或使包装袋损坏的物品混存、混运。

9.5 贮存和运输过程中应保证产品的包装清洁无破损，凡漏出包外的产品，不得返入包内。

9.6 供方应提供本产品的安全技术说明书(MSDS)和安全标签。

附 录 A
(规范性附录)
锂含量的测定方法

A.1 适用范围

本附录适用于电感耦合等离子体发射光谱法测定试样中的锂含量。

A.2 方法提要

试样用浓硫酸和浓盐酸(体积比为 1:3)的混合酸溶解,在选定的最佳条件下,用电感耦合等离子体发射光谱仪测定锂含量。

A.3 试剂及材料

如无特殊说明,本标准中试验所用水均指达到 GB/T 6682 中三级水要求,试验所用试剂均为分析纯。

A.3.1 浓硫酸

ρ 1.84 g/mL。

A.3.2 浓盐酸

ρ 1.19 g/mL。

A.3.3 氩气

体积分数不低于 99.999%。

A.3.4 锂标准溶液

浓度为 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$,为国家有证标准样品,可保存 1 年。

A.3.5 储备标准溶液的配制

取 5.00 mL 锂标准溶液(见 A.3.4)于 100 mL 容量瓶中,加入 2 mL 浓盐酸(见 A.3.2),定容至刻度,摇匀,配制成锂离子浓度为 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的储备标准溶液。

A.3.6 系列标准溶液的配制

分别准确量取锂离子的储备标准溶液(见 A.3.5)0 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL 置于 5 个 100 mL 容量瓶中,各加入 2 mL 浓盐酸(见 A.3.2),定容至刻度,摇匀,配制成锂离子浓度为 0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、1.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、2.50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、5.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标样空白及系列标准溶液,待测溶液中离子含量应在所作的标准曲线范围之内。

A.4 仪器与设备

A.4.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。

A.4.2 加热板或等同性能的消解装置(工作温度范围:50℃~400℃)。

A.4.3 分析天平(感量:0.000 1 g)。

A.5 分析步骤

A.5.1 测定次数

取两个样品进行平行样测试,取其算术平均值。

A.5.2 空白试验

随同试样做空白试验。

A.5.3 标准曲线

线性相关系数 $\geq 0.999 5$ 。

A.5.4 待测样品溶液制备

称取 $0.10 \text{ g} \pm 0.02 \text{ g}$ (精确到 $0.000 1 \text{ g}$) 试样于 50 mL 烧杯中,加入 9 mL 浓盐酸(见 A.3.2)和 3 mL 浓硫酸(见 A.3.1),置于加热板(见 A.4.2)上,消解完全,冷却至室温,过滤定容。对定容好的样品溶液进行适当的稀释(参考储备标准溶液的配置操作方式进行稀释),确保待测样品溶液中锂离子浓度在标准曲线以内。

A.5.5 测定

在仪器运行稳定后按照表 A.1 条件,将标样空白、系列标准溶液(见 A.3.6)依次进样测定,绘制标准曲线,然后再将试样空白及待测样品溶液(见 A.5.4)以同样的方法测定,扣除空白进行结果校正。

表 A.1 锂的测定参数

工作条件	参数
波长/nm	610.362
等离子体流量/(L/min)	15.0
辅助流量/(L/min)	0.2
雾化器流量/(L/min)	0.8
射频功率/W	1 300
试样流量/(mL/min)	1.5
测量时间/s	30
重复次数	3
观测方向	轴向

注:测定时,应根据不同仪器对上述参数作适当的调整,以达到金属离子的最佳测定条件。

A.6 结果计算与数据处理

以质量分数来表示最后结果,保留小数点后 2 位有效数字,计算公式见式(A.1):

$$X_{\text{Li}} = \frac{k(c_{\text{Li}} - c_0)V}{m} \times 10^{-6} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(\text{A.1})$$

式中:

X_{Li} ——试样中锂离子质量分数;

k ——稀释倍数(未稀释时, k 取 1);

c_{Li} ——自标准曲线上测定的待测样品溶液中锂离子的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

c_0 ——自标准曲线上测定的试样空白溶液中锂离子的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

V ——样品溶液定容体积,单位为毫升(mL);

m ——称样的质量,单位为克(g)。

A.7 精密度要求

在重复性条件下,获得的两次测量结果的绝对值之差应不超过其算术平均值的 5%。

在再现性条件下,获得的两次测量结果的绝对值之差应不超过其算术平均值的 5%。

A.8 试验报告

应至少包含以下内容:

- a) 生产批号、日期、测试时间、测试地点、测试人员、试验使用仪器型号等;
- b) 分析结果及表示方法;
- c) 在测定中观察到的异常现象;
- d) 任何不包括在本标准中的操作或是自由选择的试验条件。

JWGB SCI.&TECH.

附录 B

(规范性附录)

材料晶体结构和残留 TiO₂ 的测定方法

B.1 适用范围

本附录适用于 X 射线衍射仪测试试样的晶体结构,以及锐钛矿型 TiO₂ 和金红石型 TiO₂ 残留的定性含量。

B.2 方法提要

把晶体看作是由许多平行的原子面堆积而成,X 射线照射到原子面,所有原子的散射波在原子面的反射方向上相位相同,是干涉加强的方向,由于 X 射线可穿透进入内部使内部原子成为散射波源,衍射线被看成是许多平行原子面反射的反射波振幅叠加的结果,干涉加强的条件是晶体中任意相邻的原子面上的原子散射波在原子面反射方向的相位差为 2π 的整数倍,或光程差等于波长的整数倍。从图 B.1 可看出干涉加强的条件为: $2d \sin\theta = n\lambda$,式中 n 为整数,称为反射级数, θ 为入射线与反射面的夹角,称为掠射角, 2θ 称为衍射角,上式称为布拉格方程。X 射线在不同的原子面上衍射,在衍射图谱中表现为不同衍射角位置的衍射线,X 射线衍射仪自动记录钛酸锂负极材料在 $10^\circ \sim 90^\circ$ 范围内衍射线图形,将所获得的衍射图谱图与钛酸锂、锐钛矿型 TiO₂ 和金红石型 TiO₂ X 射线粉末衍射标准图谱对照,可分析出钛酸锂材料的晶体结构,并计算锐钛矿型 TiO₂ 和金红石型 TiO₂ 残留,用钛酸锂与锐钛矿型 TiO₂、金红石型 TiO₂ 指定衍射峰“峰强比”表示。

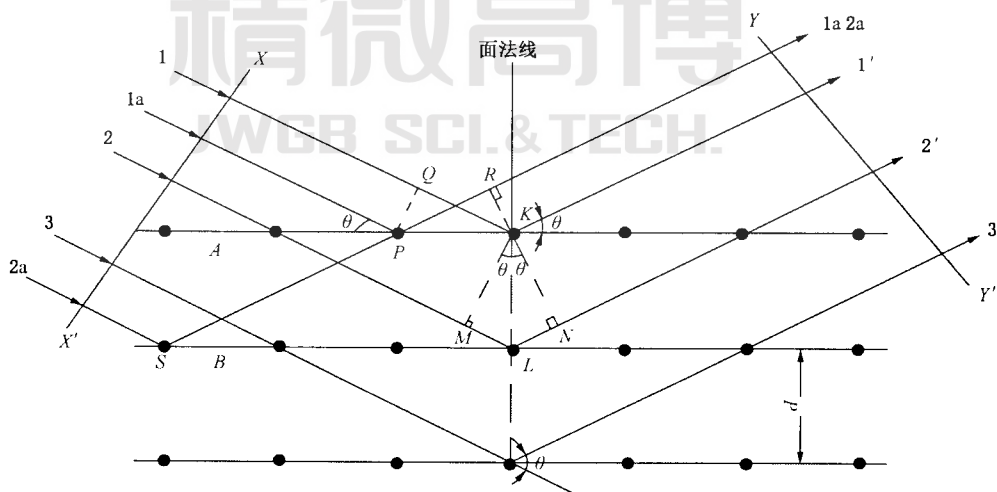


图 B.1 X 射线衍射原理图

B.3 仪器与设备

B.3.1 X 射线衍射仪(铜靶)。

B.3.2 分析天平(感量:0.000 1 g)。

B.3.3 玛瑙研钵。

B.3.4 标准筛网(筛孔直径为 0.074 mm)。

B.4 试样的制备

B.4.1 所有试样全部通过筛孔直径为 0.074 mm 的标准筛网。

B.4.2 将钛酸锂样品加入到样品架的凹槽内,用玻片压紧、磨平。

B.5 分析步骤

将样品架放置在 X 射线衍射仪的测试平台上,设定扫描的起始角为 10°、结束角为 90°、步长 0.017,扫描方式为连续扫描,然后开始测试,仪器自动记录测试所得的衍射图谱。

B.6 结果计算与数据处理

X 射线衍射仪自动记录的衍射图谱应符合 JCPDS(00-049-0207)的规定。

从仪器自动记录的结果中读取钛酸锂(111)晶面衍射峰、锐钛矿型 TiO₂(101)晶面衍射峰、金红石型 TiO₂(110)晶面衍射峰的强度,按照计算式(B.1)和式(B.2)计算各晶型 TiO₂ 峰强比。

$$I_{101}/I_{111} = \frac{I_{101}}{I_{111}} \quad \dots\dots\dots (B.1)$$

$$I_{110}/I_{111} = \frac{I_{110}}{I_{111}} \quad \dots\dots\dots (B.2)$$

式中:

I_{101}/I_{111} ——锐钛矿型 TiO₂ 残留的峰强比;

I_{101} ——锐钛矿型 TiO₂ 的 101 晶面衍射峰强度;

I_{111} ——钛酸锂的 111 晶面衍射峰强度;

I_{110}/I_{111} ——金红石型 TiO₂ 残留的峰强比;

I_{110} ——金红石型 TiO₂ 的 110 晶面衍射峰强度。

结果保留小数点后 2 位有效数字。

B.7 试验报告

应至少包含以下内容:

- a) 生产批号、日期、测试时间、测试地点、试验使用仪器型号和操作人员等;
- b) 分析结果及表示方法;
- c) 在测定中观察到的异常现象;
- d) 任何不包括在本标准中的操作或是自由选择的试验条件。



中华人民共和国
国家标准
锂离子电池用钛酸锂及其
炭复合负极材料
JWGB SCI.&TECH. GB/T 30836--2014

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235
读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 24 千字
2014年7月第一版 2014年7月第一次印刷

*

书号: 155066·1-49294 定价 18.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107



GB/T 30836-2014