

ICS

CCS 点击此处添加 CCS 号

T/DCB

团 体 标 准

T/DCB XXXX—XXXX

电池用硫化锂

Lithium sulfide for batteries

(征求意见稿)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中国电池工业协会 发布

目 次

前 言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 技术要求	1
5 试验方法	2
6 检验规则	8
7 标志、包装、运输、贮存	8
参 考 文 献	10

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。

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××××提出。

本文件由××××归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

电池用硫化锂

1 范围

本文件规定了锂离子电池用高纯硫化锂的技术要求、试验方法、检验规则，标志、包装、运输、贮存。

本文件适用于锂离子电池用高纯硫化锂。该产品用作锂离子电池电解质的设计、生产、使用与检测，其他行业参考使用。

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 150.1 压力容器 第1部分：通用要求

GB/T 150.2 压力容器 第2部分：材料

GB/T 150.3 压力容器 第3部分：设计

GB/T 150.4 压力容器 第4部分：制造、检验和验收

GB/T 191 包装储运图形符号标志

GB/T 6678 化工产品采样总则

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB 12463 危险货物运输包装通用技术条件

GB/T 30000.31 化学品分类和标签规范 第31部分：化学品作业场所警示性标志

HG/T 3696.1 无机化工产品 化学分析用标准溶液、试剂及制品的制备 第1部分：标准滴定溶液的制备

HG/T 3696.2 无机化工产品 化学分析用标准溶液、试剂及制品的制备 第2部分：杂质标准溶液的制备

HG/T 3696.3 无机化工产品 化学分析用标准溶液、试剂及制品的制备 第3部分：试剂及制品的制备

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 技术要求

锂离子电池用高纯硫化锂（分子式：Li₂S，相对分子质量：45.95，CAS登录号：12136-58-2）应按本文件规定的试验方法检测，结果应符合表1技术指标的要求。

表1 技术指标

检测项目	指标
白度（度）	≥70.0
主含量（%）	≥99.5
Cl ⁻ （mg/Kg）	≤1000
SO ₃ ²⁻ （mg/Kg）	≤100
SO ₄ ²⁻ （mg/Kg）	≤100

表 1 技术指标 (续)

检测项目	指标
Na (mg/Kg)	≤100
K (mg/Kg)	≤100
Ca (mg/Kg)	≤100
Mg (mg/Kg)	≤100
Zn (mg/Kg)	≤100
Fe (mg/Kg)	≤100
粒径D ₅₀ (μm)	≤20
碳含量 (%)	≤0.2
XRD	无杂峰
水分 (%)	≤200

5 试验方法

5.1 一般规则

本文件所使用试剂和水, 在没有注明其他要求时, 指分析纯试剂和按GB/T 6682规定的三级水, 试验中所需标准滴定溶液、杂质标准溶液、制剂及制品, 在没有注明其他要求时, 均按HG/T 3696.1、HG/T 3696.2、HG/T 3696.3的规定制备。

5.2 白度

5.2.1 方法提要

仪器利用光电转换原理, 采用模数转换器, 将测量样品表面反射的辐亮度能量值, 经信号放大、A/D转换, 数据处理, 最后显示出相应的白度值。

5.2.2 测试环境

分析过程中, 环境应满足露点≤-40℃的要求。

5.2.3 样品测试

应符合以下规定:

- 将样品充分混匀后置于样品白板上完成样品制备;
- 将白度计校准调零后, 将样品白板放置于测量台, 待设备显示值稳定后, 即可记录下白度值。

5.2.4 结果表示

白度以白度仪测得的样品白度值表示, 取平行测定结果的算术平均值为结果, 保留一位小数。

5.3 高纯硫化锂主含量计算

5.3.1 方法提要

离子色谱法测定试样中杂质阴离子含量、高频红外碳硫仪测定碳含量、等离子体发射光谱仪测定试样中的杂质金属离子含量及卡氏炉-库仑法测定水分含量, 再利用减杂法计算得到试样中硫化锂含量。即由样品的总量100减去其各残余组分的量得到主含量。

5.3.2 结果计算

按公式(1)计算:

$$w = 100 - w_a - w_b - w_3 - w_c \dots \dots \dots (1)$$

式中:

w ——高纯硫化锂主含量，单位为百分数（%）；

w_a ——杂质阴离子总量通过各杂质阴离子含量 w_1 总和换算，单位为百分数（%）；

w_b ——杂质金属离子总量通过各杂质金属离子含量 w_2 总和换算，单位为百分数（%）；

w_3 ——碳含量，单位为百分数（%）；

w_c ——水分含量通过 w_4 换算，单位为百分数（%）。

5.3.3 计算结果表示到小数点后3位，按GB/T 8170的规定进行修约。

5.4 杂质阴离子（ Cl^- 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ）的测定

5.4.1 方法提要

采用离子色谱仪测试，各种离子对色谱柱的相对亲和力不同，通过离子交换而分离。电导检测器将被测组分的信号转变为电信号。最后通过标准曲线法定量分析。

5.4.2 试剂

实验分析用到的试剂如下：

- 氯离子标准溶液：1000 mg/L，亦可购买其他浓度的市售有证标准物质；
- 硫酸根标准溶液：1000 mg/L，亦可购买其他浓度的市售有证标准物质；
- 亚硫酸根标准溶液：1000 mg/L，亦可购买其他浓度的市售有证标准物质，参照HJ 84—2016中5.19配制；
- 硫代硫酸根标准溶液：1000 mg/L，亦可购买其他浓度的市售有证标准物质；
- 水：电阻率 $\geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ （25℃），并经过0.45 μm 微孔滤膜过滤的去离子水；
- 稀释液：20 mmol/L NaOH，取0.8 g NaOH用水定容至1 L，并经过0.45 μm 微孔滤膜过滤的去离子水；
- 无水碳酸钠，GR，使用前烘箱105℃干燥2 h，于干燥器中冷却，备用；
- 碳酸氢钠，GR。

5.4.3 仪器和设备

试验方法须具备的仪器和设备如下：

- 离子色谱仪：配电导检测器；
- 离子色谱柱：阴离子分离色谱柱；
- 电子天平：精确至0.0001 g。

5.4.4 色谱条件

淋洗液：3.2 mmol/L Na_2CO_3 和1.0 mmol/L NaHCO_3 （以水与丙酮体积比为9:1的溶液为基质配制）或根据配置的阴离子分离色谱柱调整淋洗液配比。

5.4.5 标准曲线的绘制

标准曲线的绘制按以下步骤进行：

- 准确移取10.00 mL氯离子标准溶液（5.4.2.列项a）于100 mL容量瓶中，用稀释液稀释定容至标线，混匀。配制氯离子标准贮备液。
- 准确移取1.00 mL硫酸根标准溶液（5.4.2.列项b）于100 mL容量瓶中，用稀释液稀释定容至标线，混匀，配制硫酸根离子标准贮备液。亚硫酸根、硫代硫酸根单离子标准贮备液配制同此方法。
- 准确移取0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL、15.00 mL氯离子标准贮备液于一组100 mL容量瓶中，用稀释液稀释定容至标线，混匀。配制成6个不同浓度的氯离子标准系列。硫酸根、亚硫酸根、硫代硫酸根单离子标准系列配制同此方法。得到各离子的标准系列浓度见表（2）：

表2 各离子标准系列浓度

离子名称	氯离子mg/L	硫酸根mg/L	亚硫酸根mg/L	硫代硫酸根mg/L
STD-0	0	0	0	0
STD-1	1.0	0.1	0.1	0.1
STD-2	2.0	0.2	0.2	0.2
STD-3	5.0	0.5	0.5	0.5
STD-4	10.0	1.0	1.0	1.0
STD-5	15.0	1.5	1.5	1.5

d) 按各离子浓度由低到高的顺序依次使用离子色谱仪进行测试采集，记录峰面积。以各离子的浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制标准曲线。

5.4.6 样品测试

准确称取 $0.25\text{ g} \pm 0.02\text{ g}$ （精确到 0.0001 g ）硫化锂样品，用 20 mmol/L NaOH溶液稀释定容至 50 mL ，过滤后将试样使用离子色谱仪进行测试采集，以保留时间定性，峰面积定量。

5.4.7 杂质阴离子含量计算

按公式（2）计算：

$$w_1 = \frac{A-b}{k \times m} \times V \dots\dots\dots (2)$$

式中：

w_1 ——杂质阴离子含量，单位为毫克/千克（mg/kg）；

A ——样品峰面积；

b ——标曲回归方程的截距；

V ——样品稀释定容体积，单位为毫升（mL）；

k ——标曲回归方程的斜率；

m ——样品重量，单位为克（g）。

5.4.8 计算结果

计算结果表示到小数点后2位，按GB/T 8170的规定进行修约。

5.5 金属杂质元素（Na、K、Ca、Mg、Zn、Fe）的测定

5.5.1 方法提要

在电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-OES）上采用工作曲线法测定试样中的各金属元素含量。

5.5.2 试剂

实验分析用到的试剂如下：

- Na、K、Ca、Mg、Zn、Fe 元素混合标准溶液：符合国家标准试样的标准溶液；
- 水：电阻率 $\geq 18\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ （ $25\text{ }^\circ\text{C}$ ），并经过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤的去离子水；
- 硝酸，GR；
- 过氧化氢，纯度30%，GR。

5.5.3 仪器和设备

试验方法须具备的仪器和设备如下：

- 电子天平：精确度为 0.0001 g ；
- 电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-OES）；

- c) 容量瓶：聚乙烯材质，容积为 100 mL；
- d) 烧杯：100 mL，聚四氟乙烯材质。

5.5.4 测量步骤

5.5.4.1 工作曲线溶液的制备

采用5.5.2中列项a)的标准溶液，配制成Na、K、Ca、Mg、Zn、Fe元素混合标准浓度分别为0.001 μg/mL、0.02 μg/mL、0.10 μg/mL、0.50 μg/mL、1.00 μg/mL的5点工作曲线溶液。

5.5.4.2 样品的制备

准确称取1.0 g±0.2 g（精确至0.0001 g）样品于聚四氟乙烯烧杯中，用少量水将样品溶解后，缓慢加入4 mL过氧化氢，待样品澄清后，再缓慢加入5 mL硝酸，放置在电加热板上200 °C加热5 min后取下，冷却后转移至100 mL容量瓶中，用水定容至刻度线，摇匀。在同一样品测试条件下，不加入样品进行空白测试。

5.5.5 测定

打开电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-OES），待仪器处于稳定状态后，对工作曲线溶液进行测定，以被测各金属元素浓度为横坐标，对应的响应值为纵坐标绘制工作曲线。

同样仪器条件下测定试验溶液和空白试液（5.5.4.3）中各金属元素的响应值，在标准曲线上查出试样溶液中被测金属元素的质量浓度（μg/mL）。

5.5.6 结果计算

按公式（3）计算：

$$w_2 = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V}{m} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

w_2 ——金属离子含量，单位为毫克/千克（mg/kg）；

ρ_1 ——由工作曲线上查得实验溶液中被测金属元素浓度的数值，单位为微克每毫升（μg/mL）；

ρ_0 ——由工作曲线上查得空白试液中被测金属元素浓度的数值，单位为微克每毫升（μg/mL）；

V ——制备样品定容体积的数值，单位为毫升（mL）；

m ——试样质量，单位为克（g）。

5.5.7 计算结果

计算结果表示到小数点后2位，按GB/T 8170的规定进行修约。

5.6 粒径测试

5.6.1 方法提要

采用激光粒度仪检测，依据米氏散射理论对该信号进行处理，并得出相应的粒度分布结果。

5.6.2 试剂

粒度标准物质：110.5 μm±3.32 μm（D₅₀）。

5.6.3 仪器设备

激光粒度仪：配干法分散模块。

5.6.4 环境控制

分析过程中，环境应满足露点≤-40 °C的要求。

5.6.5 设备条件

应符合以下规定：

- a) 颗粒折射率：1.52；
- b) 分散介质折射率：1.0；
- c) 物质吸收率：0.1；
- d) 分散压力：0.2 MPa。

5.6.6 样品检测

调试设备参数稳定后，按以下步骤进行样品检测：

- a) 进样：用样品勺缓慢将样品加入干法进样器；
- b) 测量：点击“开始测量”，仪器自动完成检测，记录每次 D_{50} 值。

5.7 碳含量的测定

5.7.1 方法提要

将样品和助熔剂放入瓷坩埚，在氧气流中用高频感应炉加热，碳经燃烧生成二氧化碳，由氧气载至红外吸收池中。二氧化碳浓度对红外吸收能量的变化遵循玻尔定律。碳含量的分析结果由仪器以百分含量直接显示出来。

5.7.2 试剂

试验方法须具备的试剂如下：

- a) 助熔剂：碳硫分析专用，碳含量 $< 0.00005\%$ ；
- b) 碳有证标准物质：碳含量与待测样品接近；
- c) 氧气：纯度不低于 99.5%。

5.7.3 仪器设备

试验方法须具备的仪器和设备如下：

- a) 陶瓷坩埚：适配碳硫分析仪，使用前置于马弗炉中 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 灼烧不少于 2 h，取出稍冷后置于干燥容器中；
- b) 电子天平：精确度为 0.0001 g；
- c) 碳硫分析仪：高频红外碳硫分析仪。

5.7.4 校正试验

选择碳含量接近待测样品的有证标准物质来校正仪器，使仪器调试为最佳状态。

5.7.5 样品检测

加入 1.5 g~2.0 g 助熔剂于瓷坩埚中。向瓷坩埚中加入 0.02 g~0.03 g（精确至 0.00001 g）样品，输入样品质量。再加入约 1.5 g~2.0 g 助熔剂覆盖在样品上，将瓷坩埚移至坩埚基座上。按仪器说明进行操作，仪器自动进行分析，分析结束后记录碳的质量分数 w_3 。

5.7.6 检测结果

检测结果以 % 表示，结果表示到小数点后 3 位，按 GB/T 8170 的规定进行修约。

5.8 XRD 测定

5.8.1 方法提要

采用 X 射线衍射法，基于布拉格定律对样品的衍射图谱进行分析，从而获得物相组成信息。

5.8.2 仪器设备

试验方法须具备的仪器和设备如下：

- a) X 射线衍射仪，配置气密样品台、铜靶；
- b) 玛瑙研钵；

c) 手套箱： $H_2O < 1 \text{ ppm}$ ， $O_2 < 1 \text{ ppm}$ 。

5.8.3 样品前处理

在手套箱中，使用玛瑙研钵将样品充分研磨至粒度均匀、无团聚。取适量研磨后的样品粉末使用气密样品台完成样品制备，待测。

5.8.4 测试

5.8.4.1 仪器准备

按设备操作规程开启设备，待设备状态稳定后进行样品的测定，测试参数如下：

- a) 起始角度 (Start Angle)： 5° ；
- b) 终止角度 (Stop Angle)： 90° ；
- c) 步进宽度 (Step Size)： 0.0200° ；
- d) 扫描速度 (Scan Speed)： $10.0^\circ/\text{min}$ 。

5.8.4.2 数据采集

确认测试参数和样品位置。启动数据采集。

5.8.4.3 数据处理与物相鉴定

将测试的XRD谱图与硫化锂的标准PDF卡片进行比对。

5.9 水分测试

5.9.1 方法提要

采用卡氏炉-库仑法水分测定系统，在氮气流氛围下通过加热将样品中的水分蒸发并载入滴定池，基于碘与水的定量电化学反应，通过电解电流积分值计算样品中的水分含量。

5.9.2 仪器设备

试验方法须具备的仪器和设备如下：

- 库仑法水分仪和卡氏加热炉；
- 电子天平：精确度为 0.0001 g ；
- 顶空瓶： 5 mL ，带密封盖（耐 180°C 以上高温）。使用前将顶空瓶和顶空盖 90° 烘干 2 h 。

5.9.3 试剂

试验方法须具备的试剂如下：

- 库伦卡氏试剂；
- 氮气（纯度 $\geq 99.999\%$ ）。

5.9.4 样品前处理

在手套箱中，称取 $0.5000 \text{ g} \pm 0.02 \text{ g}$ （精确到 0.0001 g ）样品至顶空瓶，密封后待测。

5.9.5 空白实验

同样品前处理条件，直接密封顶空瓶进行空白试验。

5.9.6 测试

5.9.6.1 仪器准备

按设备操作规程开启设备，待设备状态稳定后进行样品的测定，测试参数如下：

- 萃取温度： 170°C ；
- 萃取时间： 300 s ；
- 发生电极类型：有隔膜；终点电位： 100 mV ；极化电流： $20 \mu\text{A}$ ；
- 平衡停止漂移： $20 \mu\text{g}/\text{min}$ ；

——相对停止漂移：15 $\mu\text{g}/\text{min}$ 。

5.9.6.2 样品测试

按仪器说明进行操作，仪器自动进行分析，分析结束后记录水的质量分数 w_4 。

5.9.6.3 检测结果

检测结果以 mg/kg 表示，结果表示到小数点后2位，按GB/T 8170的规定进行修约。

6 检验规则

6.1 检验分类

硫化锂的检验分为出厂检验和型式检验。

6.1.1 出厂检验

应符合以下规定：

- a) 本文件表 1 中的要求为出厂检验项目，应逐批检验；
- b) 生产企业用相同材料，基本相同的生产条件，连续生产或同一班组生产的同一型号硫化锂为一批。

6.1.2 型式检验

表1要求的所有指标项目作为型式检验项目，正常情况下每1个月至少进行一次。有下列情况之一时，必须进行型式检验：

- a) 更新关键设备和生产工艺；
- b) 主要原料有变化；
- c) 停产又恢复生产；
- d) 与上次型式检验有较大的差异。

6.2 采样

确定采样单元数要求应按照GB/T 6678的规定，在手套箱取样 ($\text{H}_2\text{O} < 1 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 1 \text{ ppm}$)。采用清洁、干燥的玻璃瓶密闭取样，每批取样量不少于200 g。取样后立刻密封粘贴标签，并注明生产厂名、产品名称、型号、批号和采样日期、采样者姓名。一份用于检验；另一份保存备查，保存时间由生产厂根据实际情况确定。

6.3 判断规则

检验结果如有指标不符合本文件的要求，应重新自两倍量的包装中采样进行复验，复验结果即使只有一项指标不符合本文件的要求，则整批产品为不合格。

6.4 修约规则

按GB/T 8170规定的修约值比较法判定检验结果是否符合本文件。

7 标志、包装、运输、贮存

7.1 标志

产品包装上应标明生产企业名称、地址、产品名称、净重、批号、生产日期、保质期，标识应符合GB/T 30000.31的规定，标志应符合GB/T 191的规定。

7.2 包装

7.2.1 硫化锂应在密闭、干燥条件下进行包装，采用不锈钢桶或氟化瓶等包装。

7.2.2 采用符合GB/T 150.1、GB/T 150.2、GB/T 150.3及GB/T 150.4要求的不锈钢桶包装，不锈钢桶耐压能力应大于0.6 MPa，不锈钢桶内充高纯氩气或其他惰性气体（纯度达到99.99%以上），压力

0.1 MPa~0.2 MPa。

7.2.3 不锈钢桶的快接头应无腐蚀痕迹，并加盖防护盖。

7.2.4 采用氟化瓶包装，外部采用铝塑膜袋抽真空包装。也可根据用户要求进行包装，包装要求应符合 GB 12463 的相关规定。

7.3 运输

硫化锂运输过程中应有遮盖物，防止雨淋和受潮。

7.4 贮存

硫化锂应存于阴凉、通风的库房，远离火种、热源，贮存期不宜超过6个月。

参 考 文 献

- [1] HJ 84—2016 水质 无机阴离子（F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻）的测定 离子色谱法
-