

ICS 29.050
Q 53



中华人民共和国国家标准

GB/T 38887—2020

球形石墨

Spherical graphite

2020-06-02 发布

2020-12-01 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：湛江市聚鑫新能源有限公司、贝特瑞新材料集团股份有限公司、冶金工业信息标准研究院。

本标准主要起草人：吴其修、肖玮、刘明东、叶雨佐、吴有铭、赵娟、史有利、陈南敏、任建国、周海辉、郑景须。

球形石墨

1 范围

本标准规定了球形石墨的术语和定义、分级、代号、技术要求、试验方法、检验规则、包装、贮存和运输。

本标准适用于锂离子电池负极使用的球形石墨。

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 1427 炭素材料取样方法

GB/T 3521 石墨化学分析方法

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/T 19587 气体吸附 BET 法测定固态物质比表面积

GB/T 24533—2019 锂离子电池石墨类负极材料

GB/T 26125 电子电气产品 六种限用物质(铅、汞、镉、六价铬、多溴联苯和多溴二苯醚)的测定

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

球形石墨 spherical graphite

采用高纯天然石墨为原料,对石墨进行改性处理,生产出呈椭球形的石墨产品。

4 分级和代号

4.1 产品等级

球形石墨,用 SG(spherical graphite)表示,其具体等级见表 1。

表 1 球形石墨等级

等级代号	球形度 S	固定碳含量 %	磁性物质含量 ppm	铁含量 ppm	RoHS 认证
I	$S \geq 0.9$	≥ 99.95	≤ 0.1	≤ 30	通过
II	$S \geq 0.8$	≥ 99.9	≤ 0.3	≤ 50	通过
III	$S \geq 0.6$	≥ 99.0	≤ 0.5	≤ 70	通过

4.2 代号

产品代号由产品名称、等级代号、中位径(D_{50})、固定碳含量和振实密度等依次排列组成,即:
SG-等级代号- D_{50} -固定碳含量-振实密度,具体示例见表2。

表2 产品代号示例及其表示的含义

示例	表示的含义
SG I -17-9995-95	SG 球形石墨、I级、 $D_{50}=(17.0\ \mu\text{m}\pm 2.0\ \mu\text{m})$,固定碳含量 $\geq 99.95\%$ 、振实密度 $\geq 0.95\ \text{g}/\text{cm}^3$

5 技术要求

5.1 外观

颜色灰黑或钢灰的粉末。

5.2 理化指标

球形石墨的理化指标应符合表1的规定,若有特殊要求由供需双方协商确定。表3、表4、表5为典型产品技术指标。

表3 典型I级球形石墨技术指标

技术指标		产品代号				
		SGI-8-9995-85	SGI-11-9995-90	SGI-17-9995-93	SGI-23-9995-98	
理化性能	球形度	≥ 0.9	≥ 0.9	≥ 0.9	≥ 0.9	
	粒度分布	$D_{10}/\mu\text{m}$	5.5~6.5	6.0~7.0	10.5~12.0	13.5~14.5
		$D_{50}/\mu\text{m}$	8.0~9.0	10.0~11.0	16.5~18.5	20.5~22.5
		$D_{90}/\mu\text{m}$	12.0~14.0	16.0~19.0	24.5~28.5	32.0~34.0
		$D_{\text{max}}/\mu\text{m}$	≤ 23.0	≤ 30.0	≤ 45.0	≤ 60.0
	固定碳/%	≥ 99.95	≥ 99.95	≥ 99.95	≥ 99.95	
	水分/%	≤ 0.2	≤ 0.2	≤ 0.1	≤ 0.1	
	pH值	4.5~6	4.5~6	4.5~6	4.5~6	
	振实密度/ (g/cm^3)	≥ 0.85	≥ 0.90	≥ 0.93	≥ 0.98	
比表面积/ (m^2/g)	9.5~10.5	7.0~8.5	5.0~6.5	4.5~6.0		
微量元素	铁/ppm	≤ 30.0	≤ 30.0	≤ 30.0	≤ 30.0	
	钠/ppm	≤ 10.0	≤ 10.0	≤ 10.0	≤ 10.0	
	铬/ppm	≤ 10.0	≤ 10.0	≤ 10.0	≤ 10.0	
	铜/ppm	≤ 10.0	≤ 10.0	≤ 10.0	≤ 10.0	
	镍/ppm	≤ 10.0	≤ 10.0	≤ 10.0	≤ 10.0	
	铝/ppm	≤ 10.0	≤ 10.0	≤ 10.0	≤ 10.0	
	钼/ppm	≤ 10.0	≤ 10.0	≤ 10.0	≤ 10.0	

表 3 (续)

技术指标		产品代号			
		SGI-8-9995-85	SGI-11-9995-90	SGI-17-9995-93	SGI-23-9995-98
微量元素	锌/ppm	≤10.0	≤10.0	≤10.0	≤10.0
	钴/ppm	≤10.0	≤10.0	≤10.0	≤10.0
	硅/ppm	≤30.0	≤30.0	≤30.0	≤30.0
磁性物质	铁+铬+镍+ 锌+钴/ppm	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1
硫含量	硫/ppm	≤15.0	≤15.0	≤15.0	≤15.0
限用物质	镉及其化合物/ppm	≤5	≤5	≤5	≤5
	铅及其化合物/ppm	≤5	≤5	≤5	≤5
	汞及其化合物/ppm	≤5	≤5	≤5	≤5
	六价铬及其化合物/ppm	≤5	≤5	≤5	≤5
阴离子	F ⁻ /ppm	≤10	≤10	≤10	≤10
	Cl ⁻ /ppm	≤100	≤100	≤100	≤100
	Br ⁻ /ppm	≤100	≤100	≤100	≤100
	NO ₃ ⁻ /ppm	≤100	≤100	≤100	≤100
	SO ₄ ²⁻ /ppm	≤100	≤100	≤100	≤100

表 4 典型 II 级球形石墨技术指标

技术指标		产品代号				
		SG II -8-999-80	SG II -11-999-90	SG II -17-999-93	SG II -19-999-90	
理化性能	球形度	≥0.8	≥0.8	≥0.8	≥0.8	
	粒度分布	D10/μm	5.0~6.5	6.0~7.0	10.5~12.0	8.5~9.5
		D50/μm	8.0~10.0	10.0~11.0	16.5~18.5	19.0~20.0
		D90/μm	12.0~15.0	16.0~19.0	24.5~28.5	37.0~38.5
		D _{max} /μm	≤23.0	≤30.0	≤45.0	≤60.0
	固定碳/%	≥99.90	≥99.90	≥99.90	≥99.90	
	水分/%	≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.2	
	pH 值	4.5~5.5	4.5~5.5	4.5~5.5	4.5~5.5	
	振实密度/(g/cm ³)	≥0.80	≥0.90	≥0.93	≥0.90	
	比表面积/(m ² /g)	9.5~11.0	7.0~9.0	5.5~7.0	5.0~6.5	
微量元素	铁/ppm	≤50.0	≤50.0	≤50.0	≤50.0	
	钠/ppm	≤20.0	≤20.0	≤20.0	≤20.0	
	铬/ppm	≤20.0	≤20.0	≤20.0	≤20.0	
	铜/ppm	≤20.0	≤20.0	≤20.0	≤20.0	

表 4 (续)

技术指标		产品代号			
		SG II -8-999-80	SG II -11-999-90	SG II -17-999-93	SG II -19-999-90
微量元素	镍/ppm	≤20.0	≤20.0	≤20.0	≤20.0
	铝/ppm	≤20.0	≤20.0	≤20.0	≤20.0
	钼/ppm	≤20.0	≤20.0	≤20.0	≤20.0
	锌/ppm	≤20.0	≤20.0	≤20.0	≤20.0
	钴/ppm	≤20.0	≤20.0	≤20.0	≤20.0
	硅/ppm	≤100	≤100	≤100	≤100
磁性物质	铁+铬+镍+ 锌+钴/ppm	≤0.3	≤0.3	≤0.3	≤0.3
硫含量	硫/ppm	≤60.0	≤60.0	≤60.0	≤60.0
限用物质	镉及其化合物/ppm	≤10	≤10	≤10	≤10
	铅及其化合物/ppm	≤10	≤10	≤10	≤10
	汞及其化合物/ppm	≤10	≤10	≤10	≤10
	六价铬及其化合物/ppm	≤10	≤10	≤10	≤10
阴离子	F ⁻ /ppm	≤15	≤15	≤15	≤15
	Cl ⁻ /ppm	≤100	≤100	≤100	≤100
	Br ⁻ /ppm	≤100	≤100	≤100	≤100
	NO ₃ ⁻ /ppm	≤100	≤100	≤100	≤100
	SO ₄ ²⁻ /ppm	≤100	≤100	≤100	≤100

表 5 典型Ⅲ级球形石墨技术指标

技术指标		产品代号				
		SG III -8-99-75	SG III -11-99-90	SG III -17-99-92	SG III -19-99-95	
理化性能	球形度	≥0.6	≥0.6	≥0.6	≥0.6	
	粒度分布	D10/μm	4.0~5.0	5.5~7.5	10.0~12.0	8.5~10.0
		D50/μm	7.5~8.5	10.0~11.5	16.5~18.5	19.0~20.0
		D90/μm	14.0~16.0	16.0~21.0	25.0~29.0	37.0~39.0
		D _{max} /μm	≤30	≤45.0	≤60.0	≤60.0
	固定碳/%	≥99.00	≥99.00	≥99.00	≥99.00	
	水分/%	≤0.5	≤0.3	≤0.3	≤0.3	
	pH 值	4~5.5	4~5.5	4~5.5	4~5.5	
	振实密度/(g/cm ³)	≥0.75	≥0.90	≥0.92	≥0.95	
	比表面积/(m ² /g)	9.0~11.5	8.0~10.0	5.5~7.5	5.0~6.5	

表 5 (续)

技术指标		产品代号			
		SG III-8-99-75	SG III-11-99-90	SG III-17-99-92	SG III-19-99-95
微量 元素	铁/ppm	≤70.0	≤70.0	≤70.0	≤70.0
	钠/ppm	≤20.0	≤20.0	≤20.0	≤20.0
	铬/ppm	≤20.0	≤20.0	≤20.0	≤20.0
	铜/ppm	≤20.0	≤20.0	≤20.0	≤20.0
	镍/ppm	≤20.0	≤20.0	≤20.0	≤20.0
	铝/ppm	≤20.0	≤20.0	≤20.0	≤20.0
	钼/ppm	≤20.0	≤20.0	≤20.0	≤20.0
	锌/ppm	≤20.0	≤20.0	≤20.0	≤20.0
	钴/ppm	≤20.0	≤20.0	≤20.0	≤20.0
	硅/ppm	≤500	≤500	≤500	≤500
磁性物质	铁+铬+镍+ 锌+钴/ppm	≤0.5	≤0.5	≤0.5	≤0.5
硫含量	硫/ppm	≤200	≤200	≤200	≤200
限用物质	镉及其化合物/ppm	≤20	≤20	≤20	≤20
	铅及其化合物/ppm	≤20	≤20	≤20	≤20
	汞及其化合物/ppm	≤20	≤20	≤20	≤20
	六价铬及其化合物/ppm	≤20	≤20	≤20	≤20
阴离子	F ⁻ /ppm	≤20	≤20	≤20	≤20
	Cl ⁻ /ppm	≤100	≤100	≤100	≤100
	Br ⁻ /ppm	≤100	≤100	≤100	≤100
	NO ₃ ⁻ /ppm	≤100	≤100	≤100	≤100
	SO ₄ ²⁻ /ppm	≤100	≤100	≤100	≤100

6 试验方法

6.1 外观

自然光条件下目视观察。

6.2 粒度分布

按照 GB/T 24533—2019 中附录 A 的规定进行测定。

6.3 水分

按照 GB/T 24533—2019 中附录 B 的规定进行测定。

6.4 pH 值

按照 GB/T 24533—2019 中附录 C 的规定进行测定。

6.5 固定碳含量

按照 GB/T 3521 的规定进行测定。

6.6 比表面积

按照 GB/T 19587 的规定进行测定。

6.7 球形度

按照附录 A 的规定进行测定。

6.8 振实密度

按照 GB/T 24533—2019 中附录 M 的规定进行测定。

6.9 磁性物质

按照 GB/T 24533—2019 中附录 K 的规定进行测定。

6.10 微量金属元素

按照附录 B 的规定进行测定。

6.11 硫含量

按照 GB/T 24533—2019 中附录 J 的规定进行测定。

6.12 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^-

按照 GB/T 24533—2019 中附录 I 的规定进行测定。

6.13 限用物质含量

按照 GB/T 26125 的规定进行测定。

7 检验规则

7.1 采样方法

7.1.1 取样和制样按照 GB/T 1427 的规定进行,取样钎为不锈钢牌号 316 或同等类型,直径不大于 30 mm,长度为 500 mm ~700mm。

7.1.2 样品盛入聚乙烯塑料容器后,应在外壁贴上标签,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 样品应密封保存,备用样品贮存期为 18 个月。

7.2 检验分类

7.2.1 出厂检验:对每批次粒度、碳含量、水分、振实密度、比表面积、微量元素(铁、钠、铬、铜、镍、铝和钼)、磁性物质(铁+铬+镍+锌+钴)检验合格后附质量检查报告。

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) 设备停产半年以上,又开始生产时;
- d) 客户有特殊要求时。

7.3 验收规则

7.3.1 产品符合表 1、表 3、表 4 和表 5 中全部技术指标为合格品。若有 1 项指标达不到标准的要求,应从同批产品的取样袋中加倍取样对不合格项复检,复检全部合格判为合格,有一项不合格判为不合格。

7.3.2 收货方复验期限为 2 个月,如有异议时,应双倍取样重新检验,如仍有争议,由具有资质的第三方检测机构检验。

8 产品的包装、贮存和运输

8.1 产品的包装符合 GB/T 191 的规定,净重由供需双方协商。

8.2 包装应在干燥环境条件下进行,先将产品装入防水包装袋(推荐用 PE 密封袋、铝塑密封袋)。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外包装材料包装,包装材料由供需双方商定。

8.4 产品应贮存在通风、干燥的仓库内。

8.5 产品堆放应整齐、清洁,生产批号等标志应清晰辨认。

8.6 避免与可使产品变质或使包装袋损坏的物品混存、混运。

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

附 录 A
(规范性附录)
球形度的测定方法

A.1 范围

本附录适用于动态图像颗粒分析仪测量球形石墨的球形度。

A.2 原理

动态图像颗粒分析仪是一种将现代电子技术与光学显微镜相结合而成的一种粉体颗粒物性检测仪器。用电子摄像机拍摄微小颗粒经显微镜放大颗粒图像,并成像在摄像机的光敏面上;摄像机将光学图像转换成数字图片信息,然后传输并存储在计算机系统里。计算机自动对显微图像信息进行二值化处理,计算各个颗粒的球形度。

A.3 试剂及材料

A.3.1 纯水:电导率 $\leq 5.0 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。

注:水是常用的分散液体。

A.3.2 M4-M5 镜头的标准样。

A.4 仪器与设备

A.4.1 玻璃棒:直径 5 mm,长度 150 mm。

A.4.2 烧杯:100 mL。

A.4.3 超声清洗机。

A.4.4 动态图像颗粒分析仪及其配件(测试范围:1 μm ~1 000 μm):将样品照片进行二值化处理后,使用“单体颗粒分析”功能可以进行更加精确地测量操作,可直接输出球形度参数。使用“整体分布”功能,可获得样品的球形度数据。同一批原料的 5 个不同试样进行至少 3 次测量,颗粒的球形度重现性为:对于任意颗粒的球形度,它的变异系数应小于 2%。

A.4.5 按仪器说明书设置最佳参数,表 A.1 为供参考参数。

表 A.1 动态图像颗粒分析仪设定参数

镜头选择	帧速率 Hz	重复测量次数 次	蠕动泵流速 r/min	磁力搅拌转速 r/min
M4	100	3	70~80	300~400

A.4.6 仪器工作环境:

仪器应该放在一个干净的环境中,并且环境避免过多电干扰和机械振动,以及温度变动和直接光照。操作区应是通风的,仪器应有一个刚性光学平台,或者应放在一个固定良好的桌上,以避免光学系统频繁的对光调整。

A.5 试样的制备

在烧杯(A.4.2)中放入一定量的纯水和被测试样,用玻璃棒充分搅拌,使样品浸润分散后,放置于超声波清洗机,超声分散 5 min。

A.6 分析步骤

A.6.1 开启动态图像颗粒分析仪,预热 30 min。

A.6.2 按仪器说明书的规定,开启电脑和仪器软件,输入样品信息。

A.6.3 用纯水清洗 2 000 mL 玻璃烧杯及磁子,并盛装约 800 mL 纯水,连接好导管及蠕动泵。开启磁力搅拌和蠕动泵对管路进行清洗,清洗至测试浓度小于 0.1%(一般清洗 2 次~3 次)。取出已超声分散的样品悬浊液,一边搅拌一边将样品悬浊液倒入 2 000 mL 烧杯中。控制测试浓度在 0.4%~0.6%,轻捏蠕动泵管排除气泡,气泡排除后执行留样池自动对焦。

A.6.4 点击测试,仪器开始自动测试,测试完成后,仪器软件会根据设定自动计算测试结果和绘制结果图谱。

A.6.5 测试完成后,更换 2 000 mL 烧杯中的纯水,对仪器进行清洗。清洗完成后关闭软件和仪器。

A.7 试验报告

应包含以下内容:

- a) 生产批号、日期、时间、测试地点、试验使用仪器型号和操作人员等;
- b) 分析结果及标识方法;
- 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其他试验条件。

附录 B

(规范性附录)

微量金属元素的测定方法

B.1 原理

样品加入王水(浓 HNO₃ : 浓 HCl, 体积比 1 : 3)后,用微波消解仪溶解,经过滤、定容后,在酸性介质中,在选定的最佳条件下,于电感耦合等离子体发射光谱仪上分别测定发射光强度。

B.2 试剂及材料

本附录中所用水应符合 GB/T 6682 中一级水的要求。

B.2.1 硝酸:GR 级。

B.2.2 盐酸:GR 级。

B.2.3 氩气:纯度 99.999%。

B.2.4 贮备以下标准溶液:

- a) 铁标准溶液,标准号为 GSB04-1726—2004,浓度为 1 000 μg/mL;
- b) 钴标准溶液,标准号为 GSB04-1722—2004,浓度为 1 000 μg/mL;
- c) 铬标准溶液,标准号为 GSB04-1723—2004,浓度为 1 000 μg/mL;
- d) 镍标准溶液,标准号为 GSB04-1740—2004,浓度为 1 000 μg/mL;
- e) 锌标准溶液,标准号为 GSB04-1761—2004,浓度为 1 000 μg/mL;
- f) 铜标准溶液,标准号为 GSB04-1725—2004,浓度为 1 000 μg/mL;
- g) 铝标准溶液,标准号为 GSB04-1713—2004,浓度为 1 000 μg/mL;
- h) 钼标准溶液,标准号为 GSB04-1737—2004,浓度为 1 000 μg/mL;
- i) 钠标准溶液,标准号为 GSB04-1738—2004,浓度为 1 000 μg/mL;
- j) 硅标准溶液,标准号为 GSB04-1752—2004,浓度为 1 000 μg/mL。

B.2.5 贮备混合标准溶液(50 mg/L)的配制:分别移取 5 mL 铁、钠、铬、铜、镍、铝、钼、钴、锌、硅标准溶液于 100 mL 容量瓶中,加入 5 mL 硝酸,定容至刻度线,摇匀,备用。保存期限为 1 个月。

B.3 仪器与设备

B.3.1 电感耦合等离子体发射光谱仪或等同性能的仪器。

B.3.2 微波消解仪或等同性能的消解装置:工作温度不小于 180 °C。

B.3.3 样品罐:与微波消解仪配套。

B.3.4 分析天平:感量为 0.000 1 g。

B.4 系列混合标准溶液的配制

分别准确吸取贮备混合标准溶液(见 B.2.5)0 mL、0.2 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、5mL 置于 6 个 100 mL 容量瓶中,各加入 5mL 硝酸,定容至刻度线,摇匀,配制成铁、钠、铬、铜、镍、铝、钼、钴、锌元素浓度分别为 0 mg/L、0.10 mg/L、0.25 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.50 mg/L 的校准空白及系列

混合标准溶液。

B.5 试样的制备

称取 0.4 g~0.5 g 试样,于清洗干净的消解罐中;加入 3 mL 硝酸,9 mL 盐酸,摇匀,拧紧样品盖,置于微波消解仪内消解(消解温度不低于 180 °C,时间不低于 15 min)。消解完后,冷却至室温,过滤,定容至 100 mL。同样方法制作一个试样空白。

B.6 测定

在选定的最佳工作条件下,待仪器稳定后,设置测定波长(可参考表 B.1),输入样品信息,将校准空白、系列标准溶液依次吸入,绘制标准曲线,然后再将试验空白及样品溶液以同样的方法直接测定。

表 B.1 元素波长选择

元素	波长/nm	元素	波长/nm
铁	238.204	铜	327.393
钴	228.616	铝	396.153
镍	231.604	钼	202.031
铬	267.716	钠	589.592
锌	213.857	硅	251.611



B.7 结果计算与数据处理

读取仪器自动显示数据,按照 GB/T 8170 的规定进行修约至小数点后两位。

B.8 试验报告

应包含以下内容:

- a) 样品名称、生产批号、测试日期、时间、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。