

ICS 29.050
Q 51

DB23

黑 龙 江 省 地 方 标 准

DB 23/T 2962—2021

天然鳞片石墨石墨化度测定方法



2021 - 08 - 13 发布

2021 - 08 - 14 实施

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 方法原理..... 1

5 仪器..... 1

6 内标物..... 2

7 试样制备..... 2

8 分析条件..... 2

9 分析步骤..... 2

10 分析结果的表述..... 2

11 精密度..... 3

前 言

本标准依据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》的规则起草。

请注意本文件的某些部分可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。本文件由黑龙江省工业和信息化厅提出。

本标准由黑龙江石墨产品标准技术委员会提出并归口。

本标准起草单位：黑龙江省牡丹江农垦碳奥石墨烯深加工有限公司、国家石墨产品质量监督检验中心（黑龙江）、哈尔滨市计量检定测试院。

本标准主要起草人：吕国良、韩玉凤、梁诺淳、陈瑞、陈庚、李雷、孟蝶、刘玉华、高成伟、刘洋、张雷、崔广宏、刘壮、吴月明、穆晶、韩慧颖、黄蕾、齐佳钰。

本标准首次发布。

天然鳞片石墨石墨化度测定方法

重要提示：使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件规定了天然鳞片石墨石墨化度（g 值）的测定方法。

本文件适用于天然鳞片石墨石墨化度的测定。测定范围： $10.0\% < g < 100.0\%$ 。

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，仅所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 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T24533 锂离子电池石墨类负极材料

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

石墨化度

石墨化度是石墨晶体结构完善程度，用 g 表示，g 数值用百分数表示（%）。

4 方法原理

本文件通过添加内标物，采用 $d_{(002)}$ 晶面间距对天然鳞片石墨样品 X 射线衍射图进行分析处理，精确检测其晶面间距 $d_{(002)}$ ，经公式计算得到石墨化度 g 值。

5 仪器

5.1 X 射线粉末衍射仪：测角仪在 $20^\circ \sim 30^\circ$ (2θ) 的准确度优于 $\pm 0.01^\circ$ (2θ)，能以 $\leq 0.1^\circ/s$ 的速度进行扫描。

5.2 标准筛：金属丝编制网试验筛（ $\Phi 200 \times 50-0.075、0.045$ ）。

5.3 干燥箱：室温 $\sim 200^\circ\text{C}$ ， $\pm 5^\circ\text{C}$ 可控。

5.4 分析天平：精度 0.1 mg。

6 内标物

采用光谱纯级单晶硅粉，用玛瑙研钵进行研磨全部通过325目（45 μm）标准筛（5.2）作为X射线衍射的内标物质。

7 试样制备

7.1 天然鳞片石墨用玛瑙研钵研成粉末，并全部通过 200 目（5.2）标准筛，作为测试样品。放入干燥箱（5.3）中在 110 °C ± 5 °C 烘干 2 h，贮存于干燥器中备用。

7.2 称取（7.1）制备好的样品和内标物硅粉（6）按照质量 1:0.6 比例称取，将称取的样品在玛瑙研钵中充分混合均匀，作为衍射试样。

7.3 试样成型按下述方法进行，将通框试样板（亦可用凹框试样板）放在平板玻璃上，把混匀后的试样粉末填入孔内，再用玻璃板刮平压实，然后去掉上面的玻璃板，来回轻轻移动并拿起试样板，制成平板试样。或将试样装入凹槽中，再用玻璃板刮平压实，然后去掉上面的玻璃板，保证衍射试样和试样板水平且表面光滑。

8 分析条件

- 8.1 X 射线采用 CuK α 辐射。
- 8.2 X 射线管工作电压 40kV，工作电流 40 mA。
- 8.3 发散狭缝为 1/6°，散射狭缝 1/6°，接收狭缝 0.1 mm。
- 8.4 衍射角 2 θ 的扫描范围为 20° ~ 30°。
- 8.5 扫描速度为 (1/4) ° /min。
- 8.6 扫描步长 0.1° /s。

9 分析步骤

- 9.1 按照 X 射线衍射仪使用说明书对 X 射线光管进行老化。
- 9.2 老化后先升电压，后升电流。电压和电流以 10 kV、10 mA 速度增加到 40kV 和 40 mA。
- 9.3 按照分析条件 8.4~8.6 编制 X 射线衍射程序。
- 9.4 将（7.3）制好的试样放到样品台上。
- 9.5 启动 X 射线衍射仪对待测试样进行测定。
- 9.6 每个试样重复衍射 3 次。
- 9.7 按照仪器软件操作步骤对衍射峰扣背景、寻峰、峰形拟合。
- 9.8 记录待测样品衍射峰 2 θ 角和内标物衍射峰 2 θ 角数值。

10 分析结果的表述

10.1 按公式（1）计算晶面间距 $d_{(002)}$ ，计算结果精确到小数点后四位。

$$d_{(002)} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \dots\dots\dots (1)$$

式中：
 $d_{(002)}$ ——石墨层间距，（nm）；
 λ ——X射线波长，单位纳米（nm）0.15406nm；
 θ ——样品 $d_{(002)}$ 对应衍射峰顶点的经修正的衍射角，单位为度（°）。

10.2 按公式（2）计算 θ ：

$$\theta = \frac{1}{2}(28.4400 - 2\theta_{Si}) + \frac{1}{2}2\theta_g \dots\dots\dots (2)$$

- 式中：
- θ ——样品 $d_{(002)}$ 对应衍射峰顶点的经修正的衍射角，单位为度（°）；
 - 28.4400 ——内标物Si理论衍射角 $2\theta_{d(002)}$ ，单位为度（°）；
 - $2\theta_{Si}$ ——内标物Si实际衍射角 $2\theta_{d(002)}$ ，单位为度（°）；
 - $2\theta_g$ ——被测样品实际衍射角 $2\theta_{d(002)}$ ，单位为度（°）。

10.3 按公式（3）计算石墨化度（g）值，数值以%表示，计算结修约到小数点后一位。

$$g = \frac{0.3440 - d_{(002)}}{0.3440 - 0.3354} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

- 式中：
- g——石墨化度，单位，%；
 - $d_{(002)}$ ——待测样品晶面间距，单位为纳米（nm）；
 - 0.3440——未完全石墨化间距离，单位为纳米（nm）；
 - 0.3354——完全石墨化晶面间距离，单位为纳米（nm）。

10.4 按公式（1）～（3）分别计算三次衍射的 g 值，取其算术平均值为最终检测结果。检测结果精确到小数点后一位。

11 精密度

11.1 重复性

重复性条件下，获得的两次独立检测结果差值不大于1.0%。

11.2 再现性

再现性条件下，获得的两次独立检测结果差值不大于1.0%。