

团 体 标 准

T/CGIA 033—XXXX

锂离子电池用石墨烯导电浆料

Graphene conductive suspension for lithium ion batteries application

（征求意见稿）

（本稿完成日期：2019-01-18）

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。

已授权专利的证明材料为专利证书复印件或扉页，已公开但尚未授权的专利申请的证明材料为专利公开通知书复印件或扉页，未公开的专利申请的证明材料为专利申请号和申请日期。

XXXX—XX—XX 发布

XXXX—XX—XX 实施

中国石墨烯产业技术创新战略联盟
中关村华清石墨烯产业技术创新联盟
发 布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1-2009 给出的规则起草。

本标准由中国石墨烯产业技术创新战略联盟和中关村华清石墨烯产业技术创新联盟联合提出并归口。

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这些专利的责任。

本标准起草单位：合肥国轩高科动力能源有限公司、中关村华清石墨烯产业技术创新联盟、多氟多化工股份有限公司、山东欧铂新材料有限公司、新奥石墨烯技术有限公司、中国科学院宁波材料技术与工程研究所、中国科学院山西煤炭化学研究所、上海市石墨烯产业技术功能型平台（上海超碳石墨烯产业技术有限公司）、宁波杉元石墨烯科技有限公司等。

本标准主要起草人：待定。

本标准是首次制定。

本标准的所有权和解释权归中国石墨烯产业技术创新战略联盟标准委员会。

引 言

石墨烯材料作为锂离子电池正极材料重要的导电介质之一，已在国内主流电池企业中初步试应用，并显现出较好的应用前景。但如何准确评测石墨烯材料的性能，进而为优化电池材料配方提供科学依据，已成为电池用户企业最为关心的问题，也是当前石墨烯材料推广应用时的瓶颈之一。

本标准将重点对石墨烯浆料质量评价的共性技术问题如石墨烯材料杂质元素、浆料稳定性、导电性评价等提出了一些创新性解决方案；同时不针对现在市场上常见的“复合”浆料进行制定，而是针对“纯石墨烯浆料”制定标准，这样一方面有利于材料企业针对不同需求能够实现“通用化、系列化”开发，既能准确测量和评价石墨烯材料，保证“基础浆料”产品的品质；另一方面，将基础浆料的“组合化”交由用户企业，满足了不同电池用户企业的个性化需求，同时又保护了用户企业的“配方”秘密。这应是导电浆料未来供给的发展方向。

该标准将由合肥国轩高科动力能源有限公司负责牵头起草，突破以往“谁生产、谁制定标准”传统惯例，建立“以用户需求为牵引，以优势技术企业为支撑”标准化思路，制定一个“真正能被用户用起来”的标准。

锂离子电池用石墨烯导电浆料

1 范围

本标准规定了锂离子电池用石墨烯导电浆料的**技术要求、检测方法以及验收规则**等内容。
本标准适用于锂离子电池导电剂用的石墨烯导电浆料的**采购和检验**。

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 606 化学试剂 水分测定通用方法 卡尔·费休法

GB/T 1725 色漆、清漆和塑料 不挥发物含量的测定

GB/T 6753.1 色漆、清漆和印刷油墨 研磨细度的测定

GB/T 22235-2008 液体黏度的测定

GB/T 24490 多壁碳纳米管纯度的测量方法

GB/T 33827 锂电池用纳米负极材料中磁性物质含量的测定方法

QB/T 2303.10 电池用浆层纸 第10部分：pH值的测定

T/CGIA 001 石墨烯材料的术语和代号

T/CGIA 002 含有石墨烯材料的产品命名指南

T/CGIA 012 石墨烯材料中金属元素含量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法（涉及专利）

T/CGIA 013 石墨烯材料中硅含量的测定 硅钼蓝分光光度法（涉及专利）

T/CGIA 016 浆料中石墨烯材料含量的测定方法（涉及专利）

注1：国家标准（除采用国际标准的）可在国家标准化管理委员会官方网站查询、浏览或下载，网址为：

<http://www.gb688.cn/bzgk/gb/index>。

注2：标准名称中含有“（涉及专利）”标识，是指该标准的技术内容涉及一项或多项专利技术。

3 术语和定义

T/CGIA 001中界定的以及下列术语和定义适用于本标准。

3.1

石墨烯导电浆料 graphene conductive suspension

以石墨烯材料为主要固体成分且作为导电介质、与某种液体组成的多相混合物。

注1：常见液相可能是水、乙醇、丙酮、N-甲基吡咯烷酮（NMP）或二甲基亚砷及其它们的混合物。

注2：如浆料中含有其他导电介质如碳纳米管、导电炭黑，应称之为复合导电浆料，不应称为石墨烯导电浆料。

3.2

固含量 solid content

石墨烯导电浆料在规定条件下烘干后剩余物占烘干前浆料质量的百分数。

注：浆料烘干后的固体成分为石墨烯材料以及可能存在的分散剂、稳定剂等。

3.3

浆料细度 hegman fineness of suspension

石墨烯导电浆料中石墨烯材料团聚体的大小。

3.4

体积电阻率 volume resistivity

石墨烯导电浆料按规定的步骤制得的膜的单位体积上的电阻大小。

4 要求

4.1 石墨烯材料的技术要求

4.1.1 基本信息报告

供方应根据T/CGIA 002的要求，向需方报告浆料中石墨烯材料的以下基本信息：

- 种类，如改性石墨烯、氧化石墨烯、还原氧化石墨烯等。
- 制备方法，如氧化还原法、液相插层剥离法、有机合成法等。

4.1.2 层数

4.1.2.1 浆料中石墨烯材料的平均层数应不大于10层。

4.1.2.2 供方应提供随机选择含有至少20片石墨烯材料的层数分布图，并附带相应的TEM图。

4.1.3 金属元素

浆料中金属元素总含量应不超过0.002%(质量分数)。如需方对特定元素另有要求时，可经供需双方协商确定。

注：金属元素通常包括Fe、Cr、Ni、Cu、Zn、Mn、Co、Mg、Pb等元素。

4.1.4 磁性物质

浆料中磁性异物(Fe、Cr、Ni、Zn、Co)总含量应不超过0.00005%(质量分数)。

4.1.5 硅含量

供方向需方报告石墨烯材料中硅元素的含量值。如需方特定要求，可由供需双方协商确定。

4.2 浆料的技术要求

4.2.1 外观

产品外观应为黑色液体浆料，有一定流动性，无明显分层现象。浆料状态均匀，无结块颗粒。

4.2.2 固含量

浆料固含量应不低于6%。

4.2.3 石墨烯材料的含量

石墨烯材料的含量应不低于5%。

4.2.4 辅助成分含量

4.2.4.1 辅助成分含量不高于1%。

4.2.4.2 辅助成分在浆料中的质量分数大于0.5%的，需提供成分类别(例如，高分子类)。

4.2.5 浆料细度

浆料细度应不大于20 μ m。

4.2.6 黏度

黏度应不大于3000 mPa.s。

4.2.7 水分含量

无水体系的水分含量应不大于0.1%(质量分数)。

4.2.8 pH 值

浆料产品的pH值一般应在5.0~9.0范围内，且批次间的pH值差应不超过0.5。

4.2.9 体积电阻率

4.2.9.1 浆料涂膜在10t压力下的体积电阻率应不大于1.0 Ω .cm。

4.2.9.2 供方应提供不同压片压力(2t, 4t, 6t, 8t, 10t, 12t, 14t, 16t等)的电阻率曲线。

4.2.10 稳定性

石墨烯导电浆料6个月内，浆料上中下层的固含量和团聚变化应符合5.2.10的要求。

5 试验方法

5.1 石墨烯材料

5.1.1 层数

在TEM视野下随机选取石墨烯材料片层，对石墨烯材料片层的层边缘进行高分辨率成像，根据晶格条纹的数量确定石墨烯材料的层数。

5.1.2 金属元素

金属元素含量按照T/CGIA 012规定的方法进行测定。

5.1.3 磁性物质

磁性物质含量按照GB/T 33827规定的方法进行测定。

5.1.4 硅含量

硅元素含量按照T/CGIA 013规定的方法进行测定。

5.2 石墨烯导电浆料

5.2.1 外观

目视检查。

5.2.2 固含量

按GB/T 1725规定的方法进行测定并计算结果。

5.2.3 石墨烯含量

5.2.3.1 按 5.2.2 的步骤制定一份浆料烘干后的样品。

5.2.3.2 按 T/CGIA 016 规定的方法进行测定，并计算石墨烯的含量。

5.2.4 辅助成分含量

辅助成分含量为按5.2.2与5.2.3所测结果之差。

5.2.5 浆料细度

按GB/T 6753.1规定的方法进行测定。

5.2.6 黏度

按GB/T 22235-2008中旋转黏度计法的要求进行测定。

5.2.7 水分含量

按GB/T 606规定的方法进行测定。

5.2.8 pH 值

按QB/T 2303.10规定的方法进行测定。

5.2.9 体积电阻率

体积电阻率测试方法见附录A。

5.2.10 稳定性

5.2.10.1 未开封石墨烯导电浆料静置 6 个月后，分别取上、中、下三层浆料，质量为 $2\text{ g}\pm 0.1\text{ g}$ 。

5.2.10.2 按照 5.2.2 测试，固含量不超过 1%。

5.2.10.3 按照 5.2.5 分别测量三层浆料的细度，三组浆料的细度之间偏差不能超过 5%。

5.2.10.4 按照 5.2.6 分别测量三层浆料，三组浆料的之间偏差不能超过 5%。

6 验收规则

6.1 组批

6.1.1 产品应按批检测验收。

6.1.2 检验批由同一批石墨烯材料、同一交货日期、同一用途的浆料组成。每批重量不超过 10t。

6.2 取样数量

每批至少3个样。

6.3 检验项目

6.3.1 检验分类

本标准规定的产品检验分为逐批检验和型式检验。

6.3.2 逐批检验

每批产品的外观、固含量、磁性异物含量、金属元素含量和无水体系的含水量进行逐批检验。

6.3.3 型式检验

型式检验在有下列情况之一时，对本标准中规定的技术要求进行型式检验。

- a) 第一次正式交货时；
- b) 原材料的批号、型号、供货厂家等有变更时；
- c) 生产工艺流程有变化时；
- d) 正常生产 3 个月时；
- e) 生产设备停产 3 个月以上，又开始第一次生产时；
- f) 客户用途作特殊要求时。

6.3.4 检验项目

逐批检验及型式检验项目见表1。

表1 检验项目

检验项目	要求	试验方法	逐批检验	型式检验
层数	4.1.3	5.1.1		√
金属元素	4.1.4	5.1.2	√	
磁性物质	4.1.5	5.1.3	√	
硅含量	4.1.6	5.1.4	√	
外观	4.2.1	5.2.1	√	
固含量	4.2.2	5.2.2	√	
石墨烯含量	4.2.3	5.2.3		√
辅助成分含量	4.2.4	5.2.4		√
浆料细度	4.2.5	5.2.5	√	
黏度	4.2.6	5.2.6	√	
水分含量	4.2.7	5.2.7	√	
pH 值	4.2.8	5.2.8	√	
体积电阻率	4.2.9	5.2.9		√
稳定性	4.2.10	5.2.10		√

6.4 检查和验收

6.4.1 产品应由供方质量监督部门进行检验，保证产品质量符合本标准或订货合同的规定，并填写质量证明书。

6.4.2 浆料产品的外观检验不合格时，判该批产品质量不合格。

6.4.3 浆料产品的组成（固含量、石墨烯含量、辅助成分含量）、细度、体积电阻率等的检验中有一项不合格，判该批产品不合格。

6.4.4 需方应对收到的产品按本标准进行检验，如检验结果与本标准或订货合同的规定不符时，应在收到产品之日起 15 日内向供方提出，由供需双方协商解决。如需仲裁，仲裁在需方处进行，并由供需双方共同参与。

7 标志、包装、运输、贮存

7.1 包装和标志

7.1.1 经检验合格的产品一般按 20 L~50 L 为一包装单位，包装严密，包装桶外壁应贴有出库标签，其上标明：

- a) 供货号(供应该批货物的供货清单号码)；
- b) 本公司的商标及名称；
- c) 品名规格；
- d) 生产日期；
- e) 公司联系方式、地址。

7.1.2 如客户有特定要求，可进行相应的包装和标志设计。

7.1.3 供货时，每批产品应附有《锂离子电池石墨烯导电浆料检测报告》，内容包括该批产品的相关技术参数。

7.1.4 每批产品附有《发货单》，内容包括但不限于下列事项：

- a) 客户名称及地址；
- b) 客户订单号；
- c) 产品编码；
- d) 产品名称；
- e) 产品批号；
- f) 包装规格；
- g) 发货数量及总重量；
- h) 其他。

7.2 运输和贮存

7.2.1 产品适合在室温条件下温度下储存，仓库应保持通风、干燥。产品自生产之日起，在所要求的包装、储存条件下，保质期不超过 6 个月。

7.2.2 产品堆放应整齐、清洁，注册商标、生产批号等标志应清晰辨认，严禁重压。

7.2.3 避免与可使产品变质或使包装袋损坏的物品混存、混运。

7.2.4 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。

8 订货单内容

订货单内容应包括但不仅限于下列事项：

- a) 产品名称；
- b) 规格型号或相关技术要求；
- c) 数量；
- d) 价格；
- e) 交货日期；
- f) 其他相关信息。

CGIA Standard Draft

附 录 A
(规范性附录)
体积电阻率测试方法

A.1 仪器和材料

四探针电阻率仪、鼓风干燥箱、压片机、玻璃板、标准刮刀涂布器、耐高温聚酯薄膜(PET膜)及其他辅助工具。

A.2 样品制备

- A.2.1 将待测浆料样品用自封袋密封，然后用玻璃棒搅拌5min，使浆料处于均匀状态。
- A.2.2 在干净的玻璃板上滴上乙醇，将PET膜平放在玻璃板上，用橡胶或无尘纸擦拭PET膜，使其与玻璃板紧密贴合，取适量浆料样品放于PET膜上，用标准刮刀涂布器（缝隙200 μm）将浆料刮平。
- A.2.3 放入鼓风干燥箱内80℃~120℃烘干1h~2h，至恒重。
- A.2.4 将烘干后样品膜裁成直径15mm的圆片，制作2片以上，放置在压片机内，分别以5t、10t和15t压力下保压3min~5min。
- A.2.5 用螺旋千分尺测量压实后样品膜上的敷料厚度，测试3个不同位置，取平均值。
- A.2.6 使用四探针电阻率仪测定试样片的体积电阻率，选择合适量程，将敷料厚度、圆片直径（15mm）等数据输入到测试仪参数设置中，其他参数由测试仪自动选取。

A.3 结果计算

- A.3.1 对同一个样品，测试2个样片，其中每个样片均需测3个不同位置的体积电阻率的数据，如果每组测试数据之间差不超过10%，则测试数据有效。
- A.3.2 用四探针电阻率仪自带软件处理数据，给出结果；或直接取其算术平均值。
- A.3.3 如果每组测试数据之间偏差超过10%，则测试数据无效，需重新测试，必要时可重新制样测试。
-