

DB32

江 苏 省 地 方 标 准

DB32/T XXXXX—2023

改性纤维中石墨烯材料的定性检验方法 综合实验法

Qualitative identification for graphene in modified fibers: integrated method

(征求意见稿)

2023-XX-XX 发布

2023-XX-XX 实施

江苏省市场监督管理局 发布

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。

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专利的责任。

本文件由江苏省石墨烯检测标准化技术委员会提出并归口。

本文件起草单位：江苏省特种设备安全监督检验研究院（国家石墨烯产品质量检验检测中心（江苏））、杭州高烯科技有限公司、浙江大学……

本文件主要起草人：XXX。

纤维中石墨烯材料定性鉴别方法

1 范围

本文件描述了纤维中石墨烯材料的定性鉴别方法，包含拉曼光谱、微观形貌表征和X射线衍射三个步骤。

本文件适用于聚酰胺6纤维、聚酯（PET）纤维或再生纤维素纤维。。

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 2910.6-2009/ISO 1833-6:2007 纺织品 定量化学分析 第六部分：粘胶纤维、某些铜氨纤维、莫代尔纤维或莱赛尔纤维与棉的混合物（甲酸/氯化锌法）

GB/T 30544.13 纳米材料 术语 第13部分：石墨烯及相关二维材料

GB/T 30904 无机化工产品 晶型结构分析 X射线衍射法

GB/T 32871 单壁碳纳米管表征拉曼光谱法

GB/T 33714 纳米技术 纳米颗粒尺寸测量 原子力显微术

GB/T 38114-2019 纳米技术 石墨烯材料表面含氧官能团的定量分析 化学滴定法

3 术语和定义

GB/T 30544.13中界定的术语和定义适用于本文件。

3.1

石墨烯材料 graphene material, GM

由石墨烯单独或紧密堆垛而成、层数不超过10层的二维材料及其衍生物。

注1：石墨烯材料包括单层石墨烯、双层石墨烯、多层石墨烯。

注2：通常改性方式包括氧化、氢化、氟化、磺化和异质掺杂等。

注3：石墨烯材料的存在形态有：薄膜、粉体、浆料和三维构造体。

注4：层数超过10层的一般称之为石墨。

4 方法概要

4.1 鉴别原理

通过溶解、离心分离方式去除聚合物干扰并富集目标样品，利用拉曼光谱、原子力显微镜（AFM）和X射线衍射（XRD）中石墨烯材料的特征信号，来判断纤维中是否存在石墨烯材料。

4.2 判定原则

在测试结果上,应同时满足:1.拉曼光谱中存在明显G峰;2.微观形貌(AFM)具有显著二维特征;3.在XRD谱图中 $26^{\circ}\sim 27^{\circ}$ 无明显结晶峰或结晶峰半峰宽大于 2.3° ,才可以判定为“该纤维中含有石墨烯材料”。

4.3 鉴别流程

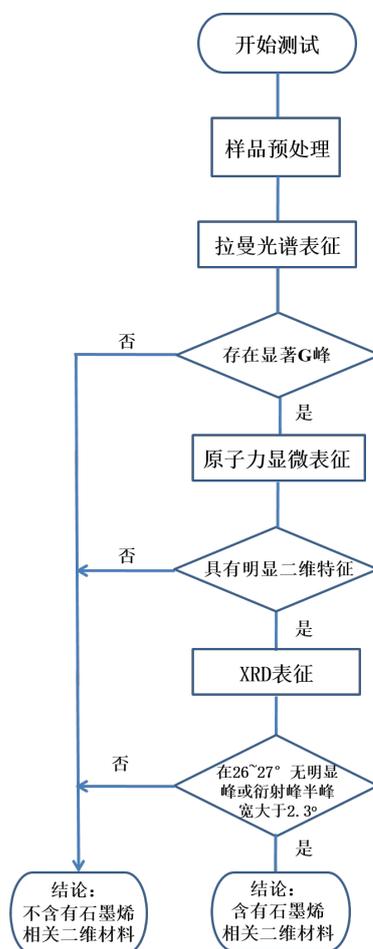


图1 纤维中石墨烯材料定性鉴别流程图

在测试结果上,应同时满足:1.拉曼光谱中存在明显G峰;2.微观形貌(AFM)具有显著二维特征;3.在XRD谱图中 $26^{\circ}\sim 27^{\circ}$ 无明显结晶峰或结晶峰半峰宽大于 2.3° ,才可以判定为“该纤维中含有石墨烯材料”。

5 试剂与材料

5.1 苯酚 (AR) CAS:108-95-2;

5.2 四氯乙烷 (AR) CAS:79-34-5;

5.3 甲酸 (64%~85%) CAS:64-19-6 或三氟乙醇 (88%) CAS:75-89-8;

- 5.4 稀氨水：取 20 mL 浓氨水（0.880 g/mL），稀释至 1 L。
- 5.5 氯化锌（AR）CAS：7646-85-7；
- 5.6 聚四氟乙烯膜或聚偏氟乙烯膜（孔径尺寸不大于 220 nm）；
- 5.7 云母片：尺寸 1 cm×1 cm；
- 5.8 去离子水；
- 5.9 硅片：在 25^o~30^o 内无明显衍射峰。

6 仪器

- 6.1 离心机：可容纳 50 mL 以上体积离心管，最大转速 \geq 15000 r/min；
- 6.2 真空烘箱：最高加热温度 \geq 150 °C；
- 6.3 振荡器：最低加热温度 \geq 70 °C；
- 6.4 抽滤装置；
- 6.5 拉曼光谱仪：满足 GB/T 32871 要求；
- 6.6 原子力显微镜：满足 GB/T 33714 要求；
- 6.7 X 射线衍射仪：满足 GB/T 30904 要求；

7 定性鉴别方法

7.1 样品预处理

7.1.1 称取 3g~5g 纤维样品置于 50 mL 离心管中，加入 30mL~40mL 溶剂。聚合物基体为聚酰胺 6 的，溶剂一般选用 64%~85%甲酸（或 88%三氟乙醇）；聚合物基体为聚酯（PET）的，溶剂一般选用苯酚/四氯化碳混合溶液（质量比 1:1）；聚合物基体为再生纤维素纤维的，溶剂一般选用甲酸/氯化锌混合水溶液（质量比 20: 68: 2）。

7.1.2 将离心管置于 60 °C~70 °C 振荡器中震荡 2 h~4 h，确保离心管内的纤维完全溶解；

7.1.3 将离心管放入离心机，以 14500 rpm 速度离心 30 min~60 min，离心时间以底部能获取足量样本为准，倒掉上清液，重新加入等量溶剂重新震荡分散，在相同条件下离心，重复 3 次；

7.1.4 离心结束后，去除聚酰胺 6 或聚酯（PET）改性纤维处理液的上层上清液，加入 2 mL~5 mL 溶剂，振荡均匀，形成均匀的石墨烯分散液，待用；去除再生纤维素纤维处理液的上层上清液，加入等量稀氨水，在相同条件下离心一次，去除上层上清液，加入 2 mL~5 mL 稀氨水，振荡均匀，形成均匀的石墨烯分散液，待用。

7.2 拉曼光谱表征

7.2.1 取 7.1 所得样品分散液，使用抽滤装置进行抽滤分离，抽滤膜选用聚四氟乙烯或聚偏氟乙烯滤膜；将抽滤出来的膜放置于 70°C 真空烘箱中干燥 1h~3h；也可以通过在硅片上进行多次沉积干燥来制备样品。

7.2.2 将样品置于拉曼光谱仪中进行测试，参考 GB/T 40069-2021 或 ISO/TS 21356-1-2021(en)，具体步骤如下：

- a. 设置激光器波长等参数：拉曼光谱的激光器波长选择自 488nm~532nm，强度选择 1.0%~5.0%（不超过 10mW），在 1000cm⁻¹~3200cm⁻¹ 范围内进行扫描；
- b. 按照 GB/T 32871 对拉曼光谱仪进行拉曼频移和强度校准；
- c. 测定空白基底三个不同位置，消除背景影响；
- d. 对样品进行试测，确定最佳激光强度；
- e. 选取样品 3 个~10 个不同位置进行测试，记录曲线，附录 A 给出了典型样品的测试曲线。

7.2.3 结果计算：

根据所选样品拉曼光谱曲线结果，计算符合要求的材料占比M：

$$M=t_1/t_0 \dots \dots \dots (1)$$

式中：

M——拉曼光谱图中有明显G峰的样品占比；

t₁——拉曼光谱图中有明显G峰的样品数量；

t₀——总样品数量。

当M≥60%时，则可以进行原子力显微镜表征，否则直接判定为“该纤维不含石墨烯材料”。

7.3 原子力显微表征

7.3.1 用一次性胶布将云母片表层剥除，重复 3 次，最后得到干净、平整的云母片。

7.3.2 取一滴 7.1 所得样品分散液滴在云母片上，自然干燥；或用旋涂机将其旋涂均匀。随后将云母片置于 70 °C真空干燥箱中真空干燥 1h~3h。

7.3.3 参考 GB/T 33714 或 ISO/TS 21356-1-2021(en)，在原子力显微镜下对云母片表面样品进行分析，得到样品的纵向和横向尺寸信息，一张图片内的样品数量在 2 片~10 片最佳。

7.3.4 结果计算：

原子力显微测试结果进行观察，并计算二维材料占比N：

$$N=m_1/m_0 \dots \dots \dots (2)$$

式中：

N——样品中二维材料的占比；

m₁——横向尺寸/纵向尺寸>10的样品数量；

m₀——观测的总样品数量（m₀≥5）。

当N≥60%时，则可进行XRD表征，否则直接判定为“该纤维不含石墨烯材料”。附录B给出了典型样品的测试结果。

7.4 XRD 表征

7.4.1 取 7.1 所得样品分散液，在 80°C~90°C的环境下逐滴滴在干净的硅片上，待溶剂完全挥发后继续滴加分散液直至基底表面均匀覆盖黑色样品，随后置于 70°C真空烘箱中干燥 1h~3h。

7.4.2 将样品置于 X 射线衍射分析仪中进行测试，在 25°~30°范围扫描，扫描速度 2deg/min，得到 XRD 曲线，具体操作参考 GB/T 30904 要求。

7.4.3 结果计算：

计算信噪比 D：

$$D=S/N \dots \dots \dots (3)$$

式中：

- D——信噪比；
S——疑似信号峰高；
N——最大噪音峰高。

当 $D \geq 3$ 时计算衍射峰半峰宽，否则直接认定为“无明显衍射峰”。X 射线衍射曲线满足“在 $26^\circ \sim 27^\circ$ 无明显峰或衍射峰半峰宽大于 2.3° ”，判定为“推测该纤维含石墨烯材料”，否则判定为“推测该纤维不含石墨烯材料”。附录 C 给出了典型样品的测试结果。

8 试验报告

试验报告应包括下列内容：

- a) 依据标准；
- b) 试验样品的详细描述；
- c) 试验结果；
- d) 判定结论；
- e) 测试仪器的类型、品牌、型号；
- f) 试验中出现的异常情况；
- g) 与规定程序的偏离；
- h) 试验人员、日期。



附录 A

(资料性附录)

纤维中石墨烯材料的拉曼光谱分析

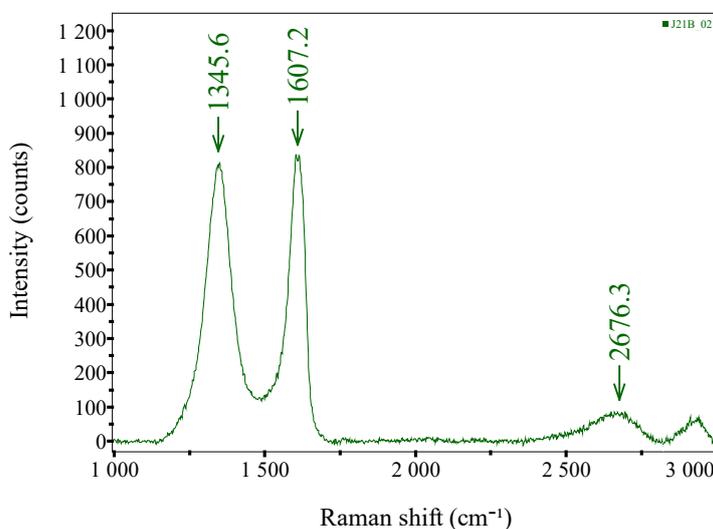
A.1 原理

拉曼光谱是一种反映分子共价键振动信息的表征手段，尤其对对称振动敏感。碳纳米材料是由对称的碳-碳共价键构成，这种材料的结构即使发生微小的变化，也很容易用拉曼光谱检测到。因此拉曼光谱是一种表征碳材料的强大工具。测定中添加材料的拉曼光谱，可以根据相关特征峰定性判断是否有碳材料存在。

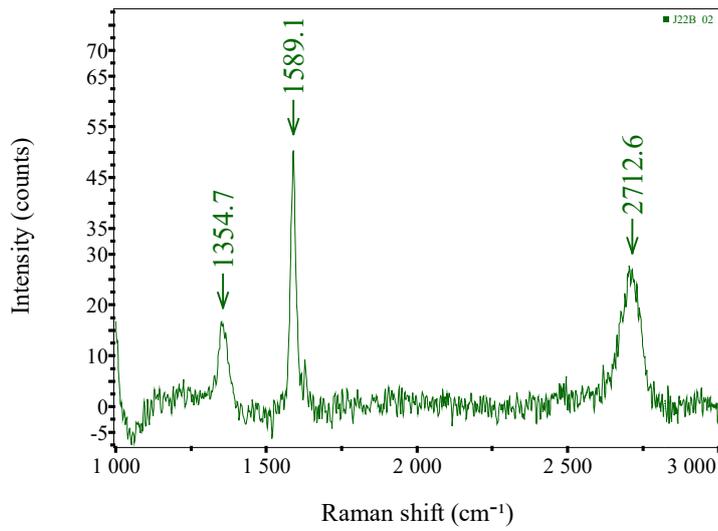
无缺陷石墨烯的拉曼光谱中有两个主峰，G峰在 1580cm^{-1} 附近，反映 sp^2 杂化碳的声子对称振动；2D峰在 2700cm^{-1} 附近，为双声子共振拉曼峰，可对石墨烯层数有直观反映，随着层数的增加，2D峰会往右移动，峰的半峰宽也会增加。除此之外，当缺陷存在时，石墨烯的拉曼光谱中还存在D峰，与 sp^3 杂化碳有关。

在本文件中，首先利用拉曼光谱判断纤维中是否存在碳材料，即当G峰存在时，基本可认为是含有 sp^2 共轭结构的碳材料。

A.2 典型样品分析的结果



A.1. 聚酰胺 6 纤维中提取的石墨烯材料的典型拉曼光谱图



A. 2. 涤纶纤维中提取的石墨烯材料的典型拉曼光谱图

图A.1和A.2是两种纤维中提取的石墨烯材料的典型拉曼光谱图，均呈现明显的G峰，证明为主体为碳材料。

附录 B

(资料性附录)

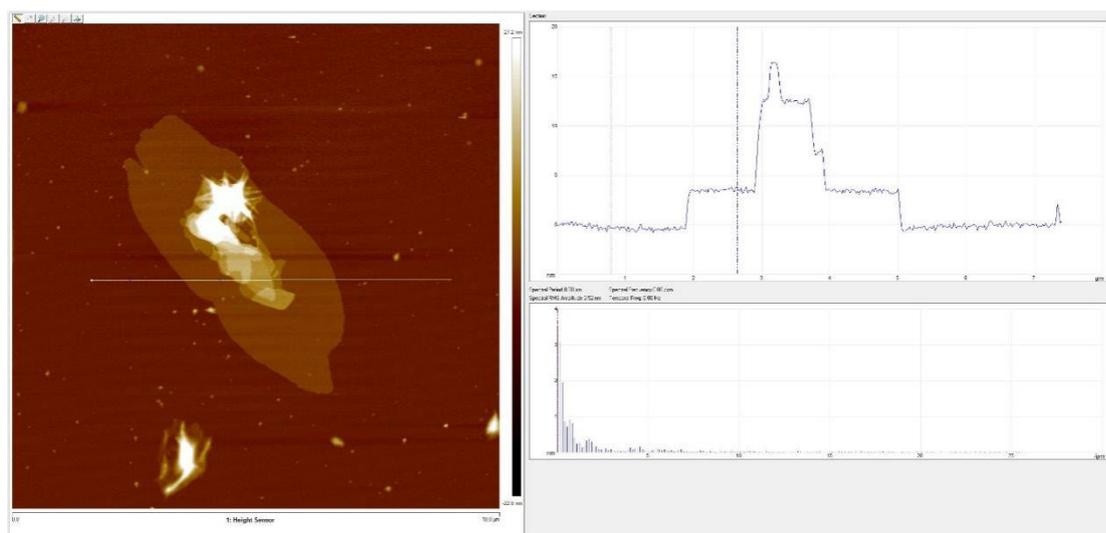
纤维中石墨烯的形貌分析

B.1 原理

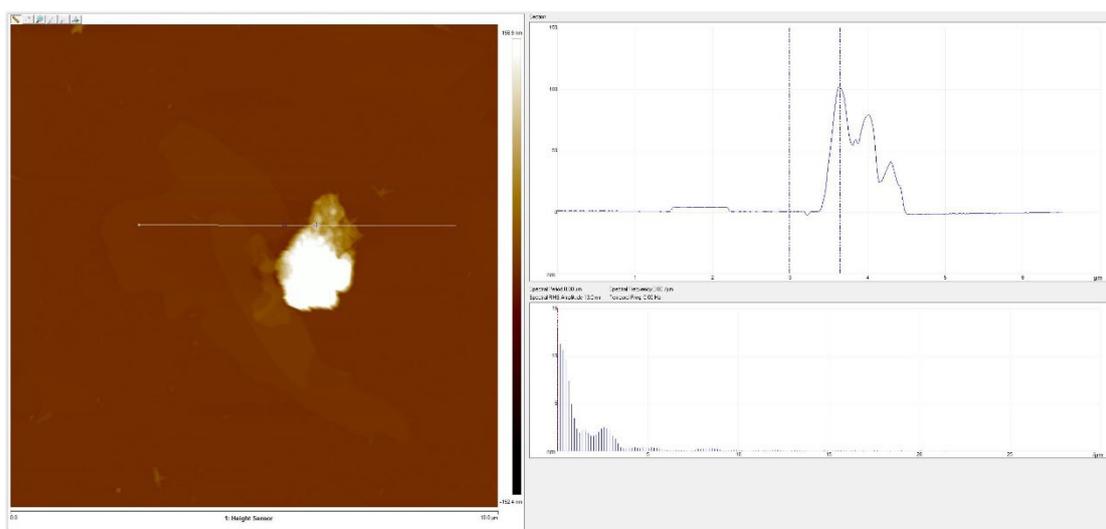
直接对纤维中存在的石墨烯形貌进行原位观察难度很高,这是因为一方面石墨烯在纤维中的形貌多变,可能是伸展的也可能是蜷缩或叠合的;另一方面石墨烯厚度很小(纳米级),且添加量很低,样品难捕捉。所以必须将石墨烯与聚合物分离单独表征。

B.2 典型样品的形貌观察结果

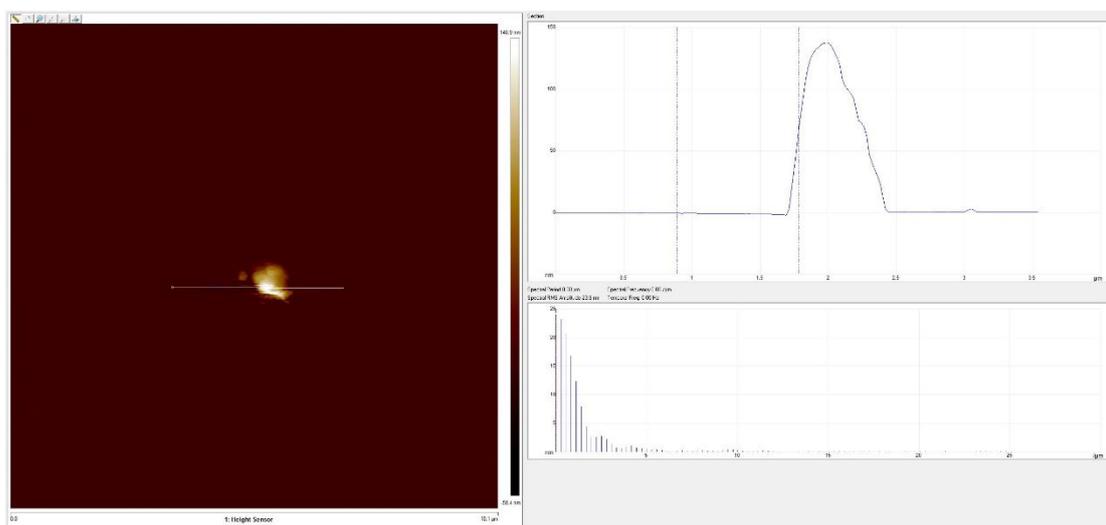
本文件选用纤维基体的良溶剂,对纤维进行溶解离心分离,充分去除聚合物后将石墨烯沉积在基底上,通过原子力显微镜(AFM)来观测样品。通过定量测定样品的厚度和高度信息,从而可以判断是否为二维材料。



B.1. 典型样品 a 的原子力显微镜图



B. 2. 典型样品 b 的原子力显微镜图



B. 3. 典型样品 c 的原子力显微镜图

根据ISO/TS 80004-2:2015(en)中“nanoparticle”和“nanoplate”的定义：横向尺寸为纵向尺寸的3倍以上为纳米片，否则为纳米颗粒。本文件进一步限定：当材料的横向尺寸为纵向尺寸的10倍及以上为二维材料。其中横向尺寸可通过扫描电子显微镜或原子力显微镜统计得到，纵向尺寸可通过原子力显微镜测定并计算平均值。

图B. 1为典型样品a的AFM图，图像特点在于多层堆叠，计算时可以采用“最大层”的思路进行，即采用最大层的横向尺寸与纵向尺寸相除。图B. 1中最大层横向宽度尺寸在3微米，纵向高度为4 nm，纵横比大于10，可以认定为二维材料。图B. 2为典型样品b的AFM图，特点在于表面粗糙，二维特征不显著，经计算，其最大横向尺寸大于1000 nm，最大纵向尺寸为100 nm左右，但整体小于100 nm，因此纵横比大于10，可以认定为二维材料。图B. 3为典型样品c的AFM图，特点在于AFM轮廓上看没有明显二维特征，经计算其横向尺寸为700 nm左右，最大纵向尺寸为130 nm~140 nm，纵横比小于10，因此结合图像和AFM轮廓可以认定其没有显著二维特征。

附录 C

(资料性附录)

纤维中石墨烯的X射线衍射分析

C.1 原理

X射线衍射分析 (XRD) 是利用X射线在晶体物质中的衍射效应进行物质结构分析的技术, 特别适合于表征石墨烯材料的层间距、还原程度和堆叠状态。根据布拉格公式:

$$2d\sin\theta = n\lambda \dots\dots\dots (4)$$

式中:

d——层间距, 单位为纳米 (nm);

θ ——衍射角, 单位为弧度 (rad);

n——为反射级数;

λ ——X射线波长, 单位为纳米 (nm)。

根据石墨的理论层间距 (0.335 nm), 结合布拉格公式可以计算出石墨烯材料的 (002) 堆叠峰位置应在 $26^\circ \sim 27^\circ$ 。

进一步地, 根据谢乐公式可以得到晶粒尺寸:

$$L_c = 0.89 \lambda / B \cos\theta \dots\dots\dots (5)$$

式中:

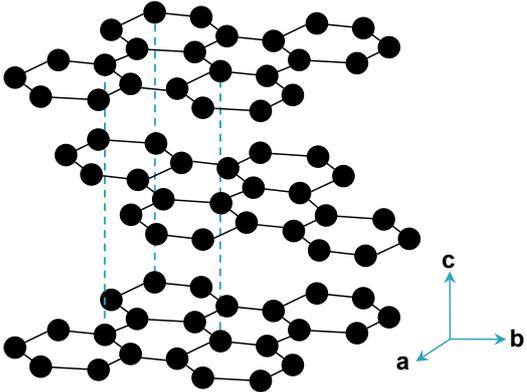
L_c ——晶粒尺寸, 单位为纳米 (nm);

λ ——X射线波长, 单位为纳米 (nm);

B——(002) 衍射峰半峰宽, 单位为弧度 (rad);

θ ——衍射角, 单位为弧度 (rad)。

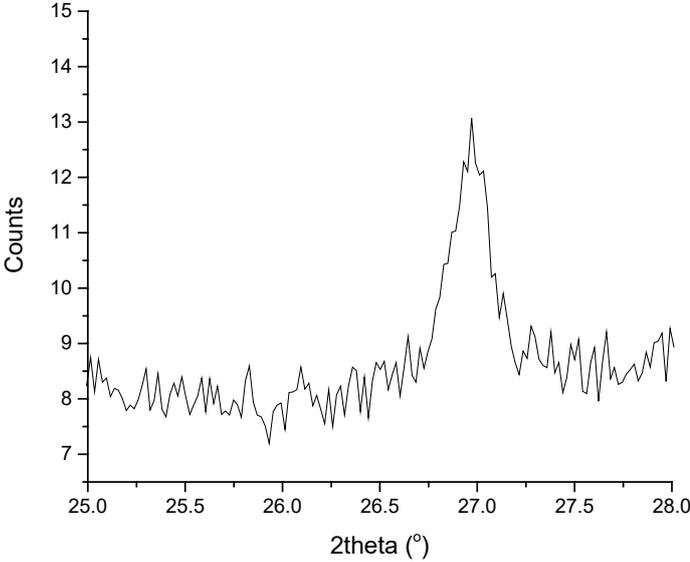
通过谢乐公式即可计算出c轴方向有序堆叠长度 L_c , 如图B.1所示。



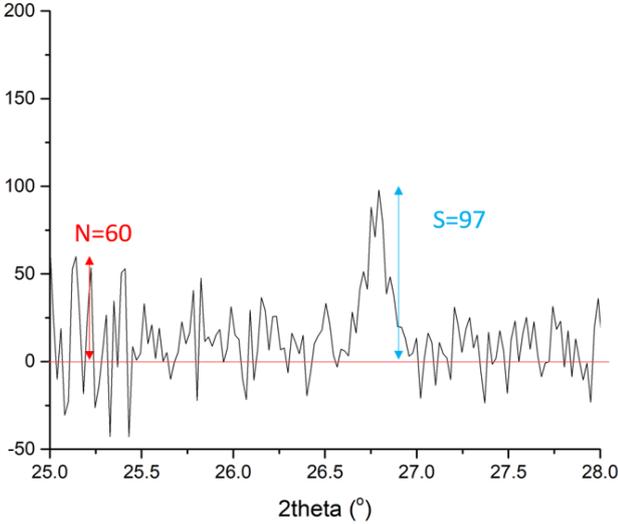
B.4. 图 C.1 石墨烯的晶胞示意图

根据GB/T 40069-2021定义, 石墨烯材料中石墨烯的层数不超过10层, 即 L_c 不大于3.35 nm, 因此可以通过谢乐公式算出 (002) 衍射峰半峰宽应大于 2.3° , 在xrd曲线 $25^\circ \sim 30^\circ$ 范围内表现为宽峰或无峰。

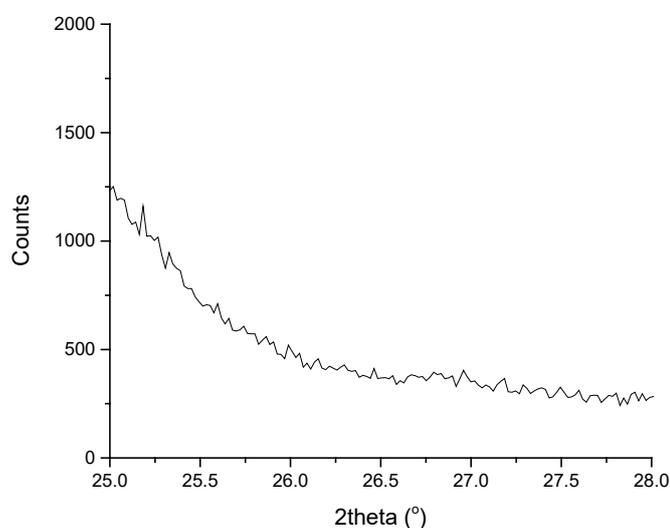
C.2 典型样品的分析结果



B. 5. 图 C. 2 典型样品 A 的 XRD 图谱



B. 6. 图 C. 3 典型样品 B 的 XRD 图谱



B. 7. 图 C. 4 典型样品 C 的 XRD 图谱

图C. 2~C. 4为三款纤维处理后的典型XRD图谱，可以发现，C. 2为显著的尖峰，半峰宽为 0.156° ，不符合“在 26° 附近无明显峰或衍射峰半峰宽大于 2.3° ”。C. 3中虽然有个小衍射峰，但是计算信噪比后发现其信号与噪音比值仅为2.4，低于要求值3，C. 4中没有明显衍射峰，因此均符合“在 26° 附近无明显峰或衍射峰半峰宽大于 2.3° ”。