**石墨烯粉体材料鉴别计量技术规范**

**(征求意见稿)**

**编制说明**

**编制组**

**2022.10**

**石墨烯粉体材料技术规范（征求意见稿）**

**编制说明**

**一、任务来源及编制过程**

石墨烯是由单层碳原子构成的蜂窝状二维晶体材料。石墨烯独特的结构赋予了其良好的电学、热学、力学、光学等特性，如超高的载流子迁移率、超高的机械强度、良好的柔性、超高的热导率、高透光性、以及良好的化学稳定性等。这些优异的性质使得石墨烯在电子信息、储能、热管理、生物医学、节能环保、以及航空航天和国防军工等诸多领域具有广阔的应用前景。

我国是全球较早开展石墨烯研究的国家之一，通过政府的积极推动与民间资本的大力投入，初步形成了从技术研发到规模量产直至下游应用的产业链雏形。近十年来，中国石墨烯产业发展极为迅速，石墨烯材料规模化生产能力提升尤为显著。2013年以来，石墨烯粉体材料生产能力不断提升，产能从2013年201吨，到2015年502吨，再到2017年的1400吨，一步一个台阶，目前已超过5000吨/年。随着手机散热膜市场的开拓，石墨烯粉体材料的产能还将迅速增加。

我国产业界对石墨烯的界定不是十分明确，通常将十层以下的少层石墨片统称为石墨烯，包括“单层石墨烯”、“双层石墨烯”、“少层石墨烯”、“多层石墨烯”等。由于缺乏统一的认识和检测标准，很多企业打着石墨烯的旗号从事其他产品的开发和市场推广，如有些地区和企业将石墨矿、石墨粉和相关产品也纳入石墨烯产业范畴，导致行业鱼目混珠现象十分突出，也导致了公众对石墨烯产业的概念混淆，甚至形成了一些负面认识，非常不利于产业的健康发展。

本规范中提出了石墨烯粉体材料的技术要求，涉及石墨烯材料拉曼光谱、X射线衍射、原子力显微镜和透射电镜的测试方法及其对测试结果的分析处理和石墨烯判定的指标及其临界条件。该技术规范的制定，对石墨烯研发及其应用行业的健康、快速和规范发展具非常重要的现实意义。

中国计量科学研究院于2020年提出制定石墨烯粉体材料鉴别计量技术规范的建议，经全国新材料与纳米计量技术委员会审议上报市场监督管理总局，2021年得到批复并下达了制订任务，要求于2022年四季度完成报批。

中国计量科学研究院于2021年5月成立规程编制组，2021年10月形成草案稿。之后，编制组分别与国内外厂家、计量机构人员沟通对规范草稿进行了完善，并与2022年10月形成征求意见稿。

**二、编制单位的已有工作基础**

中国计量科学研究院长期开展石墨烯等碳基纳米材料、微纳薄膜材料等硅基材料的新材料计量技术研究。对石墨烯材料，中国计量科学研究院建立了石墨烯粉体材料晶体结构、层数、拉曼频移等参数测量设备校准用的标准物质，并发布了石墨烯粉体测量方法系列团体标准。技术成果包括计量标准3套、有证标准物质10余种、国际标准1项、国家标准2项、团体标准6项、国际比对3项等。依据石墨烯系列5项团体标准，对山东、北京、黑龙江等省市石墨烯粉体材料生产企业开展了测试服务，其中第三方认证机构IGCC（International Graphene Products Certification Center，国际石墨烯产品认证中心）依据测量方法标准体系和相关认证技术文件，为山东利特纳米技术有限公司颁发了全球首张“石墨烯材料”产品认证证书，实现了NQI各要素集成，并在石墨烯产业中实现全链条应用，是国内首次将NQI全链条服务于石墨烯产业，有助于推动石墨烯行业规范健康发展。

在本规范中，使用拉曼频移标准物质、透射电镜放大倍率标准物质等标准物质，可对拉曼光谱仪、透射电镜进行校准，所采用的校准技术可靠、量值溯源技术可靠。被校准的设备用来测试石墨烯粉体材料，测量结果准确可靠。各省市计量机构、第三方检测机构、科研院校和企事业单位可通过标准物质购置、仪器送检等方法建立相应的测量能力，开展石墨烯粉体材料的研判。

**三、国内外石墨烯粉体材料的技术现状**

目前，全球已有80多个国家投入石墨烯的研发、生产。美国、欧盟、日本、韩国等相继发布或资助了一系列相关研究计划和项目。美国的诸多企业不但生产制造高质量石墨烯，还在石墨烯应用研发重点主要在电子器件、CMOS晶体管、存储器件、生物传感器件以及复合材料，包括石墨烯生物传感器的石墨烯负极材料、IBM的石墨烯纳米芯片、石墨烯3D打印材料等。欧洲成功将石墨烯生产商业化，并生产包括纺织品，树脂和涂料中的增强剂等复合材料、以及运动产品和装备，以增加强度和提升其他性能。韩国和日本企业主要通过CVD法大批量制备石墨烯薄膜领域，产品主要应用于OLED显示屏、电池。据估计，2020年全球石墨烯市场规模可以达到3.85亿美元。

我国是全球石墨烯研发和产业化最为活跃的国家之一。据估计，2018年我国石墨烯产业市场规模已经达到100亿元，较2015年的6亿元实现年均增长超过100%,2019年预计将继续延续增长态势，市场规模可能达到120亿元。初步形成了以新能源、涂料、大健康、节能环保、化工新材料、电子信息为主的六大产业化应用领域，其中在新能源领域的市场规模占比超过60%。预计2020年，随着石墨烯技术的不断突破和下游应用的不断成熟，将进一步促进和推动着石墨烯的应用发展及市场规模扩大，尤其在较为成熟的新能源、散热材料等领域。据预测，石墨烯散热材料在电子产品中的市场规模将会以30～40%的年复增长率迅速增长，到2020年市场规模将达到23.8亿元，未来受益于5G智能终端持续升级的驱动，散热材料市场有望保持高涨。

虽然近年来石墨烯产业有了一定的发展，但是与之配套的相关标准、设备制造、测量方法建立、测量设备溯源、产业生产工艺参数布控等国家质量基础设施建设刚刚起步，不能为石墨烯产业发展提供基础技术支撑。2018年，[Alan P. Kauling](https://onlinelibrary.wiley.com/action/doSearch?ContribAuthorStored=Kauling%2C+Alan+P)等在Advanced Materials发表了一篇关于石墨烯材料真伪的文章“the worldwide graphene flake productions”，分别对来自60余家的石墨烯材料参数指标进行测量分析，得出结论大部分产品不是石墨烯产品。因此，需要建立石墨烯粉体材料的技术规范，以提供科学界和市场上下游用户都能接受的贸易规则。

**四、制定规范主要的参考资料和依据**

制定本规范的主要参考资料主要有：

T/CSTM 00166.1-2020 《石墨烯材料表征 第1部分拉曼光谱法》

T/CSTM 00166.2-2020 《石墨烯材料表征 第2部分 X射线衍射法》

T/CSTM 00166.3-2020 《石墨烯材料表征 第3部分 透射电镜法》

T/CSTM 00003-2019 《二维材料厚度测量 原子力显微镜法》

进行不确定度评定的主要技术依据有：

JJF1059.1-2012 测量不确定度评定与表示

本规范中，石墨烯、氧化石墨烯、还原氧化石墨烯等术语主要来源于GB/T 30544.13-2018 《纳米科技 术语 第13部分：石墨烯及相关二维材料》的相关内容。

**五、规范的主要内容**

为了确保石墨烯粉体材料测量结果的准确、可靠、有效，石墨烯粉体材料的技术要求满足科学界和市场上下游用户的需求，规范起草小组对石墨烯粉体材料的主要技术指标进行梳理，确定采用拉曼光谱、X射线衍射、原子力显微镜和透射电镜的测试方法及其对测试结果的分析处理，并提出了石墨烯判定的指标及其临界条件。主要技术内容包括：拉曼光谱、X射线衍射2*θ*角、厚度、高分辨图像。

5.1 拉曼光谱

拉曼光谱是表征石墨烯的最常用的、非破坏性的和快速的实验技术手段之一。入射激光作用下，石墨烯价带上的电子跃迁到导带上，电子与声子相互作用发生散射，从而可以产生不同的拉曼特征峰。石墨烯的拉曼光谱特征峰主要有D峰、G峰和2D峰（G’峰）。D峰一般出现在1350 cm-1附近，是由芳香环中sp2碳原子的对称伸缩振动径向呼吸模式引起的，且通常需要缺陷的存在才能激活。G峰主要出现在1580 cm-1附近，它是由sp2碳原子间的拉伸振动引起的，对应着布里渊区中心的E2g光学声子的振动。2D峰(G’峰)是D峰的倍频峰，通常出现在2680 cm-1附近，是由碳原子中两个具有反向动量的声子双共振跃迁引起的。这些特征峰的某些参数，如峰型、强度或者峰位，可以用来定性或半定量表征石墨烯样品。

对拉曼频移而言，如果仅适用单谱线校准，仅能校准检测器的中心位置，无法对探测器的卷曲进行校准。因此，宜使用覆盖石墨烯材料拉曼频移范围的多谱线标准物质进行线性校准。此外，本规范中还规定了样品准备、激发波长、激光功率、积分时间、扫描范围、图谱及数据处理等技术要求。

5.2 X射线衍射

石墨烯具有高导电性、高韧度、高强度、超大比表面积等特点，在电子、航空航天、新能源、新材料等领域具有广阔的应用前景。X射线衍射方法是材料研究的重要方法之一，主要用于表征材料的晶体结构、晶面间距、晶格参数和结晶度等。X射线衍射可对石墨烯材料的晶体结构及晶面间距等进行分析评价。

本规范包括X射线衍射法样品准备、仪器校准、管电压和管电流、狭缝宽度、采谱范围、采谱步长、采谱速度或时长、图谱及数据处理、不确定度评定等技术要求。

5.3 厚度

石墨烯材料的厚度是区分石墨烯与石墨的重要指标，厚度决定了石墨烯的各种性能。由于石墨烯材料厚度小，甚至小于1 nm，因此保证测量过程的可操作性、普适性以及测量结果一致性就非常重要。目前常见的厚度表征方法中，原子力显微镜的分辨率可达到原子级水平，在高分辨率方面具有不可替代的优势。本规范中结合原子力显微镜扫描技术和概率分布统计方法，对石墨烯材料的超薄厚度进行准确测量，可有效避免污染、噪音等因素对厚度测量的影响，具有实用性和可操作性。此外，本规范中还规定了样品准备、成像模式、测试位置选择、图谱及数据处理等技术要求。

5.4 高分辨图像

本规范中规定了样品准备、仪器校准、拍摄明场像和高分辨晶格像、层数及层间距计算等技术要求。