

团体标准

T/CSTM 00166.2-2020

石墨烯材料表征 第2部分 X射线衍射法

Characterization for graphene materials Part 2 X-ray diffraction

2020-03-23 发布

2020-06-23 实施

中关村材料试验技术联盟 发布

目 次

前 言	II
引 言	III
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	2
6 实验环境条件	2
7 测试过程	2
8 数据处理	3
9 报告	4
附录 A（资料性附录）不同石墨烯材料的 X 射线衍射谱图	5
附录 B（资料性附录）测试报告格式示例	7
附录 C（资料性附录）标准起草单位和主要起草人	9

CSTM标准公布使用

前 言

T/CSTM 00166《石墨烯材料表征》分为三个部分：

- 第1部分：拉曼光谱法；
- 第2部分：X射线衍射法；
- 第3部分：透射电子显微镜法。

本部分是T/CSTM 00166的第2部分。

本标准按照GB/T1.1-2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》和T/CSTM 00002-2019《测试方法标准编制通则》给出的规则起草。

请注意本文件的某些内容有可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准由中国材料与试验团体标准委员会基础与共性技术领域委员会（CSTM/FC00）提出。

本标准由中国材料与试验团体标准委员会基础与共性技术领域委员会（CSTM/FC00）归口。

CSTM标准公布使用

引 言

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。

本标准涉及的 X 射线衍射法为石墨烯材料综合表征方法之一。不同方法制备的石墨烯材料在结晶程度、价键结构和微观结构上存在差异，实际应用中需根据样品特点综合多种方法分析。本部分涉及的标准方法与本系列的其它标准一起使用，为石墨烯材料的生产和研究提供技术指导。

CSTM标准公布使用

石墨烯材料表征 第 2 部分 X 射线衍射法

1 范围

本部分规定了X射线衍射法测试石墨烯粉体晶体结构的术语和定义、方法原理、仪器、实验环境条件、测试过程、数据处理和报告。

本部分适用于石墨烯结构为基础的层数少于10层的石墨烯衍生物粉体。

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 30544.13 纳米科技 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

JJG 629 多晶X射线衍射仪检定规程

3 术语和定义

GB/T 30544.13和GB/T 30904中界定的术语和定义适用于本文件。

4 方法原理

X 射线衍射法是利用晶体对 X 射线的衍射效应，根据 X 射线穿过物质的晶格时所产生的衍射特征，鉴定晶体的内部结构的方法。该方法基于布拉格方程，该方程可由式（1）给出，原理图如图 1 所示。

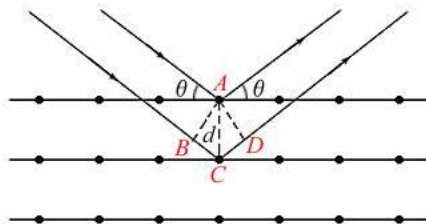


图 1 X 射线衍射原理图

$$2d_{(hkl)} \sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

式中：

$d_{(hkl)}$ ——晶面间距，nm；

θ ——布拉格角，°；

n ——衍射级数；

λ ——X 射线波长, nm。

其中 h 、 k 、 l 表示晶面指标; λ 取决于 X 射线管所用的对阴极 (靶) 金属材料。
通过公式 (1) 可以计算出石墨烯材料的晶面间距。

5 仪器

X 射线衍射仪: 主要由 X 射线发生器, 测角仪, 样品台, 检测器, 测量记录系统, 控制和数据处理系统组成。仪器组成示意图如图 2 所示。

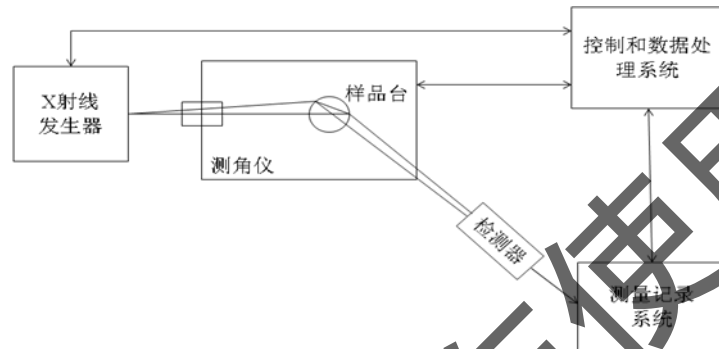


图 2 X 射线衍射仪组成示意图

6 实验环境条件

环境温度为 (20~25) °C, 使用温度波动范围不超过 ± 2 °C。相对湿度 $\leq 60\%$ 。

7 测试过程

7.1 样品准备

将石墨烯粉末试样置于载样片凹槽中压平压实至样品表面与载样片表面在同一平面内。排除玻璃载样片的影响。可按取样规则取样测量。

7.2 测试前准备

7.2.1 仪器校准

仪器在使用前需确认已按照 JJG 629 进行了校准, 且在有效期内。

7.2.2 开机

按仪器使用说明启动仪器, 仪器正常运行。

7.3 测试参数的选择

7.3.1 管电压和管电流

使用的管电压和管电流不应超过所使用的 X 射线管所规定的最大管电压和管电流, 部分仪器以最大使用功率表示。

7.3.2 狭缝宽度

狭缝的种类有发散狭缝、防散射狭缝、接收狭缝和索拉狭缝。总的来说，狭缝的宽度大小对衍射强度和分辨率都有影响。宽度越大，衍射强度越大，但分辨率越差；反之，宽度越小，衍射强度越弱，而分辨率越好。选用合适的狭缝宽度，使整个测量过程中 X 射线尽量完全打在样品测量面内。发散狭缝的大小应满足通过公式（2）计算得到的样品表面受照区宽度不大于样品框的装样窗孔宽度。防散射狭缝一般使用与发散狭缝一致的狭缝大小。

$$L=aR/\sin\theta \quad (2)$$

式中：

L ——样品表面受照区宽度，mm；

A ——发散狭缝角度；

R ——测角仪半径，mm；

θ ——布拉格角。

7.3.3 采谱范围

采谱范围为 $5^{\circ}\sim 60^{\circ}$ 。

7.3.4 采谱模式

采谱模式为连续扫描或实时采谱。

7.3.5 采谱速度或时长

采谱速度为 $(4\sim 8)$ /min，或采谱时长为 10min 以上。

7.3.6 采谱步宽（对扫描式 X 射线衍射仪）

采谱步宽一般可设 0.02° ；对峰宽较大的石墨烯样品可选用较大的步宽，采谱步宽不应大于最尖锐峰的半高宽的 $1/3$ 。

7.4 获得衍射图谱

将准备好的样片置于衍射仪样片台上，按照 7.3 仪器测试参数对样品进行采谱，获得样品的衍射图谱。样品重复测试不少于 3 次，记录谱图。不同石墨烯材料的 X 射线衍射图谱参见附录 A。

8 数据处理

8.1 平滑处理

对 7.4 获得的每幅图谱用 11 个点平滑一次。

8.2 扣背景处理

在荧光峰等导致基线不水平时需要作背景扣除。

8.3 寻峰

标记衍射峰角度 2θ 、强度、半峰宽等数据，通过测量标准物质得到的校准曲线来校准衍射峰角度，通过布拉格方程（式（1））计算晶面间距 $d_{(hkl)}$ 值。测量结果平均值为最终结果。

9 报告

报告包含但不限于以下信息（参见附录 B）：

- a) 测量单位信息：单位名称、测试人员、测试日期；
- b) 样品信息：样品名称、样品编号、样品来源等；
- c) 实验环境条件：实验温度、实验湿度等；
- d) 测试依据标准编号；
- e) 测试条件：包括仪器型号、测试所用X射线波长、管电流、管电压、狭缝宽度、采谱的范围、模式、速度、步宽、时间等；
- f) 测试结果：
 - 1) 样品的X射线衍射谱图；
 - 2) 衍射峰角度 2θ ；
 - 3) 半峰宽FWHM；
 - 4) 晶面间距 $d_{(hkl)}$ ；
- g) 其他信息。

CSTM标准公布使用

附录 A (资料性附录)

不同石墨烯材料的 X 射线衍射谱图

A.1 氧化石墨烯

A.1.1 测试条件

狭缝宽度：发散狭缝 (2/3)°、接收狭缝 (2/3)°；连续扫描，扫描速度 4°/min，采数步宽 0.02°。

A.1.2 测试谱图

用 X 射线衍射分析氧化石墨烯，如图 A.1 所示，氧化石墨烯的峰出现在 11.3°，为 (001) 晶面衍射峰，由布拉格公式计算得到氧化石墨烯的晶面间距为 0.78 nm，42.5° 的衍射峰也是由于石墨氧化不完全产生的。

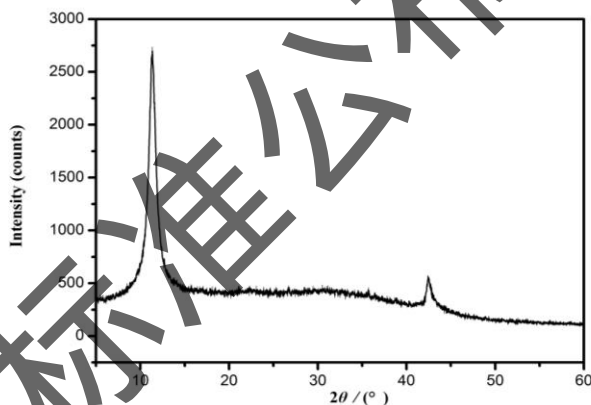


图 A.1 氧化石墨烯的 X 射线衍射图

A.2 还原氧化石墨烯

A.2.1 测试条件

狭缝宽度：发散狭缝 (2/3)°、接收狭缝 (2/3)°；连续扫描，扫描速度 4°/min，采数步宽 0.02°。

A.2.2 测试谱图

用 X 射线衍射分析还原氧化石墨烯，如图 A.2 所示，在氧化石墨烯被还原后，在 25.4° 出现石墨烯的衍射峰，接近石墨的衍射峰位置，但石墨烯的衍射峰变宽且强度减弱，原因在于单层石墨发生了层间剥离，尺寸减小，晶体结构完整性下降且无序度增加。43.2° 的衍射峰是石墨氧化不完全产生的。

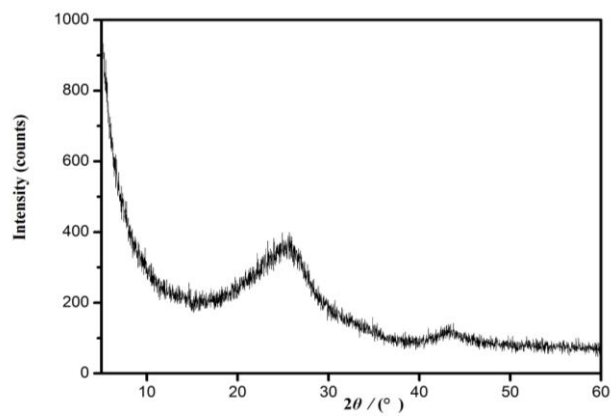


图 A. 2 还原氧化石墨烯的 X 射线衍射图

CSTM标准公布使用

附 录 B
(资料性附录)
测试报告格式示例

B.1 石墨烯材料结构 X 射线衍射测试报告格式示例见表 B.1。

表 B.1 石墨烯材料结构 X 射线衍射测试报告

测试单位信息	单位名称	
	测试人员	
	测试日期	
样品信息	样品名称	
	样品编号	
	样品来源	
实验环境条件	实验温度	
	实验湿度	
测试依据		
测试条件	仪器型号	
	X 射线波长 λ (nm)	
	管电压、管电流	
	狭缝宽度 (°)	
	采谱范围 (°)	
	采谱模式	
	采谱速度 (%min) (扫描式 X 射线衍射仪)	
	采谱时间 (min) (非扫描式 X 射线衍射仪)	
采数步宽 (°) (扫描式 X 射线衍射仪)		
X 射线衍射	X 射线衍射谱图	

	谱图信息	测量次数	衍射峰角度 2θ (°)	半峰宽 FWHM (°)	晶面间距 $d_{(hkl)}$ (nm)
		1			
2					
3					
4					
5					
	其他信息				

CSTM标准公布使用

附录 C
(资料性附录)
标准起草单位和主要起草人

本标准负责起草单位：中国计量科学研究院、北京市理化分析测试中心、中国科学院山西煤炭化学研究所、广州特种承压设备检测研究院、深圳石墨烯创新中心有限公司、深圳市电源技术学会、福建永安市永清石墨烯研究院有限公司、安徽工业大学、国家石墨烯产品质量监督检验中心（江苏）、国防科技工业应用化学一级计量站、天津大学、深圳贝特瑞新能源材料股份有限公司。

本标准主要起草人：高慧芳、任玲玲、高峡、张梅、陈成猛、何立粮、黎佩珊、孙威、张瑞芳、杜鸿达、刘庆运、王勤生、邓卫华、毛晶、王玉辉。

CSTM标准公布使用