

DB32

江苏省地方标准

DB32/T 4985—2024

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 materials in modified
fibers—Integrated method

2024-12-27 发布

2025-01-27 实施

江苏省市场监督管理局 发布
中国标准出版社 出版

目 次

前言Ⅲ

1 范围1

2 规范性引用文件1

3 术语和定义1

4 方法概要1

5 试剂与材料2

6 仪器2

7 定性检验步骤3

8 试验报告5

附录A（资料性） 纤维中石墨烯的X射线衍射分析6

附录B（资料性） 纤维中石墨烯的拉曼光谱分析9

附录C（资料性） 纤维中石墨烯材料的形貌分析12

参考文献14

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、杭州奔马化纤有限公司、南京信息工程大学、杭州悍将体育科技有限公司、南通富玖纺织品科技有限公司、和也健康科技有限公司、深圳市鸿铭智健科技开发有限公司、东南大学、浙江大学、江南大学、江苏苏美达轻纺科技产业有限公司、江苏新瑞贝生物科技股份有限公司。

本文件主要起草人：刘峥、韩焱、区炳显、王勤生、陈琛、高超、许国良、魏宁、国洪轩、胡晓珍、张伟军、王安鹏、方彦雯、房成柏、程硕、储鑫。

改性纤维中石墨烯材料的定性 检验方法 综合实验法

1 范围

本文件描述了改性纤维中石墨烯材料的定性检验方法,包含 X 射线衍射、拉曼光谱和原子力显微镜三个检测步骤。

本文件适用于聚酰胺 6 纤维、聚酯(PET)纤维和再生纤维素纤维改性纤维中石墨烯材料的定性检验,其他石墨烯材料改性纤维可参照执行。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;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 40069 纳米技术 石墨烯相关二维材料的层数测量 拉曼光谱法

3 术语和定义

GB/T 30544.13、GB/T 40069 中界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

石墨烯材料 graphene matetial

由石墨烯单独或堆垛而成、层数不超过 10 层的二维材料及其衍生物。

注:石墨烯材料包括单层石墨烯、双层石墨烯、多层石墨烯。

[来源:GB/T 38114—2019,3.2]

3.2

石墨烯改性纤维 graphene modified fiber

以物理共混、化学原位聚合等方式添加石墨烯材料改进常规化学纤维的某些性能所得到的纤维。

4 方法概要

4.1 检验原理

采用溶解和离心分离的方式去除聚合物干扰,并富集目标样品。基于石墨烯独特的聚集状态、拉曼光谱特征和二维结构特征,分别利用 X 射线衍射(XRD)、拉曼光谱和原子力显微镜(AFM)对样品进行分析。根据结果中的石墨烯特征信号,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,需要同时满足以下三个条件,才能够判定为“该纤维中含有石墨烯材料”:

- (1) 在XRD谱图中,26°~27°的位置无明显的衍射峰或衍射峰半峰高宽大于2.3°;
- (2) 在拉曼光谱中存在明显的G峰;
- (3) 原子力显微镜结果具有显著的二维特征。

4.3 检验流程

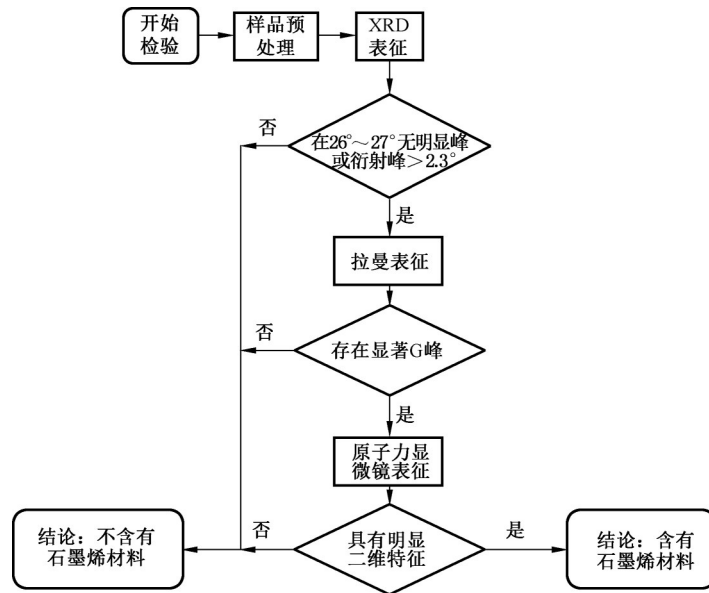


图1 纤维中石墨烯定性检验流程图

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(AR)CAS:64-19-6。
- 5.4 三氟乙醇(AR)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 过滤膜:孔径不大于 220 nm,聚偏氟乙烯或聚四氟乙烯材质。
- 5.7 云母片:尺寸 1 cm×1 cm。
- 5.8 去离子水。
- 5.9 硅片:在 25°~30°内无明显衍射峰。
- 5.10 厚壁离心管,容量 50 mL。

6 仪器

- 6.1 离心机:最大转速 $\geq 5\,000$ r/min。
- 6.2 真空烘箱:加热温度 ≥ 150 °C。

- 6.3 恒温振荡装置:加热温度 $\geq 60\text{ }^{\circ}\text{C}$,温度偏差 ± 2 度,振荡模式。
- 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 定性检验步骤

7.1 样品预处理

- 7.1.1 按 FZ/T 01057(所有部分)确定纤维种类,针对不同的聚合物基体,选择不同的溶剂:
 - a) 聚酰胺 6 的基体,选用 64%~85% 甲酸(或 88% 三氟乙醇);
 - b) 聚酯(PET)的基体,选用苯酚/四氯乙烷混合溶液(质量比 1:1);
 - c) 再生纤维素纤维的基体,选用甲酸/氯化锌混合水溶液(质量比为甲酸:氯化锌:水=20:68:2)。
- 7.1.2 称取 5 g~10 g 纤维样品置于 100 mL~250 mL 具塞三角烧瓶中(GB/T 2910 参考),加入 80 mL~200 mL 溶剂。
- 7.1.3 将三角烧瓶置于 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ~ $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 振荡器中振荡 2 h~4 h,确保纤维完全溶解。
- 7.1.4 将完全溶解后的溶液倒入 50 mL 离心管中,放入离心机,以 5 000 rpm 以上的速度离心,离心至上清液澄清。倒掉上清液,重新适量加入 7.1.1 对应的溶剂,重新振荡分散,再次在相同条件下进行离心。重复以上分散—振荡—离心步骤至少 3 次,至沉淀物无明显黏稠聚合物残留。
- 7.1.5 样品分离处理后,在沉淀物中加入 2 mL~5 mL 溶剂,振荡制备均匀的分散液,待用。

7.2 X 射线衍射

7.2.1 样品制备

取 7.1.3 所得沉淀物,置于硅片上烘干。

7.2.2 测试

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,扫描步长 $0.02^{\circ}/\text{min}$,停留时间 1 s 得到 XRD 曲线,具体操作参考 GB/T 30904 要求。

7.2.3 结果计算

计算信噪比 D ,计算方法见式(1):

$$D=S/N \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- D ——信噪比;
- S ——疑似信号峰高;
- N ——最大噪音峰高。

7.2.4 测试结果判定

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° ~ 27° 无明显衍射峰或衍射峰半峰宽大于 2.3° ”,则进行拉曼光谱表征,否则判定为“该纤维不含石墨烯材料”。

附录 A 为典型样品的测试结果。

7.3 拉曼光谱表征

7.3.1 样品制备

取 7.1 所得沉淀物,加入 2 mL~5 mL 溶剂,振荡制备均匀的分散液,使用聚四氟乙烯或聚偏氟乙烯滤膜的抽滤装置进行抽滤分离。将抽滤出的膜放置于真空烘箱中,在 70 °C 下干燥 1 h~3 h,得到待测样品。或通过将 7.1.4 所得分散液在硅片上进行多次沉积干燥来制备样品。

7.3.2 测试

将样品置于拉曼光谱仪中进行测试,参考 GB/T 40069—2021,具体步骤如下:

- 设置激光器波长等参数:选择 488 nm ~532 nm 的激光器波长,强度选择 1.0%~5.0% (不超过 10 mW),在 $1\,000\text{ cm}^{-1}$ ~ $3\,200\text{ cm}^{-1}$ 范围,光谱分辨率优于 1 cm^{-1} 进行扫描;
- 按照 GB/T 32871 对拉曼光谱仪进行拉曼频移和强度校准;
- 测定空白基底三个不同位置,消除背景影响;
- 对样品进行测试,确定最佳激光强度;
- 选取样品 3 个~10 个不同位置进行测试,记录曲线。

7.3.3 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 ,计算方法见式(2):

$$M=(t_1/t_0)\times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

M ——拉曼光谱图中有明显 G 峰的样品占比;

t_1 ——拉曼光谱图中有明显 G 峰的样品数量;

t_0 ——总样品数量。

7.3.4 测试结果判定

当 $M\geq 60\%$ 时,继续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”。

附录 B 为典型样品的测试结果。

7.4 原子力显微表征

7.4.1 样品制备

使用一次性胶带将云母片表面层剥离,重复此操作 3 次,得到干净、平整的云母片。取 7.3.1 所得分散液滴在云母片上,自然晾干;或者使用旋涂机将其均匀涂敷。将云母片置于真空干燥箱中,在 70 °C 下真空干燥 1 h~3 h。

7.4.2 测试

依据 GB/T 33714,在原子力显微镜操作(Tapping mode)下对云母片表面的样品进行测试,以获取样品的纵向和横向尺寸信息。一张图片内可观察最佳的样品数量在 2 片~10 片之间。

7.4.3 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 ,计算方法见式(3):

$$N=m_1/m_0\times 100\% \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

N ——样品中二维材料的占比;

- m_1 —— 横向尺寸/纵向尺寸 >10 的样品数量；
- m_0 —— 观测的总样品数量($m_0 \geq 5$)。

7.4.4 测试结果判定

当 $N \geq 60\%$ 时,判定为“该纤维含石墨烯材料”,否则判定为“该纤维不含石墨烯材料”。
附录 C 为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)

纤维中石墨烯的X射线衍射分析

A.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的层间距、还原程度和堆叠状态,根据布拉格公式[式(A.1)]计算:

$$2d\sin\theta=n\lambda \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

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的(002)堆叠峰位置应在 $26^\circ\sim 27^\circ$ 。

进一步地,根据谢乐公式[式(A.2)]计算到晶粒尺寸:

$$L_c=0.89\lambda/B\cos\theta \quad \dots\dots\dots (A.2)$$

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A.1所示。

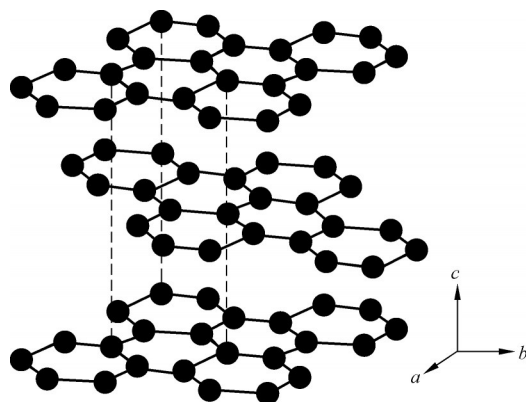


图 A.1 石墨烯的晶胞示意图

根据GB/T 40069—2021定义,石墨烯中石墨烯的层数不超过10层,即 L_c 不大于3.35 nm,因此可以式(A.2)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。

A.2 典型样品的测试结果

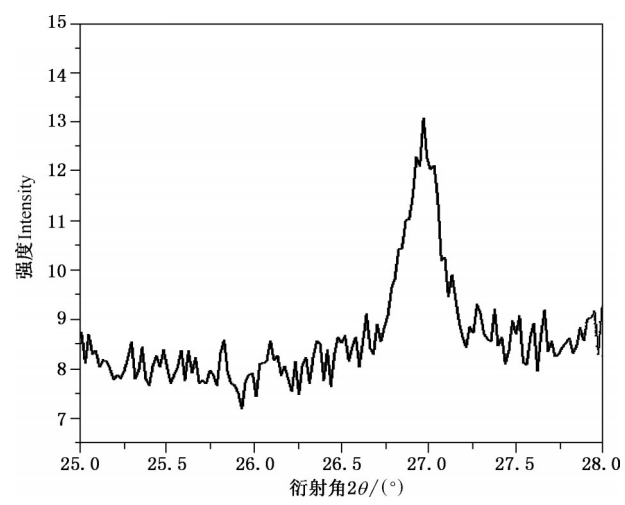


图 A.2 典型样品 A 的 XRD 图谱

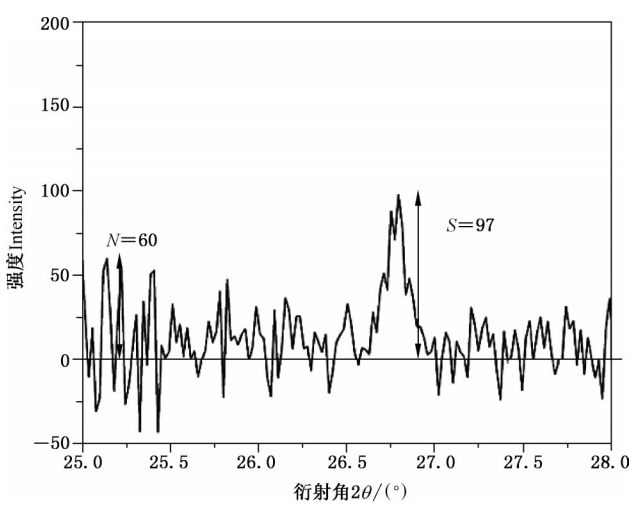


图 A.3 典型样品 B 的 XRD 图谱

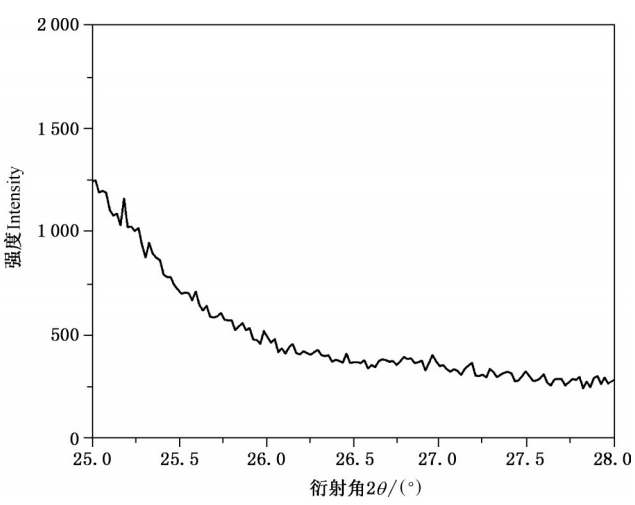


图 A.4 典型样品 C 的 XRD 图谱

图 A.2~图 A.4 为三款纤维处理后的典型 XRD 图谱,可以发现,A.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° ”。A.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,A.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° ”。

附录 B
(资料性)
纤维中石墨烯的拉曼光谱分析

B.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 $1\,580\text{ cm}^{-1}$ 附近,反映 sp^2 杂化碳的声子对称振动;2D 峰在 $2\,700\text{ cm}^{-1}$ 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,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。

B.2 典型样品的测试结果

图 B.1~图 B.3 是三种纤维中提取的石墨烯的典型拉曼光谱图,均呈现明显的 G 峰,证明为主体为碳材料。图 B.4 中典型碳材料拉曼光谱数据。

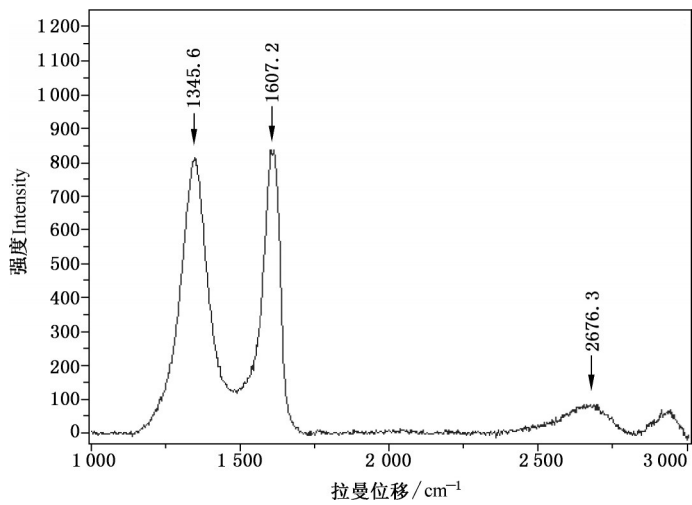


图 B.1 聚酰胺 6 纤维中提取的石墨烯的典型拉曼光谱图

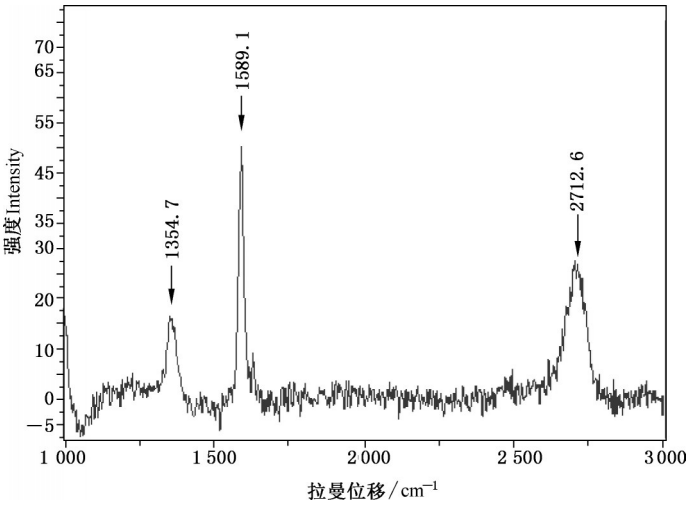


图 B.2 涤纶纤维中提取的石墨烯的典型拉曼光谱图

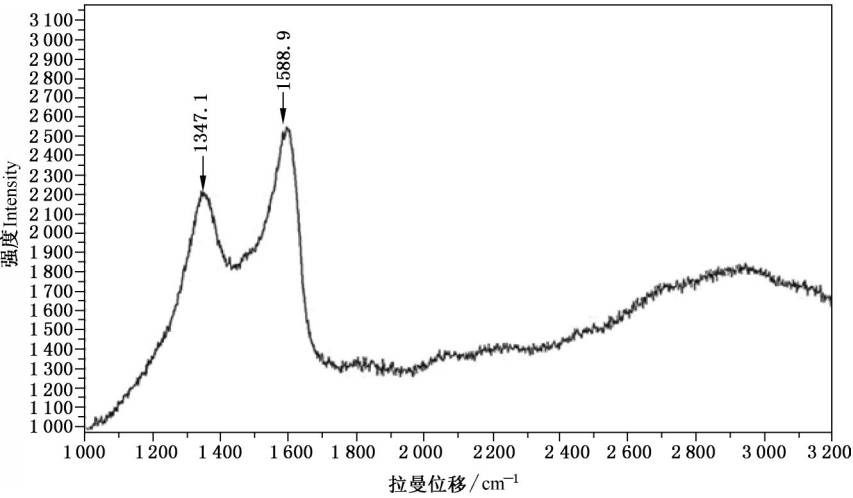


图 B.3 再生纤维素纤维中提取的石墨烯的典型拉曼光谱图

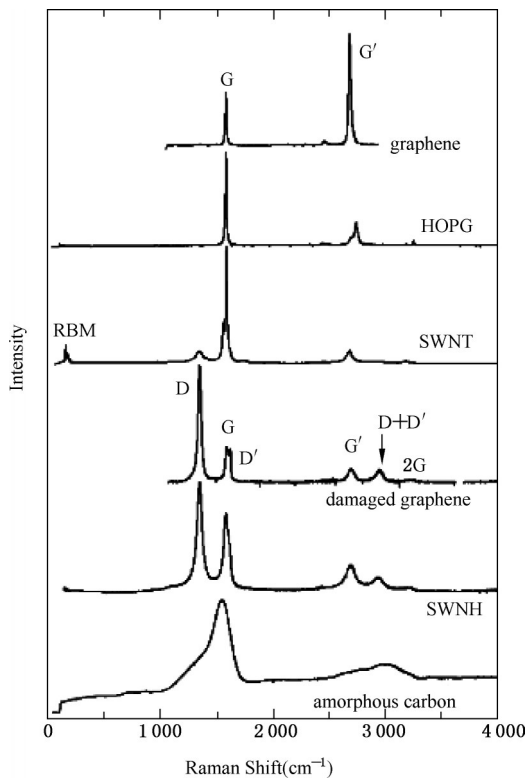


图 B.4 常见碳材料的拉曼光谱图^[4]

附 录 C

(资料性)

纤维中石墨烯材料的形貌分析

C.1 原理

直接对纤维中存在的石墨烯材料形貌进行原位观察难度很高,这是因为一方面石墨烯材料在纤维中的形貌多变,可能表现为伸展状态、蜷缩状态或叠合状态,甚至这些状态的多种组合;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。将石墨烯与聚合物分离后单独表征,方便直观判断纤维中添加材料的微观形貌,判断是否符合石墨烯材料的二维特征。

C.2 典型样品的测试结果

选用适用于纤维基体的溶剂,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。定量测定样品的厚度和高度信息,计算横向尺寸/纵向尺寸之比,从而可以判断是否为二维材料。

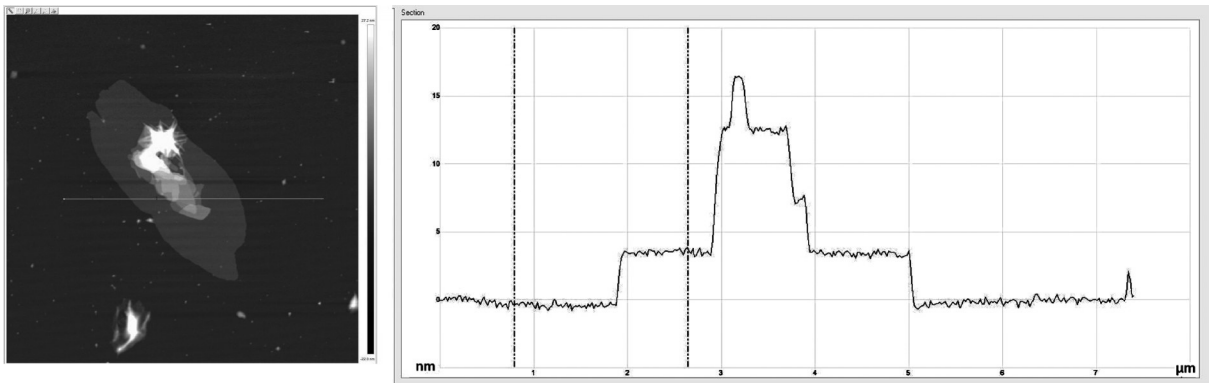


图 C.1 典型样品 A 的原子力显微镜图

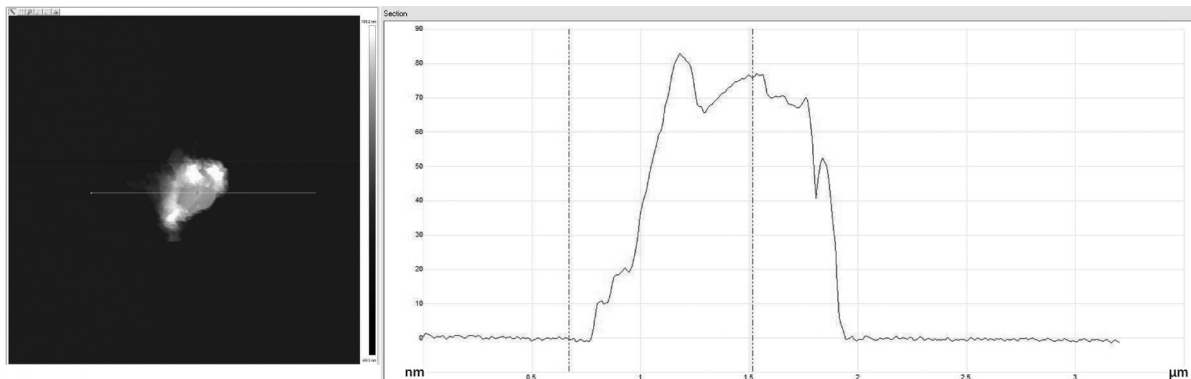


图 C.2 典型样品 B 的原子力显微镜图

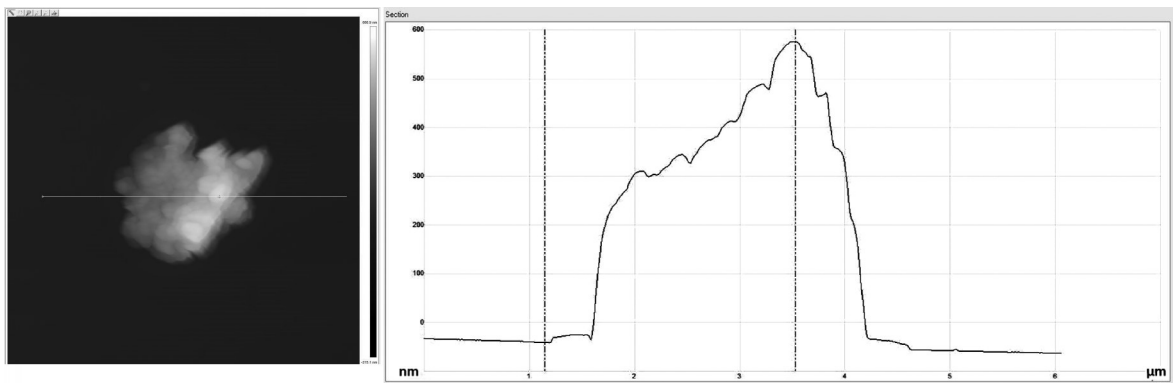


图 C.3 典型样品 C 的原子力显微镜图

根据 ISO/TS 80004—2:2015 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 C.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 C.1 中最大层横向宽度尺寸在 $3\mu\text{m}$ ，纵向尺寸为 4 nm ，横纵比大于 10，可以认定为二维材料。图 C.2 为典型样品 A 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 950 nm ，最大纵向尺寸为 80 nm 左右，但整体小于 100 nm ，因此横纵比大于 10，可以认定为二维材料。图 C.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 2600 nm 左右，最大纵向尺寸为 $560\text{ nm}\sim 580\text{ nm}$ ，横纵比小于 10，因此结合图像和 AFM 轮廓可以认定其没有显著二维特征。

参 考 文 献

- [1] GB/T 4146.2 纺织品 化学纤维 第2部分产品术语
 - [2] 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] ISO/TS 80004-2:2015(en)Nanotechnologies—Vocabulary—Part 2:Nano-objects
 - [4] Saito,R et al. Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes.Advances in Physics 2011, 60 (3):pp. 413-550.
-