

石墨和石墨烯的分析指数

Graphite/Graphene Index; GG Index

GG Index 是用于识别和鉴定石墨碳素材料的分析工具。

| | |
|-------|---|
| 测试对象: | 石墨碳素材料（含以下材料或原材料） 天然石墨、人造石墨、石油或者由石炭衍生物生成的碳黑等碳素材料、膨胀石墨、氧化石墨 / 氧化石墨烯、石墨烯中间体、石墨烯 等等 |
| 对象系统: | 全自动多功能 X 射线衍射装置 SmartLab 9kW |

石墨的发现及其工业应用的历史可以追溯到比 18 世纪中期到 19 世纪兴起的第一次产业革命早 200 多年的 16 世纪。从铅笔芯和耐火材料开始，近年来已经广泛扩展到核电等高科技领域。目前年产量超过 120 万吨，需求量还在不断增加。

作为资源值得特别一提的是，石墨遍布世界几乎所有区域，仅已确认的埋藏量就超过需求的数百年以上。即使说它是无限存在的也不为过。遍布世界的廉价的石墨，2004 年发现将石墨剥离成薄膜后“具备比钢铁强 1000 倍，导电和导热性能是金属的 10~100 倍的特性，是地球上最薄最轻最软的物质”，变为令人惊叹不已的梦想材料“石墨烯”，震惊了全世界。该发现于 2010 年被授予诺贝尔物理学奖。

使用石墨烯孕育着在各个领域里创造出全新的材料和产品的可能性。世界各国、各研究机构和企业几乎所有的产业领域对石墨烯的实际应用进行研究和开发，最近数年来，电子产品、音响设备、日常用品、轮胎、高尔夫球、运动装和鞋子等，利用以及应用石墨烯提高强度和传导性的产品不断问世。

但是，科学而定量地鉴定和识别石墨和石墨烯的测试方法、分析方法、定义、及其标准化等还未确立。使用电子显微镜观察形状、通过拉曼分光观察表层、通过气体吸附比表面积测试等方法，只能有限的、主观的、推测性地进行评估。在此提供的石墨和石墨烯分析索引「Graphite/Graphene Index ; GG Index」可以对石墨和以此为基础的石墨烯中间体以及石墨烯进行综合而详尽的鉴定和识别，达到大幅度提高有关研究和开发的效率的目的。进一步期待促进以石墨和石墨烯为基础的划时代的新产品的开发。

「Graphite/Graphene Index」(以下简称为“GG Index”。)通过今后的研究,以明确下述项目为目标。

- 1) 识别和鉴定原材料石墨的性质
- 2) 识别和鉴定石墨、石墨烯中间体以及石墨烯
- 3) 确定石墨产品、石墨烯中间体产品、或者石墨烯产品的规格
- 4) 识别和鉴定在生成过程中使用的热处理、粉碎处理、氧化等化学处理、等离子处理等引起的石墨、石墨烯中间体以及石墨烯的性质变化
- 5) 综合上述 4 个项目、应用于原材料石墨选用、所要求的石墨和石墨烯产品的处理过程优化等等

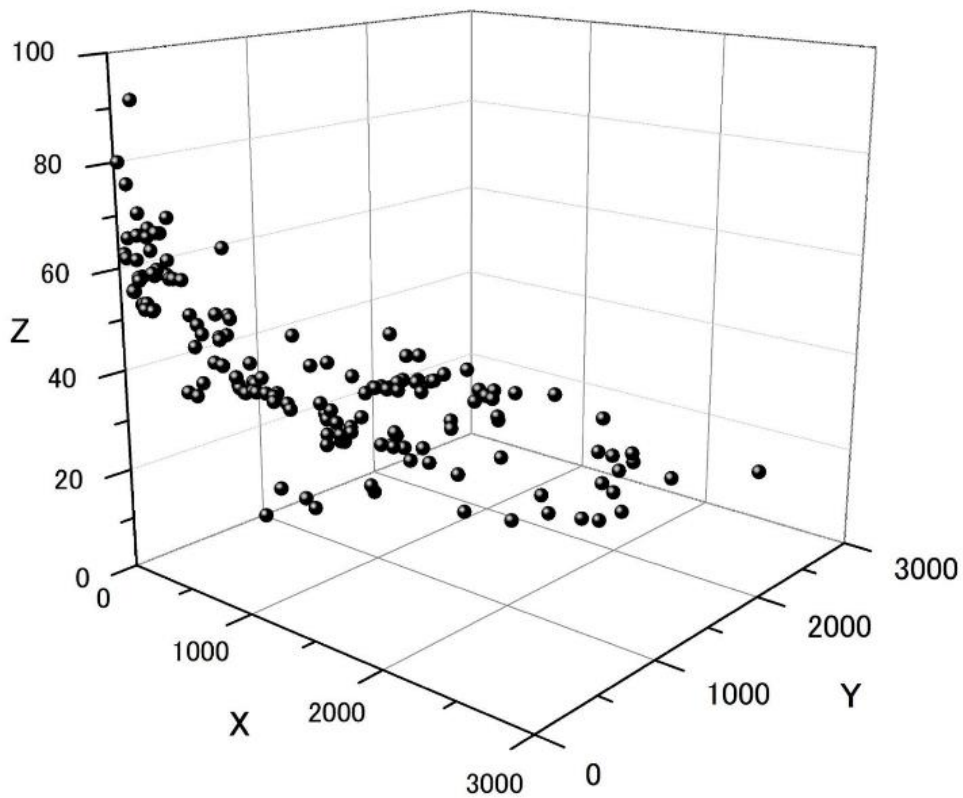
作为用于分析上述项目的指标, GG Index 由以下 4 个值构成。

| | |
|---|--|
| X: 晶粒大小 (单位 Å) | 石墨晶体平面方向的晶粒大小 |
| Y: 晶粒厚度 (单位 Å) | 石墨晶体堆垛层方向的晶粒厚度 |
| Z: 石墨烯化指数 (单位 %) | 菱形体晶石墨占六方晶石墨和菱形体晶石墨之和的比率 |
| M: 石墨晶体破坏指数 (单位 Å ²) | 起因于石墨晶体结构畸变的值 显示石墨晶体中的碳素原子从正规位置发生的位移距离。 |

使用 GG Index, 不仅可以对一种石墨和石墨烯样品进行分析, 也可以从多种石墨和石墨烯样品得到的指数中发现相关性, 有可能可以创建出一套用于石墨和石墨烯的统一的分析技术。期待今后在制定各种产品所需的石墨、石墨烯中间体和石墨烯的要求规格、并且有助于选定以及优化从原材料石墨到此类产品的制造过程。

下图为从世界上具有代表性的制造公司获得大约 100 种碳素材料样品，使用 GG Index 对其进行分析后，在 XYZ 的三维图像上绘制其分析结果的一个实例。

石墨碳素材料的 GG Index (仅 X,Y,Z)



以下说明从石墨和石墨烯粉末样品的 X 射线衍射图计算以下 4 个参数 X, Y, Z, M。

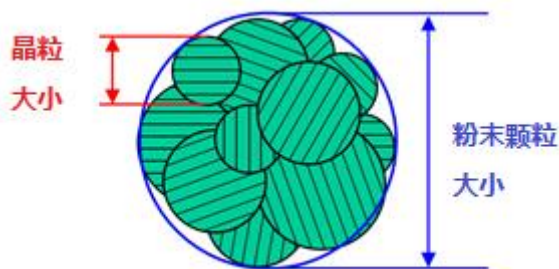
- 1) X: 晶粒大小 (单位 Å); 根据 100 衍射峰形计算得出石墨晶体的平面方向的晶粒大小
- 2) Y: 晶粒厚度 (单位 Å); 根据 004 衍射峰形计算得出石墨晶体的堆垛层方向的晶粒厚度

在此, 使用基本参数法 (FP 法), 按以下公式得到的理论衍射峰形 $f_s^{LN}(k; D_0, \sigma)$ 与实际测试得到的 100 以及 004 衍射峰拟合, 得到的 D_0 分别作为 X 以及 Y。

$$f_s^{LN}(k; D_0, \sigma) = \int_0^\infty f_s(k; D) f_{LN}(D; D_0, \sigma) dD$$

- k : Scattering vector
- D_0 : Volume-weighted size
- D : Crystallite size
- σ : Standard deviation
- f_s : Peak profile from one crystallite
- f_{LN} : Lognormal distribution
- f_s^{LN} : Peak profile from particles

- ① 在此“晶粒”指可以被视为单晶的部分。
- ② 单晶指原子在三维空间, 呈有规律的排列的一颗晶体。即使一部分存在缺陷 (六元环成了五元环或者七元环的部分以及通过添加氢或羟基具备 sp^3 杂化轨道的碳素), 如果原子排列具有大致三维规律性, 则将其视为单晶。
- ③ 晶粒的厚度, 在此指石墨层状结构的重叠的量。
- ④ 从 hkl 衍射峰形求得晶粒大小指该单晶 hkl 方向的大小。石墨, $\langle 100 \rangle$ 方向表示平面方向的大小, (从 004 衍射峰求得) $\langle 001 \rangle$ 方向表示堆垛层方向的厚度。
- ⑤ 一般, 肉眼可见的粉末颗粒、1 个颗粒有多个晶粒组成 (参照下图)。2 个相邻的晶粒, 一个晶粒的 (例如 001) 方向和另一个晶粒 (同样为 001) 的方向不同。



- ⑥ 实际样品的晶粒大小以及晶粒厚度当然 (大小分布) 存在差异, 通过 GG Index 软件计算出平均值 (体积加权平均值)。
- ⑦ X 射线衍射峰形的分析精度, 目前 1000 Å 级为分析可能的上限, 有关 1000 Å 以上的有效性, 是今后必须关注和讨论的课题。

3) Z (R): 石墨烯化指数 (单位 %)

从六方晶石墨 2H 以及菱形体晶石墨 3Rh 的 101 衍射峰的积分强度，根据以下公式¹算出石墨晶体里含菱形体晶石墨的比例，为石墨烯化指数。

$$R = \frac{I_{3Rh_{101}}}{I_{2H_{101}} + I_{3Rh_{101}}}$$

六方晶和菱形体晶的晶粒呈堆垛层状态，菱形体晶石墨的比例越高，存在层越容易剥离或者已经剥离的现象²。一般石墨烯和石墨烯中间体或者一部分石墨显示高 R 值的倾向。

4) M (B_{eff}): 石墨晶体破坏指数 (单位 Å²)

根据以下公式计算出的有效参数 B_{eff} 是原本三维规律性排列的原子，受从正规位置发生的位移(偏移)距离影响的量³。

$$\ln\left(\frac{I_{obs}}{I_{calc}}\right) = \ln k - 2B_{eff} \cdot \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2$$

B_{eff} : Effective Debye Parameter
 I_{obs} : Observation Intensity
 I_{calc} : Calculated Intensity

理想晶体的 B_{eff} 几乎为 0。实际上晶体由于存在热振动和晶格缺陷，原子位置从正规位置发生微小位移，B_{eff} 越大表示热振动和晶格缺陷的量越多。换言之，可以表示晶体被破坏的程度。

GG Index 中因为靶材仅限石墨，如果温度相同，无论样品如何，原子的热振动都可视为保持恒定。计算出的 B_{eff} 的差异为晶格畸变的量的差异，可认为是因结构畸变而引起的。

| | | |
|-----|---------|--------------|
| M 值 | < 1.0 | 石墨结晶得到充分保留 |
| | 1.0~3.0 | 石墨结晶有所保留 |
| | > 4.0 | 石墨结晶很大程度上被破坏 |

¹石墨研磨引起的结构变化 稻垣道夫，麦岛久枝，細川健次 (碳素 1973 卷 74 号 p.76-82)

²中国专利 CN105452159、日本专利 专利第 5697067 号和专利第 5688669 号、美国专利 US9428393

³通过有效 Debye 参数评估粉末 稻垣道夫，中重治 (材料 27 卷 298 号)