

# 团体标准

T/CSTM 00166.3-2020

---

石墨烯材料表征 第3部分 透射电子显微镜法

Characterization for graphene materials Part 3 Transmission electron  
microscope

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 原理 .....	1
5 仪器设备 .....	1
6 测试样品制备 .....	2
7 测试及计算过程 .....	2
8 不确定度评定 .....	3
9 报告 .....	4
附录 A (资料性附录) 石墨烯材料的透射电镜样品制备 .....	5
附录 B (资料性附录) 石墨烯材料形貌、层数和层间距测量示例 .....	7
附录 C (资料性附录) 测试报告格式 .....	9
附录 D (资料性附录) 本标准负责起草单位和主要起草人 .....	10

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3部分。

本标准按照GB/T 1.1-2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》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、高韧性、高强度、超大比表面积等特点，在微电子、新能源、生物医学、航空航天等领域具有广阔的应用前景。透射电子显微镜（简称“透射电镜”）方法是材料研究的最重要方法之一，主要用于测试材料的微观形貌、晶体结构和元素组成等。透射电镜可对石墨烯材料的形貌、层数和层间距等进行测试评价。

本标准涉及的透射电镜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3部分 透射电子显微镜法

## 1 范围

本部分规定了透射电子显微镜法表征石墨烯材料的术语和定义、原理、仪器设备、测试样品制备、测试及计算过程、不确定度评定及测试报告。

本部分适用于石墨烯材料微观形貌、层数和层间距测量。

## 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 18907 微束分析 分析电子显微术 透射电镜选区电子衍射分析方法

GB/T 19619 纳米材料术语

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 34002 微束分析 透射电子显微术 用周期结构标准物质校准图像放大倍率的方法

T/CSTM 00162 透射电子显微镜校准方法

ISO导则35 标准物质/标准样品定值的一般原则和统计方法 (Reference materials - General and statistical principles for certification)

## 3 术语和定义

GB/T 18907、GB/T 19619、GB/T 30544.13、GB/T 34002和ISO导则35中界定的术语和定义适用于本文件。

## 4 原理

使用透射电镜的明场像和高分辨晶格像两种成像模式。晶体薄样品明暗场像的衬度(即不同区域的亮暗差别),是由于样品相应的不同部位结构或取向的差别导致衍射强度的差异而形成的,称为衍射衬度,以衍射衬度机制为主而形成的图像称为衍衬像,如果只允许透射束通过物镜光阑成像,称为明场像。当透射束和至少一束衍射束同时通过物镜光阑参与成像时,由于透射束与衍射束的相干作用,形成一种反映晶体点阵周期性的条纹像/结构像,称为高分辨晶格像。

## 5 仪器设备

### 5.1 透射电镜

透射电镜需具有高分辨成像功能,点分辨率应优于 0.20 nm。

### 5.2 样品制备用设备

分析天平、移液枪、涡旋振荡器(或超声波清洗仪),电热鼓风干燥箱(或红外烘烤灯)。

## 6 测试样品制备

6.1 薄膜测试样品制备过程包括：溶解基底；清洗薄膜；微栅碳膜捞起薄膜；样品干燥。具体操作参见附录 A.1。

6.2 粉体测试样品制备过程包括：分散及稀释；二次分散；超薄碳膜被测样品制备；样品干燥。具体操作参见附录 A.2。

6.3 薄膜样品和粉体样品制备过程中，应保持环境及用具清洁，避免出现污染物。

## 7 测试及计算过程

### 7.1 透射电镜的校准

透射电镜在使用前应依据 T/CSTM 00162 进行校准。

### 7.2 选择测试位置

#### 7.2.1 薄膜样品

低放大倍率下，移动样品杆的 X 轴和 Y 轴，在微栅碳膜上寻找到石墨烯薄膜样品，沿着石墨烯薄膜样品的边缘寻找测试位置，先使用 Z 轴机械聚焦，然后使用磁透镜磁场聚焦，在稍欠焦条件下（参考仪器厂家给出的参考值）观察、选择测试位置，如图 1 (a) 所示。至少选择  $m=12$  个位置，尽可能覆盖石墨烯薄膜样品的大部分边缘。

#### 7.2.2 粉体样品

把整个微栅碳膜分为四个区。低放大倍率下，依次在四个区中移动样品杆的 X 轴和 Y 轴，先使用 Z 轴机械聚焦，然后使用磁透镜磁场聚焦，在稍欠焦条件下（参考仪器厂家给出的参考值）观察、选择测试位置，如图 1 (b) 所示。每个区选择至少 3 个有石墨烯材料的测试位置，且任意两个测试位置之间的距离应大于 0.2 mm。

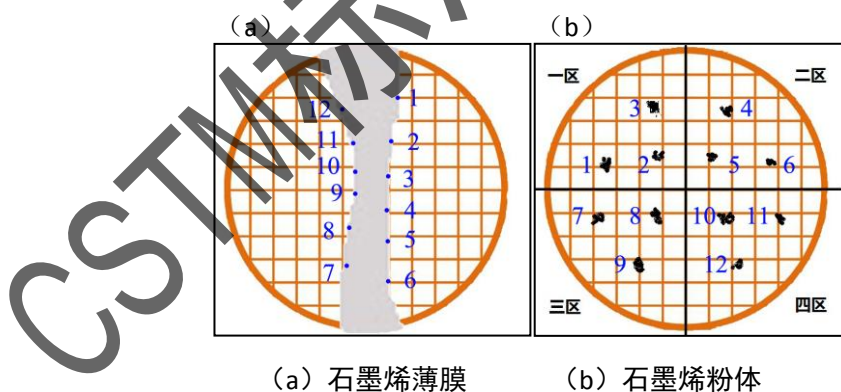


图 1 石墨烯材料测试位置的选择

### 7.3 拍摄明场像和高分辨晶格像

#### 7.3.1 明场像

在选择的测试位置，切换到选区电子衍射模式，选择合适的物镜光阑套住透射束，然后切换到明场像模式，调节照明亮度并聚焦，使图像亮度适中，衬度最佳，又不会使荧光屏和相机过度曝光；选择合适的放大倍率，使待测区占整个图像的三分之二左右，图像像素设置为相机最大像素，曝光时间的选择

范围为 0.5 s-1 s。拍摄不同位置的明场像并存储图像，示例见附录 B.1。

### 7.3.2 高分辨晶格像

明场像模式下，拔出所有光阑，把放大倍率调到 50 万左右，调节电子束的倾斜度，调节照明亮度和聚焦，图像像素设置为相机最大像素，曝光时间的选择范围为 0.1 s-0.5 s。拍摄不同位置的高分辨晶格像并存储图像，要求所有图像的放大倍率相同、像素相同、曝光时间相同，示例见附录 B.2。

### 7.3.3 层数

石墨烯材料的高分辨晶格像中，晶格条纹是电子被石墨烯层衍射而产生的亮线暗线交替排列的平行线，一条暗线对应一层石墨烯，通过人眼视觉计数晶格条纹中的暗线数量，该数量即为石墨烯的层数  $L$ ，示例见附录 B.2 和 B.3。

### 7.3.4 层间距计算

从高分辨晶格像中选择平行度好、衬度清晰的晶格条纹区域，使用 ImageJ（或 Gatan Digital Micrograph）软件生成条纹垂直方向的灰度值谱图，从谱图中选取两个边缘强度峰之间的所有强度峰，人眼视觉计数为  $N$ ，使用上述软件尺寸测量功能，测量  $N$  个强度峰（ $N-1$  个石墨烯层间距）的总宽度  $W$ ，计算相邻强度峰之间的平均间距，即石墨烯的平均层间距  $d_g$ ，见公式（1），示例见附录 B.3。

$$d_g = W / (N-1) \quad (1)$$

式中：

$d_g$ ——石墨烯的平均层间距，单位为纳米（nm）；

$W$ —— $N$  个强度峰（ $N-1$  个石墨烯层间距）的总宽度，单位为纳米（nm）。

## 8 不确定度评定

### 8.1 不确定度的 A 类评定

#### 8.1.1 样品均匀性引入的不确定度 $u_1$ 的评估

每个样品至少选择  $m=12$  个位置进行测量，样品均匀性引入的不确定度  $u_1$ ，计算公式为：

$$u_1 = \sqrt{\frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m (x_i - \bar{x})^2} \quad (2)$$

式中：

$m$ ——测量的位置总数；

$i$ ——位置序号， $i=1, 2, \dots, m$ ；

$x_i$ ——第  $i$  个位置的测量值；

$\bar{x}$ —— $m$  个测量值的平均值。

#### 8.1.2 测量重复性引入的标准不确定度 $u_2$ 的评估

在样品的某个位置，至少重复测量  $n=6$  次，测量重复性引入的标准不确定度  $u_2$ ，计算公式为：

$$u_2 = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (x_j - \bar{x})^2} \quad (3)$$

式中：

- $n$ ——重复测量总次数；  
 $j$ ——测量次数序号， $j=1, 2, \dots, n$ ；  
 $x_j$ ——第  $j$  次测量值；  
 $\bar{x}$ —— $n$  个测量值的平均值。

## 8.2 不确定度的 B 类评定

透射电镜校准引入的不确定度分量  $u_3$ 。

## 8.3 合成标准不确定度

各不确定度分量均不相关，按方和根形式计算合成标准不确定度  $u_c$ ：

$$u_c = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2} \quad (4)$$

## 8.4 扩展标准不确定度的评定

对于正态分布，置信水平为 95% 时，对应的  $k=2$ ，则扩展不确定度  $U$  为：

$$U = k \times u_c = 2 \times u_c \quad (5)$$

## 9 报告

报告包含但不限于以下信息（参见附录 C）：

- a) 实验环境条件；
- b) 测定试样：样品名称、来源；
- c) 仪器设备：
  - 1) 设备型号；
  - 2) 成像条件（放大倍率、曝光时间）；
  - 3) 图像处理软件及处理方法。
- d) 检测结果：
  - 1) 石墨烯材料的形貌；
  - 2) 石墨烯材料的层数；
  - 3) 石墨烯材料的层间距。
- e) 其他信息：
  - 1) 使用方法标准的版本号；
  - 2) 检测日期；
  - 3) 检测单位及检测人等。



附录 A  
(资料性附录)  
石墨烯材料的透射电镜样品制备

### A. 1 薄膜样品制备

A. 1. 1 溶解基底：剪掉块形铜基底石墨烯薄膜（1 cm×1 cm 左右）的翘曲边缘，用尖镊子夹住一个边角，放入装有 20 mL 浓度为 1 mol/L 的  $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}$  溶液（或 20 mL 浓度为 0.42 mol/L 的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{H}_2\text{O}$  溶液）的培养皿中，铜基底朝下，使溶液缓慢腐蚀铜基底。

A. 1. 2 清洗薄膜：铜基底被彻底腐蚀完后，用干净的石英片把石墨烯薄膜轻轻捞起，然后放入无水乙醇中清洗，重复清洗 3 次。

A. 1. 3 微栅碳膜捞起薄膜：把清洗后的石墨烯薄膜放入蒸馏水中，使其漂浮在蒸馏水表面，然后用 200 目微栅碳膜捞起石墨烯薄膜，捞起过程中，要尽可能使石墨烯薄膜上自然形成的裂纹区域位于微栅碳膜的中间，如图 A.1 所示。

A. 1. 4 样品干燥：样品捞起后放入电热鼓风干燥箱 45℃ 干燥 0.5 小时，然后用于透射电镜测试。

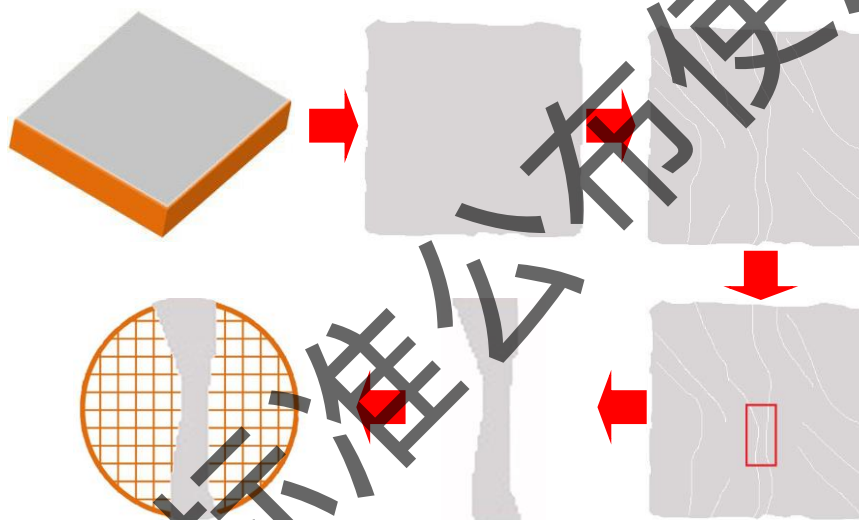


图 A.1 石墨烯薄膜的透射电镜样品制备过程示意图

### A. 2 粉体样品制备

A. 2. 1 分散及稀释：用分析天平称取 0.002 g 石墨烯粉体，把粉末装入 15 ml 的离心管中，然后将离心管加满无水乙醇，盖好离心管盖，用涡旋振荡器振荡 10 分钟，得到初始分散液。

A. 2. 2 二次分散：用滴管从 A.2.1 初始分散液中取 1 ml 分散液，滴入一个 2 ml 的离心管中，然后加满无水乙醇，盖上管盖，放在涡旋振荡器上振荡 10 分钟。

A. 2. 3 超薄碳膜被测样品制备：把一个 200 目超薄碳膜放入 A.2.2 振荡后的离心管，保持超薄碳膜平躺在离心管的底部，让分散液中的石墨烯材料自然沉降 1 小时。

A. 2. 4 样品干燥：沉降后取出超薄碳膜放入培养皿，再放入电热鼓风干燥箱 45℃ 干燥 0.5 小时，然后用于透射电镜测试。

A. 2. 5 从 A.2.1 到 A.2.4 制备过程如图 A.2 所示。

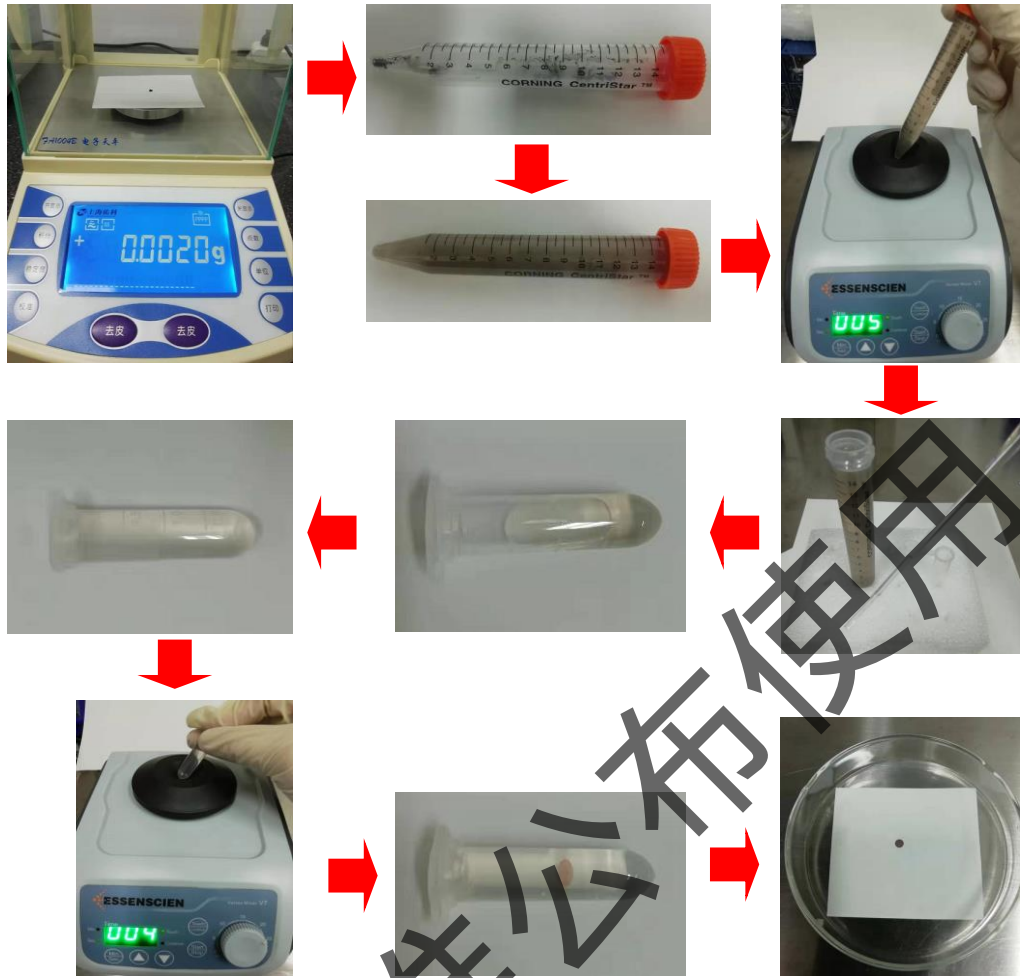


图 A.2 石墨烯粉体样品的透射电镜试样制备过程

CSTM标准公布使用

## 附录 B (资料性附录)

### 石墨烯材料形貌、层数和层间距测量示例

#### B.1 明场像

明场像主要用于分析样品的显微形貌和测量特征尺寸，用于标记和显示测试位置。在选择测试位置，切换到选区电子衍射模式，选择合适的物镜光阑套住透射束，然后切换到明场像模式，调节照明亮度并聚焦，使图像亮度适中，衬度最佳，又不会使荧光屏和相机过度曝光；选择合适的放大倍率，使待测区占整个图像的三分之二左右，图像像素设置为相机最大像素，曝光时间为 0.5 s-1 s，拍摄待测区的明场像并存储图像。图 B.1 是石墨烯粉体样品的透射电镜明场像，从图中可见，石墨烯样品的显微形貌中存在卷曲，褶皱和堆叠形态。

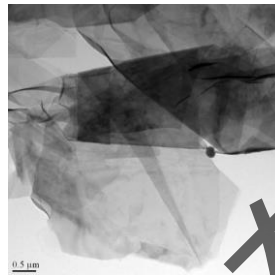
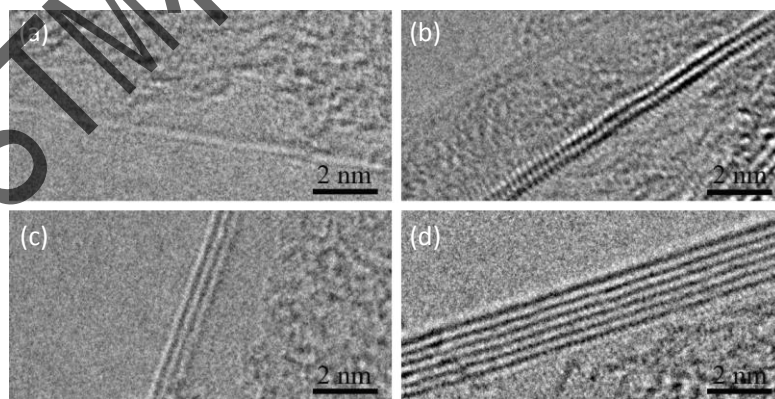


图 B.1 石墨烯粉体的透射电镜明场像

#### B.2 高分辨晶格像

采用透射电镜高分辨晶格像模式测量石墨烯的层数和层间距。明场像模式下，拔出所有光阑，把放大倍率调到 50 万倍左右，调节电子束的倾斜度，调节照明亮度和聚焦，图像像素设置为相机最大像素，曝光时间的选择范围为 0.1 s-0.5 s。拍摄不同位置的高分辨晶格像并存储图像，要求所有图像的放大倍率相同、像素相同、曝光时间相同，拍摄并存储图像。石墨烯薄膜比对实验获得的高分辨晶格像（放大倍率 60 万，图像像素 4008 × 2824，曝光时间 0.5 s），如图 B.2 所示。

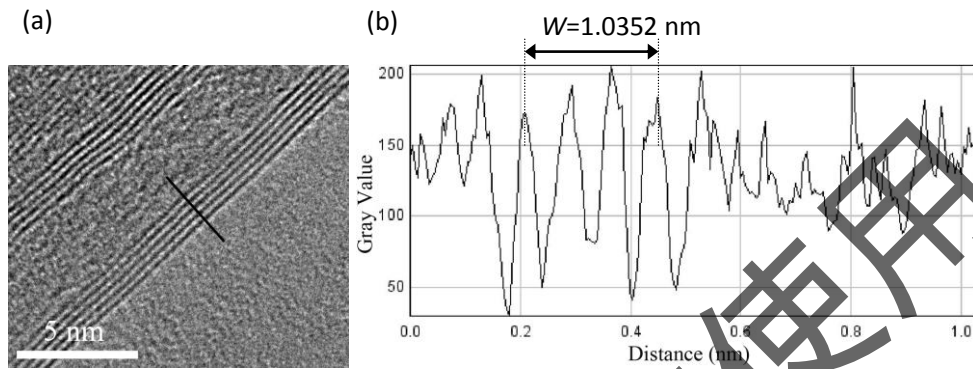


(a) 1 层； (b) 2 层； (c) 3 层； (d) 6 层

图 B.2 石墨烯薄膜的高分辨晶格像和层数

#### B.3 石墨烯层数及层间距

石墨烯材料的折叠或卷曲边缘，可以很容易获得高分辨晶格像。石墨烯薄膜比对实验获得的高分辨晶格像（放大倍率 60 万，图像像素 4008×2824，曝光时间 0.5 s），如图 B.3 (a) 所示。从高分辨晶格像中选择平行度好、衬度清晰的晶格条纹区域，使用 ImageJ 软件生成条纹垂直方向（图 B.3 (a) 中黑线）的灰度值谱图，如图 B.3 (b) 所示。从谱图中选取两个边缘强度峰之间的所有强度峰，人眼视觉计数为  $N=4$ ，使用 ImageJ 软件的尺寸测量功能，测量  $N=4$  个强度峰（ $N-1=3$  个石墨烯层间距）的总宽度  $W=1.0352$  nm，根据公式 (1) 计算相邻强度峰之间的平均间距，即石墨烯的平均层间距  $d_g=1.0352$  nm/3=0.3451 nm。



(a) 高分辨晶格像

(b) 晶格条纹垂直方向的灰度谱图

图 B.3 石墨烯的层间距测量

CSTM标准公布使用

附录 C  
(资料性附录)  
测试报告格式

测试日期: \_\_\_\_\_ 测试环境 (温/湿度): \_\_\_\_\_

1 测试人/单位

名称: \_\_\_\_\_ 地址: \_\_\_\_\_

联系方式: \_\_\_\_\_

2 测试样品

样品名称: \_\_\_\_\_ 类型 (薄膜、粉末等): \_\_\_\_\_

生产厂商: \_\_\_\_\_

3 测试仪器厂商型号: \_\_\_\_\_

4 透射电镜测试条件

透射电镜校准结果: \_\_\_\_\_ 仪器点分辨率: \_\_\_\_\_

成像模式: \_\_\_\_\_

放大倍率: \_\_\_\_\_ 曝光时间: \_\_\_\_\_

5 图像处理软件及数据处理软件: \_\_\_\_\_

6 数据记录 (参见表C.1)。

表 C.1 数据记录表

样品	石墨烯薄膜/石墨烯粉体												平均值	标准偏差
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
测量位置														
层数 $L$														
总宽度 $W$ (nm)													/	/
层间距 $d_g$ (nm)														

附录 D

(资料性附录)

本标准负责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、河南科技大学、中国科学院化学研究所、国家纳米科学中心、北京市理化分析测试中心、深圳石墨烯创新中心有限公司、浙江工业大学、中南大学、中国科学院山西煤炭化学研究所、国家石墨烯产品质量监督检验中心（江苏）、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、上海交通大学、科扬国际贸易（上海）有限公司。

本标准主要起草人：李旭、任玲玲、张毅、关波、齐笑迎、刘伟丽、范文浩、孙威、朱艺涵、梁霄鹏、陈成猛、刘哲、刘渊、王俪颖、杜鸿达、刘庆运、何琳、郭新秋、曹潇潇。

CSTM标准公布使用