

ICS 13.020.10

Z 04



团 体 标 准

T/CGIA 004.1-2022

石墨烯材料 绿色制备与温室气体排放 核算指南 第1部分：石墨烯薄膜

Guidelines for green production of graphene materials and
greenhouse gas emission accounting -- Part 1: Graphene films

2022-3-31 发布

2022-3-31 实施

中关村华清石墨烯产业技术创新联盟

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 典型制备工艺.....	2
5 制备工艺绿色化关键因素分析.....	3
6 温室气体排放核算.....	4
6.1 核算单元过程分析.....	4
6.2 温室气体排放核算方法.....	4
7 制备工艺绿色化途径.....	5
7.1 减量化及资源化途径.....	5
7.2 无害化及再利用途径.....	6
8 绿色制备最佳实践与潜在绿色技术案例.....	6
8.1 基底预处理阶段.....	6
8.2 薄膜生长阶段.....	6
8.3 薄膜转移阶段.....	7
9 碳排放管理与措施.....	7
9.1 建立温室气体排放台账，明确自身“碳家底”.....	7
9.2 积极采用新能源，制定梯度减排目标.....	7
9.3 数字化赋能，建立全供应链碳排放管理体系.....	7
9.4 定期关注产业政策，注重碳风险管理与信息披露.....	7
附录 A(资料性)：绿色制备最佳实践与潜在绿色技术案例.....	8
附录 B(资料性)：石墨烯薄膜企业温室气体排放核算台账表.....	11
参考文献.....	12

前 言

本文件参照 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》给出的规则起草。

本标准中最佳实践部分或涉及专利技术，标准发布机构不承担专利识别责任，不对涉及专利权的纠纷负责。

本标准由中关村华清石墨烯产业技术创新联盟提出并归口。

本标准主要起草单位：宁波石墨烯创新中心有限公司、烯旺新材料科技股份有限公司、上汽通用五菱汽车股份有限公司、中关村华清石墨烯产业技术创新联盟、济南产研烯金新材料科技有限公司、中国科学院宁波材料技术与工程研究所、南京工业大学、宁波柔碳电子科技有限公司、中国科学院重庆绿色智能技术研究院、成都石墨烯应用产业技术研究院有限公司、北京市科学技术研究院分析测试研究所（北京市理化分析测试中心）、重庆墨希科技有限公司、广州特种承压设备检测研究院（国家石墨烯产品质量检验检测中心（广东））。

本标准主要起草人：刘兆平、冯欣悦、蓝先、冷金凤、戴石锋、王兰兰、耿学文、汪伟、史浩飞、吴鉴、周旭峰、邹惠静、李茂东、周庆波、张涛、邵丽、袁凯杰、李占成、尹宗杰。

引 言

2020年我国向世界庄严承诺，我国二氧化碳排放力争在2030年达到峰值，努力争取在2060年前实现碳中和。诺必行、行必果，“3060双碳”目标的提出，必将对我国各行各业发展产生重大而现实的影响。2021年中共中央、国务院印发的《国家标准化发展纲要》中指出：完善绿色发展标准化保障，建立健全碳达峰、碳中和标准，筑牢绿色生产标准基础。由此可见，绿色工艺、绿色技术、绿色发展是产业未来发展方向，可以保证产业行稳致远。

石墨烯材料作为一种涉碳纳米新材料，具有多重优异的本征性质，在新能源、热管理、5G及电子器件、电力电网、航空航天、轨道交通及汽车、军工装备、体育器材、健康医疗等领域有着广阔的应用前景。经过10余年的发展，石墨烯在部分应用领域已取得了突破，呈现出良好的发展势头，产业规模逐年扩大。在“3060双碳”目标的大背景下，石墨烯材料作为新兴技术，不仅需要重视自身发展绿色化的问题，同时也要思考如何利用自身材料性能优势为其他产业绿色低碳发展提供技术解决方案。

本标准将聚焦不同工艺的石墨烯材料绿色制备。石墨烯材料的制备方法通常分为“自上而下”(Top-Down)和“自下而上”(Bottom-Up)两类，见图1。其中，自上而下是指以石墨为原材料，采用物理、化学方法得到石墨烯材料，典型代表有微机械剥离法、液相剥离法、氧化还原法、电化学法、电弧放电法等；自下而上是指以碳氢化合物、单晶硅等含有C元素的材料为原材料，在高温、超真空等环境下制备出石墨烯材料，典型代表有化学气相沉积(CVD)法、等离子体化学气相沉积(PECVD)法、SiC外延生长法、有机分子合成法等。



图1 石墨烯材料制备方法

本部分是针对CVD法制备石墨烯薄膜，以国家相关标准为基础，结合石墨烯材料具体的工艺而制定。这些基础国家标准有《绿色产品评价通则》(GB/T 33761-2017)、《绿色工厂评价通则》(GB/T36132-2018)、《行业循环经济实践技术指南编制通则》(GB/T 39161-2020)等。由于不同的应用场景对产品的性能要求、成本要求及效率要求不同，各企业采用的技术与工艺会有差异，指南中所录数据及技术为编制人员对典型工艺与技术的梳理，可能与企业实际生产状况存在偏差，属正常现象，文件发布实施后会根据产业发展情况及规范化程度同步对文本进行相应的修订与更新。

石墨烯材料绿色制备与温室气体排放核算指南

第 1 部分：石墨烯薄膜

1 范围

本文件梳理了工业制备石墨烯薄膜的典型工艺流程，列举了原料、能耗等关键因素的消耗范围，整理了典型工艺的温室气体排放核算方法，提出了绿色制备途径，推荐了绿色制备最佳实践与潜在技术和碳减排建议，并给出了企业台账的模板参考。本文件提供了石墨烯材料制造过程中的减量化、资源化及再利用、无害化方面的指南。

本文件适用于绿色园区规划、绿色厂房建设、绿色工艺评价、绿色投资决策等。

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（包括所有的修改单位）适用于本文件。

GB/T 32150-2015 工业企业温室气体排放核算和报告通则

GB/T 32151.10-2015 温室气体排放核算与报告要求 第 10 部分：化工生产企业

T/CGIA001 石墨烯材料术语和代号

3 术语和定义

T/CGIA 001 中界定的及下列术语和定义适用于本文件。

3.1 石墨烯 graphene

每一个碳原子以 sp^2 杂化与三个相邻碳原子键合形成的蜂窝状结构的碳原子单层。

注：它是许多碳材料的构建单元。

3.2 石墨烯材料 graphene materials, GM

由石墨烯（3.1）单独或紧密堆垛而成、层数不超过 10 层的二维材料及其衍生物。

注 1：石墨烯材料包括单层石墨烯、双层石墨烯、多层石墨烯。

注 2：常见改性方式包括氧化、氢化、氟化、磺化或异质掺杂等。

注 3：石墨烯材料的存在形态有：薄膜、粉体、浆料和三维构造体。

3.3 石墨烯薄膜 graphene film

在特定基底表面上生长形成的连续石墨烯材料（3.2）。

3.4 绿色制备 green preparation

以合理利用资源、节约成本、降低环境污染、保障人体健康与安全为目标，对将原材料转变为产品

的工序和环节进行控制，以达到其工艺绿色性，使得产品制造过程实现减量化、资源化及再利用、无害化。

注 1：减量化是指在生产过程中减少资源消耗和废物产生。

注 2：资源化及再利用是指将废物作为原料进行利用或者进行再生利用、对热能等能源进行回收和循环利用。

注 3：无害化是指避免使用有毒有害的原料或产生有毒有害的产物。

3.5 温室气体 greenhouse gas

大气层中自然存在的和由于人类活动产生的能够吸收和散发由地球表面、大气层和云层所产生的、波长在红外光谱内的辐射的气态成分。

注 1：京都议定书中规定的 6 种温室气体为：二氧化碳（CO₂）、甲烷（CH₄）、氧化亚氮（N₂O）、氢氟碳化合物（HFCs）、全氟碳化合物（PFCs）、六氟化硫（SF₆）。

[来源：GB 32150—2015，3.1]

注 2：本文件中涉及的温室气体主要指甲烷（CH₄）。

3.6 核算单元 accounting unit

从石墨烯材料制备的生命周期考虑，纳入到企业生产系统中温室气体（3.5）核算的、物料往来易于计量的区块。

3.7 碳源流 carbon source flow

流入或流出某个核算单元的化石燃料、含碳的原材料、含碳的产品或含碳的废弃物。

3.8

过程排放 process emission

在生产、废弃物处理处置等过程中除燃料燃烧之外的物理或化学变化造成的温室气体（3.5）排放。

[来源：GB 32151.10--2015，3.8]

3.9 排放因子 emission factor

表征单位生产或消费活动量的温室气体排放的系数。

[来源：GB/T 32150--2015，3.13]

3.10 逸散排放 Fugitive emission

因封闭不严或未封闭造成的气体有组织或无组织排放。

4 典型制备工艺

CVD 法制备石墨烯薄膜主要包括基底预处理（根据应用需求不同，可无此过程）、薄膜生长、薄膜转移三个主要环节，常以金属（或无机非金属）箔带为生长基底，整个过程涉及能源的消耗（电力）和资源的消耗（基底、碳源、化学试剂、有机辅料等），产出石墨烯薄膜及其他废气、废液及废热，制备工艺流程见图 2。

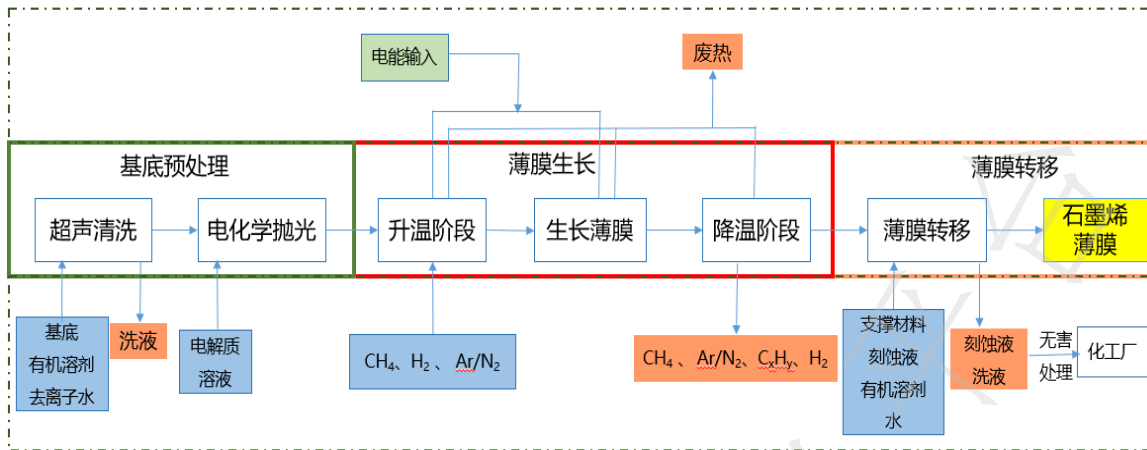


图2 石墨烯薄膜制备关键环节示意图

注：绿色部分为流入核算单元的能源

蓝色部分为流入核算单元的含碳原材料及其他原材料

黄色部分为流出核算单元的含碳主产物

橙色部分为流出核算单元的含碳副产物及其他副产物

5 制备工艺绿色化关键因素分析

以实际生产制备 1 平方米石墨烯薄膜为例，基于典型制备工艺的原料与能耗消耗范围见表 1。不同企业因规模化程度、最终产品的应用需求、选用的工艺、成本效率的考虑不同而导致数据存在一定差异，属正常现象。

表 1 石墨烯薄膜制备过程中资源、能源、主产物、副产物消耗情况表

阶段	工艺流程	资源		能源		主产物		副产物	
		名称	消耗量	名称	数量	名称	数量	名称	数量
预处理	物理清洗	(1) 有机溶剂（丙酮、乙醇等）	(1) 0~5L	超声清洗机 电化学设备	0~0.5 kWh	铜箔	1~1.3m ²	有机洗液	0~10L
	电化学抛光	(2) 水 (3) 铜箔	(2) 0~5L (3) 1~1.3m ²						
薄膜生长	升温阶段	(1) 甲烷 (2) 氮/氩气 (3) 氢气	(1) 0.1~1L (2) 3~6L (3) 0.5~10L	CVD 炉	9~20 kWh	石墨烯薄膜/ 铜箔	1~1.3m ²	反应废气	3~16L
	保温阶段								
	生长阶段								
	降温阶段								
薄膜转移	旋涂&烘干	(1) 转移支撑材料 (2) 刻蚀液 (3) 水 (4) 有机溶剂（丙酮、乙醇等）	(1) 5~10g (2) 0.5~1L (3) 1~5L (4) 1~5L	水浴锅 旋涂仪 鼓风干燥箱	0~0.8 kWh	石墨烯薄膜	1m ²	刻蚀废液&洗液	2~10L
	刻蚀&清洗								
	转移&烘干								
	除 PMMA								

6 温室气体排放核算

6.1 核算单元反应过程分析

以甲烷为碳源，高温裂解后的活性基团为 C_xH_y 和 H 原子， C_xH_y 基团以含碳粒子气体的形式排放，H 原子结合成氢气与反应过程中通入的氢气一同排放，生产过程不产生二氧化碳等其他温室气体，制备过程本身为汇碳过程，制备过程反应机理如公式（1）所示。



6.2 核算步骤

6.2.1 核算范围

对石墨烯薄膜制备过程的碳源流分析可知，整个核算单元内无化石燃料燃烧、无回收外供 CO_2 、无输出的电力热力，需纳入核算部分的温室气体类型包括：

- 过程排放：包括反应过程排放（公式（1））、废弃物处理排放及逸散排放
- 购入电力、热力产生的排放

石墨烯薄膜企业制备过程产生的温室气体排放总量按公式（2）计算

$$E = E_{\text{过程}} + E_{\text{购入电}} + E_{\text{购入热}} \quad (2)$$

式中：

- E ——核算单元中温室气体排放总量，单位为吨二氧化碳当量(tCO_2e)；
- $E_{\text{过程}}$ ——核算单元温室气体的过程排放，单位为吨二氧化碳当量(tCO_2e)；
- $E_{\text{购入电}}$ ——核算单元购入电力产生的二氧化碳排放，单位为吨二氧化碳当量(tCO_2e)；
- $E_{\text{购入热}}$ ——核算单元购入热力产生的二氧化碳排放，单位为吨二氧化碳当量(tCO_2e)；

6.2.2 核算单元的过程排放

石墨烯薄膜生产的过程排放量按（3）计算

$$E_{\text{过程}} = E_{\text{反应过程}} + E_{\text{废物处置}} + E_{\text{逸散排放}} \quad (3)$$

式中：

$E_{\text{反应过程}}$ ：反应过程（原料反应）中产生的二氧化碳排放，按公式（4）计算。

$E_{\text{废物处置}}$ ：通过本文件第 4 部分碳源流梳理可知，石墨烯薄膜制备过程中废弃物主要为刻蚀及清洗废液，废液的处置以委托第三方为主，通过第三方处置废液的， $E_{\text{废物处置}}$ 为零。

$E_{\text{逸散排放}}$ ：核算单元中逸散性排放产生的各种温室气体排放总量，单位为吨二氧化碳当量(tCO_2e)，按照公式（5）计算：

$$E_{\text{反应过程}} = AD_{\text{甲烷}} \times CC_{\text{甲烷}} - [(AD_{\text{石墨烯薄膜}} \times CC_{\text{石墨烯薄膜}}) + (AD_{\text{含碳粒子}} \times CC_{\text{含碳粒子}})] \times \frac{44}{12} \quad (4)$$

式中：

$AD_{\text{甲烷}}$ ——甲烷碳源的投入量，单位为吨（t）；

- CC_{甲烷} ——甲烷碳源的含碳量，单位为吨碳每吨（tC/t）；
- AD_{石墨烯薄膜} ——石墨烯薄膜产品的产量，单位为吨（t）；
- CC_{石墨烯薄膜} ——石墨烯薄膜产品的含碳量，单位为吨碳每吨（tC/t）；
- AD_{含碳粒子} ——其他含碳粒子的量，单位为吨（t）；
- CC_{含碳粒子} ——其他含碳粒子的含碳量，单位为吨碳每吨（tC/t）；
- $\frac{44}{12}$ ——二氧化碳与碳的相对分子质量之比。

$$E_{\text{逸散排放}} = M_{\text{甲烷}} \times GWP_{\text{甲烷}} \quad (5)$$

式中：

$M_{\text{甲烷}}$ ：逸散排放到大气中的甲烷的质量，单位为吨（t）

$GWP_{\text{甲烷}}$ ：甲烷的全球变暖潜势值，100年时间框架内取值 28

6.2.3 核算单元的电力、热力购入排放

购入电力/热力产生的二氧化碳排放量按（6）计算

$$\begin{aligned} E_{\text{购入电}} &= AD_{\text{购电量}} \times EF_{\text{电}} \\ E_{\text{购入热}} &= AD_{\text{购热量}} \times EF_{\text{热}} \end{aligned} \quad (6)$$

AD_{购电量} ——核算单元中购入的电力，单位为兆瓦时（MWh）；

EF_电 ——区域电网平均供电排放因子，单位为吨二氧化碳每兆瓦时（tCO₂/MWh）；

AD_{购热量} ——核算单元中购入的电力，单位为吉焦（GJ）；

EF_热 ——热力消费的排放因子，单位为吨二氧化碳每吉焦（tCO₂/GJ）。

7 制备工艺绿色化途径

7.1 减量化及资源化途径

7.1.1 降低制备过程的物料消耗

7.1.1.1 采用无转移工艺，如在玻璃表面或石英表面直接生长，避免基底的消耗；

7.1.1.2 采用鼓泡法，机械剥离法、辊对辊直接转移法等基底可循环使用的工艺，避免基底的消耗；

7.1.1.3 采用辊对辊转移、机械法剥离等直接转移技术，避免间接转移支撑材料（如 PMMA、热释放胶带、PDMS）的消耗；

7.1.1.4 增加气体循环利用系统，回收利用反应后排放的氢气、氮气、未反应的甲烷气体。

7.1.2 减少制备过程中的能源消耗

7.1.2.1 降低石墨烯薄膜制备温度，开发低温生长工艺或等离子体辅助低温工艺制备技术；

7.1.2.2 提高制备过程的能源利用率，提高制备设备的批次产能，如采用卷对卷、批对批、大腔体等大规模制备技术。

7.2 无害化及再利用途径

7.2.1 避免有毒有害副产物产生

7.2.1.1 避免丙酮/PMMA 有机废液产生,可采用无溶胶工艺,如干法煅烧 PMMA、热剥离胶带转移技术。

7.2.1.2 避免刻蚀废液的产生,可采用电化学鼓泡法、机械剥离法、辊对辊转移法等免刻蚀技术。

7.2.1.3 可采用更易回收利用及工业附加值高的刻蚀液,如 CuCl_2 刻蚀液。

7.2.2 避免温室气体使用或产生

7.2.2.1 采用液态或固态等非温室气体作为碳源,减少温室气体的使用和排放。

7.2.2.2 增加温室气体甲烷的回收利用,减少逸散排放。

8 绿色制备最佳实践与潜在绿色技术案例

8.1 基底预处理阶段

8.1.1 无转移玻璃表面生长

在耐高温玻璃、熔融态玻璃、常规玻璃表面无转移生长,示例技术见附录 A.1。

8.1.2 无转移 SiO_2 基底直接生长

采用物理气相沉积与化学气相沉积相结合、双温区技术、金属助剂辅助技术实现石墨烯薄膜在 SiO_2 表面直接生长,示例技术见附录 A.2。

8.2 薄膜生长阶段

8.2.1 液态镓低温生长技术

利用常温下为液态的镓液作为催化剂,实现石墨烯薄膜的生长,示例技术见附录 A.3。

8.2.2 连续式卷对卷制备技术

真空腔室内 CVD 法连续卷对卷制备石墨烯薄膜,示例技术见附录 A.4。

8.2.3 倍增式批对批制备技术

真空腔室内 CVD 法批对批制备石墨烯薄膜,示例技术见附录 A.5。

8.2.4 大腔体冷壁炉制备技术

大腔体冷壁炉工艺 CVD 制备石墨烯薄膜,示例技术见附录 A.6。

8.2.5 呼吸法制备大面积石墨烯薄膜

通过压强差在铜箔卷上 CVD 法制备石墨烯薄膜,示例技术见附录 A.7。

8.3 薄膜转移阶段

8.3.1 免刻蚀法

采用热剥离胶带辅助转移、辊对辊直接转移、电化学间接转移、机械剥离等无需刻蚀的工艺，示例技术见附录 A.8。

8.3.2 刻蚀法

采用绿色刻蚀液及带电压连续刻蚀技术等刻蚀成本低、环境友好工艺，示例技术见附录 A.9。

9 碳排放管理与措施

9.1 建立温室气体排放台账，明确自身“碳家底”

企业可选取适用的标准或规范对产品进行温室气体排放核算统计，明确自身生产和运营范围内的碳排放量，定期进行自我二氧化碳排放核算；建立企业温室气体排放核算的规章制度，包括负责机构和人员、工作流程和内容、工作周期和时间节点等。温室气体排放核算台账见附录 B。

9.2 积极采用清洁能源，制定梯度减排目标

企业宜根据当前温室气体排放总量，围绕自身业务特征，结合“碳达峰”和“碳中和”目标，制定梯度减排目标和规划，制定具体行动路线图，出台自身减排时间表。同时积极布局采用清洁能源，如风能、光能、水能等，提高企业的绿色水平，逐步降低火力电能的使用比例。

9.3 数字化赋能，建立全供应链碳排放管理体系

“智慧+”技术已经成为实现碳中和的有利抓手，企业可通过数字技术赋能，在产品的设计、开发、生产、管理、经营等多个环节中可广泛利用信息技术，加速建设企业全供应链的碳减排工作；转变现有生产管理理念，进行全方位数字化转型。

9.4 定期关注产业政策，注重碳风险管理与信息披露

企业应定期关注与碳排放、三废处理等相关的产业政策，对发布的标准、法规、要求等密切关注，适时建立自己的碳风险管理体系，系统评估碳风险，采取主动防范、控制、补偿、承担和机遇转化相结合的方式，进行碳风险管理，并定期更新碳风险管理体系。在信息披露方面，企业应建立合理的信息披露制度，符合政府或市场规定的报告披露要求。

附录 A

(资料性)

绿色制备最佳实践与潜在技术

A.1 无转移玻璃表面生长技术

A.1.1 耐高温玻璃表面生长

以石英玻璃、硼硅玻璃、蓝宝石玻璃等耐高温玻璃作为基底，1000℃下采用常压 CVD 法生长 2-6h，碳源可在玻璃表面直接高温裂解生成石墨烯薄膜；

A.1.2 熔融态玻璃表面生长

采用常压 CVD 法，碳源在退火后的熔融态玻璃表面经高温热解生长成石墨烯薄膜，此工艺可将石墨烯制备引入玻璃熔体成型生产过程，实现石墨烯玻璃在线生产；

A.1.3 低温下玻璃表面生长

采用等离子化学气相沉积 (PECVD)，低压 400-600℃下可生长出呈网络状直立的石墨烯薄膜，薄膜的厚度可以通过调节碳源浓度和生长时间来控制^[4]。

A.2 无转移 SiO₂基底直接生长技术

A.2.1 PVD+CVD 制备石墨烯薄膜

采用物理气相沉积工艺 (PVD) 在石英基片上生长 Cu 薄膜，然后采用 CVD 工艺在 Cu 薄膜表面生长石墨烯，原位生长的石墨烯薄膜不需后期专门的转移处理；

A.2.2 SiO₂基底上双温区无金属催化直接生长

通过双温区 CVD 系统 (高温区 1100℃，低温区 800℃)，高温区分解，低温区生长，利用抛光石英表面与石墨烯之间的吸附能高于石墨烯之间的吸附能，C 原子更趋向于吸附在石英基片的表面而不是堆垛在石墨烯晶核的顶部，制备高品质石墨烯薄膜^[8]。

A.2.3 金属助剂辅助无转移生长

利用含金属前驱体的醋酸铜提供铜团簇，以实现石墨烯生长过程中的金属催化，辅助石墨烯在绝缘衬底上的直接生长。借助独立的加热系统，使醋酸铜挥发，将其输送到反应腔体中，在高温下裂解得到铜团簇。铜团簇能够显著降低甲烷的裂解能垒，实现碳源的充分裂解，并在晶圆级绝缘衬底上生长出高品质无需转移的石墨烯。该方法得到的石墨烯无铜残留，具有较高的结晶质量，多层区域得以抑制，并显示出高载流子迁移率^[6]。

A.3 液态镓低温生长技术

在真空腔室中，选用有机柔性基底，利用常温下为液态的镓液作为催化剂，在镓液池中通入甲烷、乙烯、乙炔等含碳气体作为碳源，在较低温度下 (70-280℃)，通过收卷辊和放卷辊配合，实现了连续、低温制备石墨烯薄膜，薄膜可以直接生长在目标基底上，避免了繁杂的转移过程^[14]。

A.4 连续式卷对卷 CVD 制备技术

在真空腔室中设计气路系统和动力辊系统，采用传统 CVD 方法，金属箔带从驱动辊传至生长辊，生长辊配有局部加热装置，含碳气体在加热部分被催化分解生成石墨烯薄膜，薄膜随箔带传送至快速冷却装置，可在数十秒内降至室温，冷却后的箔带与附有热释胶带的卷轴一起收到收卷辊，热释胶带既可以作为转移时的支撑材料，又可作为保护层材料^[15]。

A.5 倍增式批对批 CVD 制备技术

倍增式批对批技术提供了一种石墨烯夹具及制备方法，由两侧支架固定一批间隔 5-10mm 的水平支撑棒，生长基底排列挂在水平支撑棒上，夹具及箔带一起放入 CVD 炉中。这种工艺结构简单，易于加工，成本较低，且易于装样，适合中小面积的石墨烯薄膜批量化生产，且生产过程中金属催化剂不产生褶皱，提高成品质量，同时提高了单炉制备量，提高生产效率^[16]。

A.6 大腔体冷壁炉制备技术

采用不锈钢外壳炉体，内壁有加热层和保温层，加热方式为加热棒加热，反应腔分为进样舱、工艺舱、出样舱，各舱室相连并通过插板阀控制真空度，腔室之间通过自动挂架控制样品的进出。此工艺可以实现进样的同时出样，提高了生产效率；其次，电阻加热式冷壁炉的理论使用年限比传统石英管寿命长，而且尺寸不受加工工艺限制，最大可达 2000mm，而石英管炉最大 450mm，提高了单炉生长效率^[17]。

A.7 呼吸法制备大面积石墨烯薄膜

将铜箔卷绕起来，为了防止铜箔高温下粘连，铜箔两端放置宽 1cm，厚 1mm 的石墨毡条，毡条具有多孔结构且耐高温，可以将铜箔隔开同时保证气体流通。同时利用人体“呼吸”原理，提出一种“呼吸”法（B-CVD）通过控制腔体的压强，实现反应室内的气体交换，解决了气体流通不畅的问题，从而制得了大面积（110cm*25cm）的石墨烯薄膜^[5]。

A.8 免刻蚀法

在刻蚀法转移法中，Cu 基底刻蚀的成本损耗超过了 50%，加上废液回收及环境成本，大大限制了石墨烯产品的市场竞争力。因此，采用非刻蚀手段，将 Cu 基底与石墨烯完整分离，既可以大大提高转移效率，又可实现 Cu 基底的循环再生长，减少转移成本。虽然目前通过免刻蚀法转移的薄膜质量与刻蚀法相比仍有一定差距，但通过工艺的改进，可以将得到石墨烯损伤程度控制在可应用范围。且由于其快速、低成本、环境友好，符合绿色制备观念，具有很好的工业化发展前景。

A.8.1 热剥离胶带辅助转移

用热剥离胶带作为支撑膜，热剥离胶带在常温下具有较强的粘性，在 80-120 °C 时其粘性则迅速丧失。常温下热剥离胶带附在 Cu 基的石墨烯表面，Cu 刻蚀后，将热剥离胶带/石墨烯贴附在目标基底上，加热 80-120 °C，使热剥离胶带丧失粘性与基底脱离，石墨烯则被保留在了目标基底上。此方法不涉及除胶过程中的丙酮处理（湿法），也不涉及高温处理（干法），可将石墨烯转移到不耐丙酮、不耐高温的有机基底上，如 PET 基底，PVDF 基底。

A.8.2 辊对辊直接转移

目标基底上附有胶黏剂，目标基底与生长有石墨烯薄膜的基底通过热辊滚压结合，石墨烯与目标基底间形成结合力，降温后再通过冷辊将石墨烯薄膜与基底分离。该方法与半导体领域的真空镀膜、沉积、

热压等工艺相互兼容，有助于实现大规模二维材料的应用，因此也是目前效率最高的转移方法。

A. 8. 3 电化学间接转移（鼓泡法）

利用电化学的方法，施加一个较小的电流时，水分解产生的大量氢气气泡将涂覆转移介质的二维材料与金属基体剥离，转移至目标基底后去除转移介质。转移完成后，生长基体不会受到损伤，可重复利用。使用鼓泡法分离二维材料与金属基体，速度快、效率高，避免了二维材料在溶液中的长时间浸泡，获得的二维材料样品更加清洁，并且节约了基体材料成本，适用于大面积的二维材料转移。

A. 8. 4 机械剥离技术直接转移

将目标基底与石墨烯通过环氧树脂连接，通过测量石墨烯与生长基体之间的粘附力，采用了一定的力学参数使石墨烯可以从生长基体上完全脱落，而不破坏生长基体，从而实现无损转移。此外，生长衬底可以继续用于生长单层石墨烯。这种转移方法可以有效地实现单层石墨烯转移，同时降低生产成本。

A. 9 刻蚀法

A. 9. 1 CuCl_2 溶解基底的直接转移

采用液相刻蚀剂溶解生长基底时， HNO_3 刻蚀速度快，同时也可避免铁离子残留影响，但是会产生氮氧化物有害气体； FeCl_3 反应更加温和，但存在金属掺杂风险；过硫酸铵无金属离子残留影响，但刻蚀时间长；建议工业可选用 CuCl_2 作为刻蚀剂，与铜基底发生反应： $\text{CuCl}_2 + \text{Cu} \rightarrow 2\text{CuCl}$ ，废液更利于 Cu 的回收利用，具有更高的工业价值^[11]。

A. 9. 2 带电压连续刻蚀技术

采用统刻蚀液（硫酸铜盐酸混合溶液、过硫酸铵溶液、氯化铁溶液），通过通入 15-30V 电压，以金属为阴极，目标刻蚀体（由目标衬底、石墨烯薄膜和金属基板组成）为阳极，目标刻蚀体通过放样系统（进料卷绕装置轴）通过刻蚀液，经过刻蚀后得到成品（由目标衬底和石墨烯薄膜），在收样系统（出料卷绕装置轴）收样。此方法可以加快金属基板和化学试剂的反应速率，从而提高石墨烯薄膜的转移速率^[18]。

附录 B

(资料性)

温室气体排放核算台账表

企业名称：_____ 20____年度石墨烯薄膜制备温室气体排放核算表

源 类 别	生产过程产生的二氧化碳排放量							外购电力、热力产生的二氧化碳排放量		合计 (t)
	原料甲烷 投入量(t)	原料含碳量 (tC/t)	石墨烯薄膜 产量(t)	石墨烯薄膜含 碳量 (tC/t)	含碳粒子量 (t)	含碳粒子的含 碳量 (tC/t)	散逸排放的甲 烷量(t)	购入电力(MWh)	购入热力(GJ)	
1月										
2月										
3月										
4月										
5月										
6月										
7月										
8月										
9月										
10月										
11月										
12月										

1. 活动数据的获取：原料消耗表、产品产量表、企业能源平衡表、财务报表（原料购买量、电力/热力销售额、产值）等。

2. 排放因子的获取：

(1) 电力消费的排放因子应根据企业生产低及目前东北、华北、华东、华中、西北、南方电网划分，选用国家主管部门的最近年份发布数据相应区域电网排放因子

(2) 热力消费的排放因子可取推荐值 0.11tCO₂/GJ, 也可采用政府主管部门发布的官方数据。

参 考 文 献

- [1] GB/T 39168-2020 钢铁行业循环经济实践技术指南
- [2] GB/T 32150-2015 工业企业温室气体排放核算和报告通则
- [3] GB/T 32151.10-2015 温室气体排放核算与报告要求 第10部分：化工生产企业
- [4] 石墨烯玻璃：玻璃表面上石墨烯的直接生长，北京大学，陈旭东，刘忠范
- [5] 呼吸法制备大面积石墨烯薄膜，电子科技大学硕士学位论文，王跃，李雪松
- [6] National Science Review, NSR 北京大学、苏州大学、南京航空航天大学
- [7] 大面积石墨烯薄膜转移技术研究进展，北京航空材料研究院，陈牧
- [8] 石墨烯的制备、表征及光电性质应用研究，山东师范大学博士学位论文，许士才
- [9] 石墨烯薄膜的制备方法及应用研究进展，新奥科技发展有限公司，煤基低碳能源国家重点实验室，何延如
- [10] 化学气相沉积石墨烯薄膜的洁净转移，张晓波
- [11] 石墨烯薄膜的宏量转移及性能研究，电子科技大学硕士学位论文，陈远富，李雪松
- [12] 上海交通大学硕士论文《化学气相沉积法制备石墨烯、转移和表征研究》陈吉
- [13] 电子科技大学硕士论文《石墨烯薄膜的宏量转移及性能研究》张羽丰
- [14] CN 211645381 U 一种卷对卷石墨烯薄膜生长设备
- [15] CN 102976318 B 卷对卷石墨烯制备设备
- [16] CN104477893 一种倍增式制备石墨烯的夹具以及制备石墨烯的方法
- [17] CN 106517163 B 一种用于 CVD 法制备石墨烯的冷壁炉及连续生产方法
- [18] CN 106986334 A 一种石墨烯薄膜的转移方法及系统
-