



Application Note AN-RA-005

# Charakterisierung einwandiger Kohlenstoffnanoröhren mittels Raman-Spektroelektrochemie

Die Spektroelektrochemie ist ein kombiniertes Verfahren, das in einem einzigen Experiment sowohl elektrochemische als auch spektroskopische Informationen zu einem chemischen System liefert, d. h. es bietet Informationen aus zwei unterschiedlichen Blickwinkeln. Die Raman-Spektroelektrochemie könnte als eine der besten Messtechniken sowohl für die Charakterisierung als auch für das Verständnis des Verhaltens von Kohlenstoffnanoröhren-Filmen angesehen werden, da sie traditionell dazu

verwendet wird, Informationen über deren Oxidations- und Reduktionsprozesse sowie über die Schwingungsstruktur zu erhalten. In dieser Application Note wird beschrieben, wie das SPELECRAMAN-Messgerät zur Charakterisierung einwandiger Kohlenstoffnanoröhren (single-walled carbon nanotubes, SWCNT) durch Untersuchung ihrer elektrochemischen Dotierung in wässriger Lösung sowie zur Bewertung ihrer Defektdichte eingesetzt wird.

## EINFÜHRUNG

Die Raman-Spektroelektrochemie ist eine der leistungsfähigsten Techniken zur Charakterisierung von Kohlenstoff-Nanomaterialien. Insbesondere Kohlenstoffnanoröhren (CNT) sind aufgrund ihrer außergewöhnlichen mechanischen, elektronischen und thermischen Eigenschaften eines der interessantesten Materialien für elektrochemische Untersuchungen. Die Raman-Spektroelektrochemie

könnte als eine der besten Techniken sowohl für die Charakterisierung als auch für das Verständnis des Verhaltens von CNT-Filmen angesehen werden. Diese Multi-Response-Technik wird traditionell eingesetzt, um Informationen über die Oxidations- und Reduktionsprozesse und die Schwingungsstruktur von CNT-Filmen zu erhalten.

## MATERIAL UND METHODEN

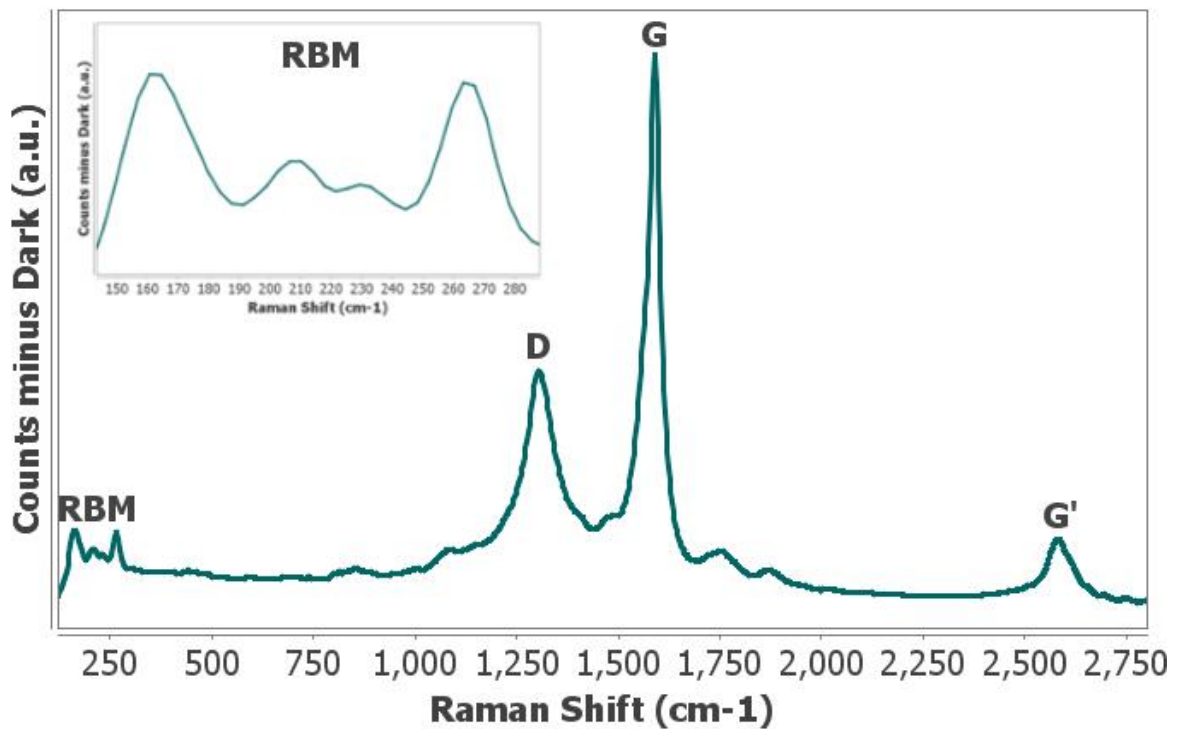
Das SPELEC RAMAN-Messgerät, mit einem 785-nm-Laser ausgestattet, wird zur Charakterisierung einwandiger Kohlenstoffnanoröhren (110SWCNT-Elektrode) sowie zur Untersuchung ihrer elektrochemischen Dotierung in wässriger Lösung verwendet. In dieser Application Note wurde die anodische Aufladung durch Scannen des Potentials

von 0,0 V zu verschiedenen höheren Potentialen und zurück zu 0,0 V bei einer Scangeschwindigkeit von 0,05 V s<sup>-1</sup> in wässriger 0,1 M KCl-Lösung untersucht. Die Raman-Spektren wurden mit einer Integrationszeit von 1 s aufgenommen, so dass dynamische Analysen durchgeführt werden konnten.

## ERGEBNISSE

Die Charakterisierung der 110SWCNT-Elektrode erfolgte mittels Raman-Spektroskopie. Das Raman-Spektrum der SWCNTs (**Abbildung 1**) weist vier Hauptbänder auf: radiale Atmungsmode (RBM),

defektinduzierte D-Mode (D), tangential Graphen-Mode (G) und Hochfrequenz-Zwei-Phononen-Mode (G').



**Abbildung 1.** Charakteristisches Raman-Spektrum von DRP-110SWCNT. Vergrößert: RBM-Banden.

Die RBM wird zwischen 120 und 300  $\text{cm}^{-1}$  nachgewiesen und liefert geeignete Informationen über den Durchmesser der Nanoröhren. Es gibt so viele verschiedene CNT-Durchmesser in der Probe wie

differenzierte RBM-Banden im Spektrum auftreten. Die Beziehung zwischen der RBM-Frequenz,  $\omega_{\text{RBM}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) und dem Durchmesser der CNT,  $d_t$  (nm) ergibt sich aus der folgenden Gleichung:

$$\omega_{\text{RBM}} = \frac{A}{d_t} + B \quad (\text{eq. 1})$$

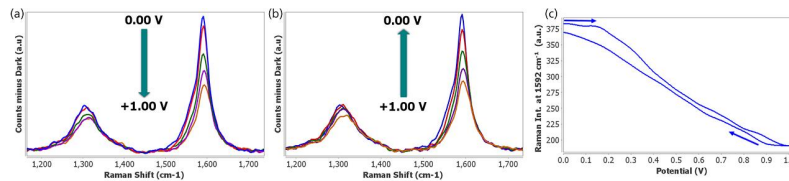
Wobei **A** ( $\text{nm cm}^{-1}$ ) und **B** ( $\text{cm}^{-1}$ ) semiempirische Parameter sind, mit Werten zwischen 220 und 230  $\text{nm cm}^{-1}$  für A und 10–20  $\text{cm}^{-1}$  für B, abhängig von den Versuchsbedingungen [1]. Wie in der Vergrößerung in Abbildung 1 dargestellt, werden in der 110SWCNT vier RBM-Bänder unterschieden. Entsprechend **Gleichung 1 (eq 1)** und unter Berücksichtigung der Position der RBM-Bänder (**Abbildung 1, Vergrößerung**), betragen die berechneten Durchmesser 1,55 nm, 1,19 nm, 1,07 nm

und 0,92 nm.

Darüber hinaus wurde die elektrochemische Dotierung der 110SWCNT-Elektrode durch Analyse des spektroelektrochemischen Verhaltens der G-Bande untersucht. Diese Bande ist mit den tangentialen Schwingungsmoden der Nanoröhren verbunden und liefert nicht nur Informationen über den metallischen oder halbmetallischen Charakter der Nanoröhren, sondern auch über den Dotierungsprozess.

Die **Abbildungen 2a** und **2b** zeigen Raman-Spektren, die während des Vorwärts- bzw. Rückwärtsscans von 0,0 V bis +1,00 V aufgezeichnet wurden. Die Entwicklung der Raman-Intensität der G-Bande (bei  $1592\text{ cm}^{-1}$ ) mit dem Potential ist in **Abbildung 2c** dargestellt. Wie zu beobachten ist, nimmt die G-Bande von 0,0 V auf +1,00 V ab, wobei eine minimale Intensität bei +1,00 V erreicht wird. Im umgekehrten Scan erreicht die Raman-Intensität am Ende des

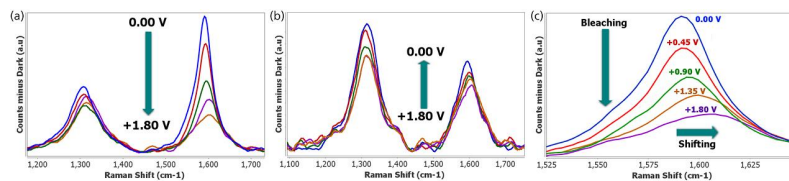
Experiments eine nahezu ähnliche Intensität wie der Ausgangswert. Die Position der G-Bande wird während der elektrochemischen Dotierung nicht verändert. Änderungen der Raman-Intensität hängen mit der Verarmung/Auffüllung von Van-Hove-Singularitäten in den elektronischen Dichtezuständen der SWCNTs zusammen, und das Ausbleichen der G-Bande ist mit Änderungen der Resonanzbedingungen verbunden [2].



**Abbildung 2.** Raman-Spektren, aufgenommen während der positiven elektrochemischen Dotierung von 0,0 V bis +1,00 V im Vorwärts- (a) und Rückwärtsscan (b). (c) Entwicklung der G-Bande mit dem Potential während des anodischen Ladevorgangs.

Auch die elektrochemische p-Dotierung wurde von 0,0 V bis hin zu positiveren Potentialen untersucht. **Abbildung 3** zeigt die Raman-Spektren, die durch Scannen des Potentials von 0,0 V bis +1,80 V erhalten wurden. **Abbildung 3a** zeigt, wie die G-Bande beim Vorwärtsscan abnimmt. Beim Rückwärtsscan (**Abbildung 3b**) nimmt die Raman-Intensität jedoch nur geringfügig zu und erreicht nicht annähernd die

Werte der Ausgangsintensität. Darüber hinaus wird nicht nur das Ausbleichen dieser Bande beobachtet, sondern auch eine Aufwärtsverschiebung während der anodischen Aufladung (**Abbildung 3c**). Dieser Effekt auf die Position der G-Bande wird durch Änderungen der Federkraftkonstante der CC-Bindungen und auch durch die Renormierung der Phononen erklärt [3].



**Abbildung 3** Raman-Spektren, aufgenommen während der positiven elektrochemischen Dotierung von 0,0 V bis +1,80 V im Vorwärts- (a) und Rückwärtsscan (b). (c) Spektroelektrochemisches Verhalten der G-Bande während des anodischen Ladevorgangs.

Die zeitaufgelöste Raman-Spektroelektrochemie liefert auch wertvolle quantitative Informationen. Da die Intensität der G-Bande nicht von Defekten abhängt, wurde traditionell das  $I_D/I_G$ -Intensitätsverhältnis zur Bewertung der Defektdichte verwendet. **Tabelle 1** zeigt das  $I_D/I_G$ -Verhältnis bei

verschiedenen positiven Potentialen und belegt, dass das Verhältnis mit dem Potential zunimmt. Der Vergleich zwischen  $I_D/I_G$  bei +1,00 V und +1,80 V zeigt, dass das Verhältnis bei +1,80 V mehr als doppelt so hoch ist wie bei +1,00 V, da im SWCNT-Film elektrochemisch mehr Defekte erzeugt werden.

**Tabelle 1.** ID/IG-Intensitätsverhältnis mit Potential.

| Oberes Potential | $I_D/I_G$ -Intensitätsverhältnis |
|------------------|----------------------------------|
| + 1,00 V         | 0,51                             |
| + 1,20 V         | 0,80                             |
| + 1,40 V         | 0,91                             |
| + 1,60 V         | 1,16                             |
| + 1,80 V         | 1,26                             |

## FAZIT

Die Raman-Spektroskopie ist aufgrund der resonanten Verstärkung des Raman-Signals eine der besten Methoden zur Charakterisierung von SWCNTs. Darüber hinaus ist die zeitaufgelöste Raman-Spektroelektrochemie eine leistungsstarke Technik zur Untersuchung dynamischer chemischer Systeme, wie zum Beispiel des Ladevorgangs von

Kohlenstoffnanoröhren. Die Entwicklung der Raman-Intensität der G-Bande mit dem Potential erhöht das Verständnis für die Charakterisierung von SWCNTs. Schließlich liefert die Kombination von Raman-Spektroskopie und Elektrochemie geeignete Informationen zur Bewertung der Defektdichte einer SWCNT-Struktur.

## REFERENZEN

1. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, Raman spectroscopy of carbon nanotubes, Physics Reports. 409 (2005) 47–99.
2. L. Kavan, L. Dunsch, Spectroelectrochemistry of carbon nanostructures., ChemPhysChem. 8 (2007) 974–998.
3. M. Kalbac, L. Kavan, L. Dunsch, Effect of Bundling on the Tangential Displacement Mode in the Raman Spectra of Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes during Electrochemical Charging, J. Phys. Chem. C. 113 (2009) 1340–1345.

## CONTACT

Metrohm Schweiz AG  
Industriestrasse 13  
4800 Zofingen

[info@metrohm.ch](mailto:info@metrohm.ch)



### Spektroelektrochemisches Raman-Messgerät (785-nm-Laser)

SPELECRAMAN ist ein Gerät für spektroelektrochemische Raman-Messungen. Es kombiniert in nur einer Box einen Laser der Klasse 3B (785 nm  $\pm$ 0.5), einen Bipotentiostat/Galvanostat und ein Spektrometer (Wellenlängenbereich 787...1027 nm und Raman-Shift 35...3000  $\text{cm}^{-1}$ ) mit einer dedizierten spektroelektrochemischen Software, die eine Synchronisation optischer und elektrochemischer Experimente ermöglicht.



### Mit einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhrchen modifizierte Dickfilmelektrode aus Kohlenstoff

Mit einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhrchen modifizierte Dickfilmelektrode aus Kohlenstoff für die Entwicklung von (Bio-)Sensoren mit einem erweiterten elektrochemischen Aktivbereich.