

Application Note 410000059-B

Charakterisierung von Kohlenstoffmaterialien mit Raman-Spektroskopie

Gemäß den Leitlinien der ASTM E3220

Kohlenstoff-Nanomaterialien wie Graphen, Graphit und Kohlenstoff-Nanoröhren haben jeweils einzigartige physikalische und thermische Eigenschaften, die sie in so unterschiedlichen Branchen wie der Batterieherstellung, dem Bauwesen und der Sportausrüstung wichtig machen. Die Notwendigkeit einer einfachen, sicheren und robusten Charakterisierung dieser Materialien wächst mit ihrer zunehmenden Verbreitung in der

Produktion. Die Raman-Spektroskopie ist aufgrund ihrer Selektivität, Schnelligkeit und der Möglichkeit, Proben zerstörungsfrei zu messen, ein wertvolles Instrument für die Charakterisierung von Kohlenstoff-Nanomaterialien. Kohlenstoffmaterialien weisen in der Regel einfache Raman-Spektren auf, die jedoch eine Fülle von Informationen über die internen mikrokristallinen Strukturen in Bezug auf Peak-Position, Form und relative Intensität enthalten.

EINFÜHRUNG

Raman-Spektren von Materialien auf Graphenbasis, wie in **Abbildung 1** dargestellt, sind durch drei

Hauptpeaks gekennzeichnet: die G-Bande, die D-Bande und die 2D-Bande.

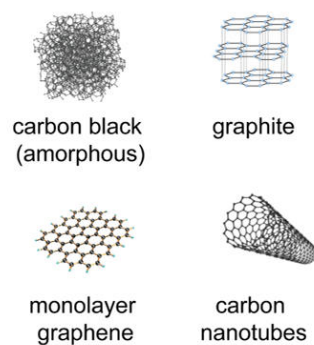


Abbildung 1 Struktur verschiedener Kohlenstoffallotrope.

Die G-Bande erscheint in der Nähe von 1580 cm^{-1} und steht für die Biegebewegung der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome in der Ebene. In hochwertigem Graphen ist die G-Bande sehr scharf, was auf einen hohen Grad an Kristallinität hinweist. Die Position der G-Bande hängt von der Anzahl der Graphenschichten ab, ist aber unabhängig von der Laseranregung. Die D-Bande zeigt Unordnung in einer Graphenprobe an. Diese Bande entsteht durch einen Ringatmungsmodus für doppelt gebundene Kohlenstoffatome. In unberührtem Graphen ist die D-

Bande nicht sichtbar. Die D-Bande wird beobachtet, wenn ein Defekt im Graphen vorhanden ist oder sich der Modus in der Nähe einer Kante befindet. Das D-Band weist ein dispersives Verhalten auf, d. h., es reagiert empfindlich auf die im Experiment verwendete Wellenlänge der Laseranregung. Das 2D-Band ist ein Oberton der D-Bande, und die Spitzenform der 2D-Bande kann zur Bestimmung der Schichtdicke verwendet werden. Wie das D-Band ist auch die 2D-Bande dispersiv und ändert sich leicht mit der Laseranregung.

Wenn die D-Bande den Grad der Unordnung und die G-Bande den Grad der strukturellen Ordnung darstellt, dann kann das berechnete Verhältnis der D- und G-Band-Intensitäten (I_D/I_G) als halbquantitativer Parameter zur Bestimmung der Qualität einer Graphenprobe verwendet werden. Wenn die strukturelle Unordnung in einer Probe zunimmt, steigt I_D/I_G an. Dieser Parameter stellt eine schnelle Qualitätskontrolle dar, die in der Fertigung als Pass/Fail-Test verwendet werden kann. **Abbildung 2** zeigt Raman-Spektren von verschiedenen Kohlenstoff-Nanomaterialien. Unverfälschtes Graphen (rot) enthält nur G- und 2D-Banden; es gibt keine D-Bande. Das Verhältnis zwischen der Intensität der 2D-Bande und der Intensität der G-Bande (I_{2D}/I_G) ≈ 2 .

Graphit (grünes Spektrum) ist durch eine verbreiterte und asymmetrische 2D-Bande gekennzeichnet, und das I_{2D}/I_G -Verhältnis ist viel niedriger. Kohlenstoff-Nanoröhren (schwarzes Spektrum), die aufgerollte Röhren aus Graphen sind, weisen ein leicht geteiltes G-Band auf [1]. Die Krümmung einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren spaltet das G-Band in zwei entartete Moden auf: G+ und G-. Ruß (blaues Spektrum), der die geringste strukturelle Ordnung aufweist, zeigt eine starke D-Bande und hat daher einen hohen I_D/I_G -Wert. Beachten Sie, dass die Laseranregung bei einer anderen Wellenlänge als 532 nm aufgrund ihrer dispersiven Natur zu leichten Verschiebungen in der Position der D-Bande und der 2D-Bande führt.

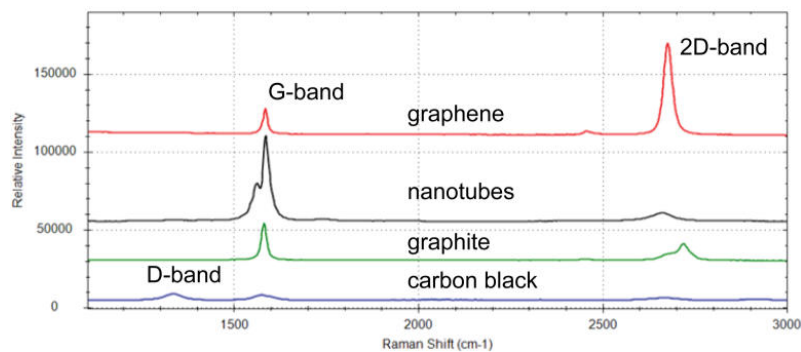


Abbildung 2. Raman-Spektren von Graphen (rot), Kohlenstoffnanoröhren (schwarz), Graphit (grün) und Ruß (blau).

Für alle Messungen von Materialien auf Graphenbasis wurde ein i-Raman® Prime 532H-System verwendet. Das System verfügt über einen 532-nm-Laser, die Laserwellenlänge, die üblicherweise für Raman-Messungen von Kohlenstoff gewählt wird. Das i-Raman Prime ist ein rauscharmes, voll integriertes Raman-System mit hohem Durchsatz und einem integrierten Tablet-Computer. Für alle Messungen

wurde ein Sondenhalter (BAC150B) verwendet, um die faseroptische Sonde zu halten. Ein Gehäusesystem (BAC152C) ist erhältlich, um die Lasersicherheitsklasse 1 in einer Produktionshalle zu erreichen. Die typischerweise verwendete Laserleistung beträgt ~34 mW und die Erfassungszeiten liegen zwischen 30-90 s.

Tabelle 1. Experimentelle Parameter.

Ausrüstung	Erfassungseinstellungen	
i-Raman Prime 532H	Laserleistung	100%
Sondenhalter (BAC150)	Int. Zeit	30–90er s
BWSpec-Software	Mitteilungen	1

VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Bestimmung von I_D/I_G

Richtlinien für die Berechnung von I_D/I_G sind in ASTM E3220 Standard Guide for Characterization of Graphene Flakes [2] dokumentiert. Die Spektren werden vor der Bestimmung der Peakintensität einer Basislinienkorrektur unterzogen. Für die Spektren in **Abbildung 3** wurde ein Algorithmus zur Entfernung der Basislinie auf die Daten in der BWSpec-Software angewendet. Die scharfen Peaks bei $\sim 1550\text{ cm}^{-1}$ und

$\sim 2300\text{ cm}^{-1}$ sind auf Luftsauerstoff bzw. Stickstoff zurückzuführen. Nach der Entfernung der Basislinien werden die Peakintensitäten der D- und G-Banden gemessen, und I_D/I_G kann berechnet werden. Die Software kann so konfiguriert werden, dass sie automatisch I_D , I_G und abgeleitete I_D/I_G aus einem erfassten Spektrum meldet. Die Ergebnisse können leicht in einen Bericht exportiert werden. **Tabelle 2** zeigt die Tabelle, die in der Software erstellt wird.

Tabelle 2. Gemessene I_D , I_G und berechnete I_D/I_G von BWSpec Software. Die Datenquellen stimmen mit denen in **Abbildung 2** überein.

Quelle	D-Bande	G-Bande	D/G
A	2786.3214	1780.7942	0.7166
B	2184.0956	3037.7693	0.7190
C	851.1320	1457.8104	0.5838
D	1318.5770	2123.2700	0.6210
e	5179.8889	3289.7727	1.5745
F	2786.3214	5583.2101	0.4991

In **Abbildung 3** sind die Nanofaserspektren durch Asymmetrie in den G-Banden gekennzeichnet. Der I_D/I_G -Wert des Spektrums (a) ist besonders hoch, was auf ein hohes Maß an struktureller Unordnung in dieser Nanofaserprobe hindeutet. Die Spektren der Rußproben (c-f) sind durch breite D-Banden und G-Banden gekennzeichnet, was auf eine sehr geringe

Kristallinität der Proben hinweist. Die gemessenen I_D/I_G -Werte für die Rußproben liegen alle über 0,5, was auf strukturelle Unordnung in der Probe hinweist. I_D/I_G kann als schneller Offline- oder Atline-Qualitätskontrolltest für hergestelltes Graphen, Graphit, Kohlenstoff-Nanoröhrchen und Rußpulver verwendet werden.

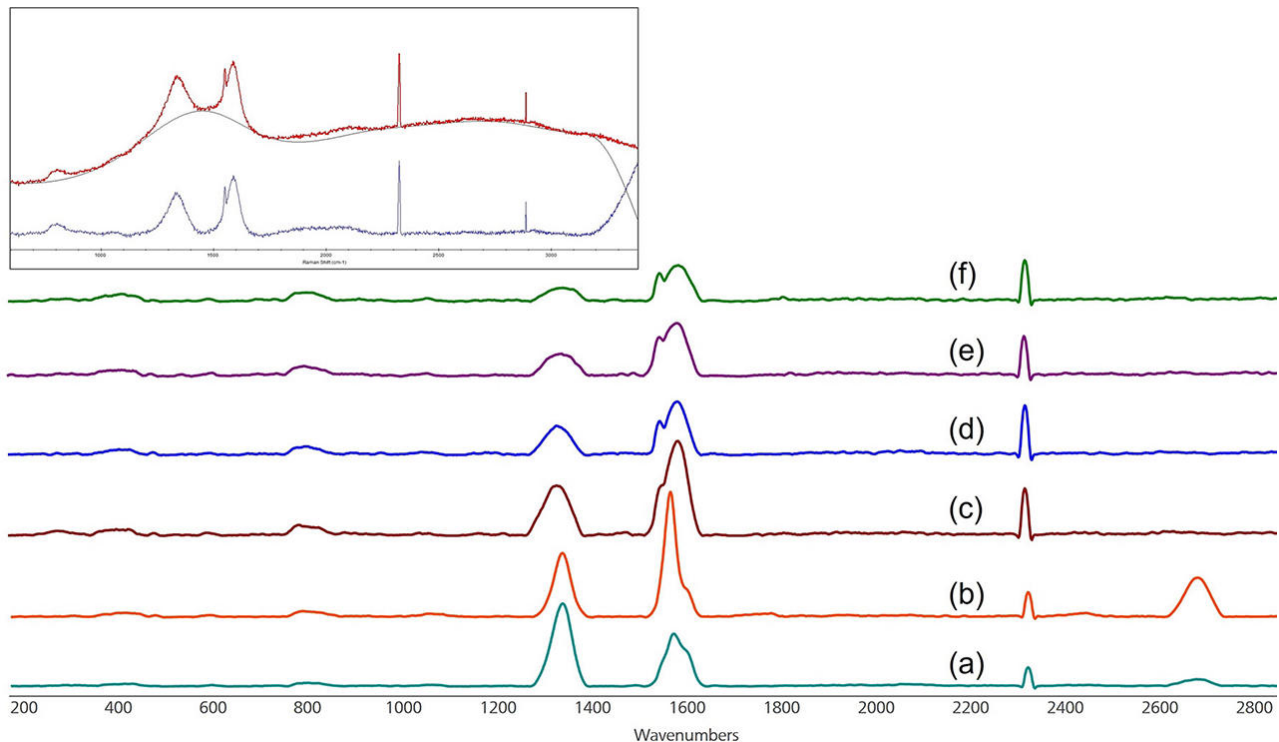
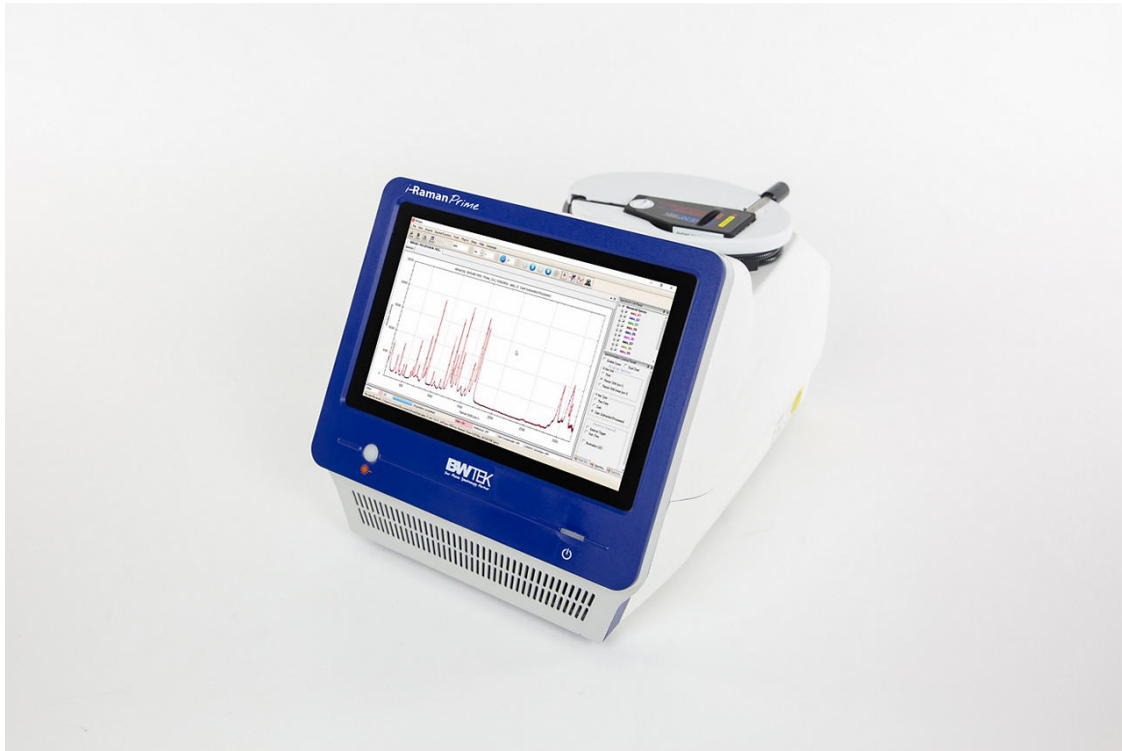


Abbildung 3. Raman-Spektren von Kohlenstoff-Nanofasern (a,b) und Rußpulvern (c-f). Der Einschub zeigt ein Beispiel für die Basislinienkorrektur, die auf alle Daten angewendet wurde. Alle Spektren sind zur Verdeutlichung manuell versetzt.

FAZIT

Die Raman-Spektroskopie ist eine wertvolle Technik zur Charakterisierung von Kohlenstoff-Nanomaterialien. Kohlenstoffspektren sind recht einfach und oft nur durch drei Peaks gekennzeichnet. Die Intensitäten, Formen und Positionen der Peaks geben Aufschluss über die innere Kristallinität der

Probe. Das Verhältnis der Intensität der D-Bande zur Intensität der G-Bande dient als einfacher Indikator für die strukturelle Unordnung einer Probe. Diese I_D/I_G einer Probe kann von Forschern und Herstellern verwendet werden, um ihre Kohlenstoffnanomaterialien zu charakterisieren.



REFERENZEN

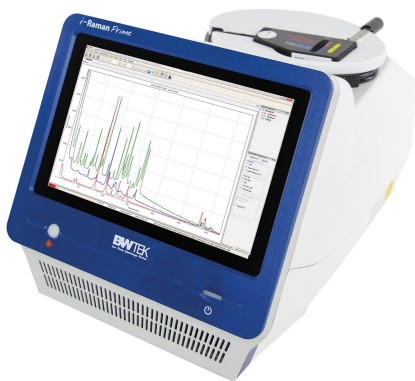
1. Ferrari, A. C. Raman Spectroscopy of Graphene and Graphite: Disorder, Electron–Phonon Coupling, Doping and Nonadiabatic Effects. *Solid State Communications* **2007**, 143 (1), 47–57.
<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.03.052>.
2. ASTM International. *Standard Guide for Characterization of Graphene Flakes*; ASTM E3220-20; ASTM International, 2020.

CONTACT

Metrohm Deutschland
In den Birken 3
70794 Filderstadt

info@metrohm.de

GERÄTEKONFIGURATION

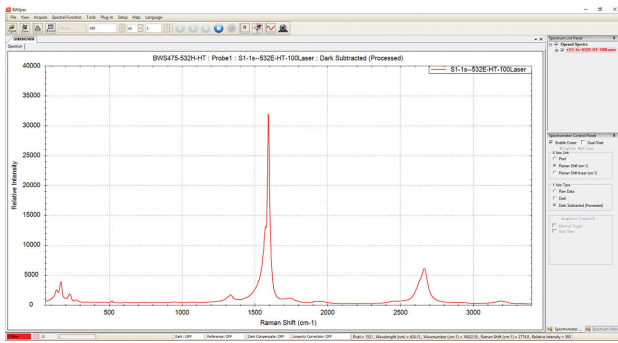


i-Raman Prime 532H Tragbares Raman-Spektrometer

Das i-Raman[®] Prime 532H ist ein rauscharmes und vollständig integriertes Raman-System mit hohem Durchsatz, eingebautem Tablet-PC und einer Lichtleiter-Probensonde. Dieses tragbare Raman-Spektrometer nutzt einen CCD-Array-Detektor mit hoher Quanteneffizienz, TE-Tiefkühlung (-25 °C) sowie hohem Dynamikbereich und bietet so die Möglichkeit für Raman-Analysen auf Forschungsniveau, einschliesslich Quantifizierung und Identifikation in Echtzeit. Der hohe Durchsatz liefert Raman-Spektren mit hervorragendem Signal-Rausch-Verhältnis und ermöglicht damit die Messung schneller Prozesse sowie selbst schwächster Raman-Signale, sodass feine Probenunterschiede erkannt werden.

Das i-Raman[®] Prime 532H verfügt neben seiner mobilen Bauweise über die einzigartige Kombination aus einem breiten Spektralbereich (150 cm⁻¹ bis 3400 cm⁻¹) und einer hohen Auflösung (< 8 cm⁻¹). Das i-Raman Prime kann mit einem Akku betrieben werden und ist dadurch einfach zu transportieren. So können egal an welchem Ort hochpräzise sowie qualitativ und quantitativ hochwertige Raman-Analysen auf Forschungsniveau durchgeführt werden. Das System ist für den Einsatz mit unserer STRaman[®]-Technologie für Analysen durch nicht-transparente Verpackungen optimiert.

BWS475-532H-HT



Software BWSpec

BWSpec[®] ist die allgemeine Spektroskopiesoftware von B&W Tek zur Gerätesteuerung und Datenaufnahme, darunter für die Peakanalyse und Verlaufsaufzeichnung in Echtzeit. BWSpec ist die Betriebssoftware, die beim Kauf aller tragbaren Raman-Systeme und -Spektrometer von B&W Tek im Lieferumfang enthalten ist. Sie umfasst Funktionen für ein breites Anwendungsfeld und führt auf Knopfdruck komplexe Messungen und Berechnungen durch. Sie unterstützt mehrere Datenformate und bietet die Möglichkeit zur Optimierung von Messparametern, etwa der Integrationszeit und der Steuerung der Laser-Ausgangsleistung. Neben Datenaufnahme und Datenverarbeitung bietet sie auch automatischen Dunkelabtrag, Spektrenglättung, Basislinienkorrektur sowie Peaküberwachung und Verlaufsaufzeichnung.