



Application Note AN-RA-005

Caracterización de nanotubos de carbono de pared simple por espectroelectroquímica Raman

La espectroelectroquímica es una técnica de respuesta múltiple que proporciona información electroquímica y espectroscópica sobre un sistema químico en un solo experimento, es decir, ofrece información desde dos puntos de vista diferentes. La espectroelectroquímica Raman se puede considerar una de las mejores técnicas tanto para la caracterización como para la comprensión del comportamiento de las películas de nanotubos de

carbono, ya que tradicionalmente se ha utilizado para obtener información sobre sus procesos de oxidación-reducción, así como sobre la estructura vibracional. Esta nota de aplicación describe cómo se utiliza SPELECRAMAN para caracterizar nanotubos de carbono de pared simple mediante el estudio de su dopaje electroquímico en solución acuosa, así como para evaluar su densidad de defectos.

La espectroelectroquímica Raman es una de las técnicas más potentes para la caracterización de nanomateriales de carbono. Los nanotubos de carbono (CNT), en particular, son uno de los materiales más interesantes para estudiar con fines electroquímicos debido a sus excepcionales propiedades mecánicas, electrónicas y térmicas. La espectroelectroquímica Raman podría considerarse

como una de las mejores técnicas tanto para la caracterización como para la comprensión del comportamiento de las películas CNT. Esta técnica de respuesta múltiple se ha utilizado tradicionalmente para obtener información sobre sus procesos de oxidación-reducción, así como sobre la estructura vibratoria de las películas de CNT.

MATERIALES Y MÉTODOS

El SPELEC RAMAN con un láser de 785 nm se utiliza para caracterizar nanotubos de carbono de pared simple (electrodo 110SWCNT) así como para estudiar su dopaje electroquímico en solución acuosa. En esta nota de aplicación, la carga anódica se estudió escaneando el potencial de 0,00 V a diferentes

potenciales superiores y de regreso a 0,00 V a 0,05 V s⁻¹ velocidad de barrido en solución acuosa de KCl 0,1 M. Los espectros Raman se registraron utilizando un tiempo de integración de 1 s, lo que permitió realizar análisis dinámicos.

RESULTADOS

La caracterización de 110SWCNT se realizó mediante espectroscopia Raman. El espectro Raman de SWCNT (**Figura 1**) exhibe cuatro bandas principales: modo de

respiración radial (RBM), modo inducido por desorden (D), modo de desplazamiento tangencial (G) y modo de dos fonones de alta frecuencia (G').

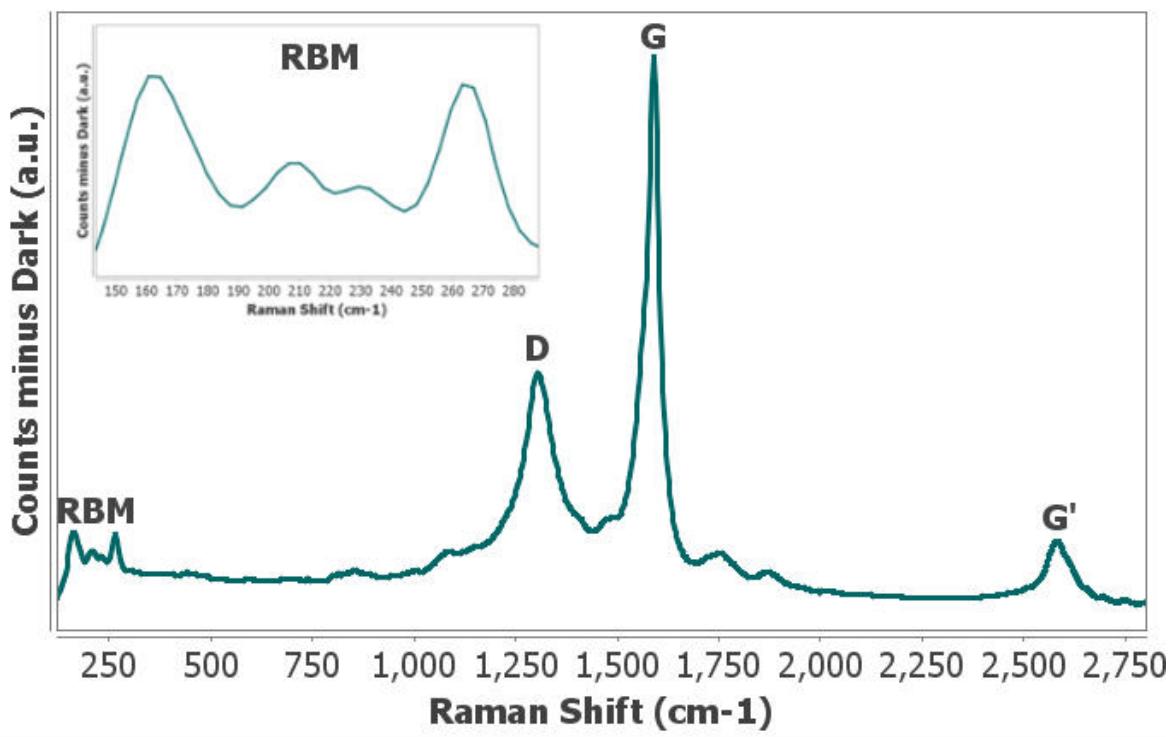


Figure 1. Espectro Raman característico de DRP-110SWCNT. Recuadro: bandas RBM.

RBM se detecta entre 120 y 300 cm^{-1} y proporciona información adecuada sobre el diámetro de los nanotubos. Hay tantos diámetros CNT diferentes en la muestra como bandas RBM diferenciadas en el

espectro. La relación entre la frecuencia RBM, ω_{RBM} (cm^{-1}), y el diámetro del CNT, D_t (nm), viene dada por la siguiente ecuación:

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

RESULTADOS

donde A (nm cm^{-1}) y B (cm^{-1}) son parámetros semiempíricos que comprenden valores entre 220 y 230 nm cm^{-1} para A y $10\text{--}20\text{ cm}^{-1}$ para B , dependiendo de las condiciones experimentales [1]. Como se muestra en el recuadro de **Figura 1**, se diferencian cuatro bandas RBM en 110SWCNT. De acuerdo a **ec. 1** y teniendo en cuenta la posición de las bandas RBM (**Figura 1, recuadro**), los diámetros calculados son $1,55\text{ nm}$, $1,19\text{ nm}$, $1,07\text{ nm}$ y $0,92\text{ nm}$.

Además, se estudió el dopaje electroquímico de 110SWCNT analizando el comportamiento spectroelectroquímico de la banda G. Esta banda está asociada a los modos de vibración tangencial de los nanotubos y proporciona información no solo relacionada con el carácter metálico o semimetalíco de los nanotubos sino también sobre el proceso de dopaje.

Figuras 2a y 2b muestra los espectros Raman

registrados desde 0,00 V hasta +1,00 V durante las exploraciones hacia adelante y hacia atrás, respectivamente. Evolución de la intensidad Raman de la banda G (a 1592 cm⁻¹) con potencial se representa en **Figura 2c**. Como se puede observar, la banda G disminuye de 0,00 V a +1,00 V y la intensidad mínima se alcanza en +1,00 V. En el barrido inverso, la intensidad Raman recupera una intensidad casi similar al valor inicial al final del

experimento. La posición de la banda G no se modifica durante el dopaje electroquímico. Los cambios en la intensidad de Raman están relacionados con el agotamiento/relleno de las singularidades de Van Hove en los estados de densidad electrónica SWCNT, y el blanqueo de la banda G está asociado con cambios en la condición de resonancia.**[2]**

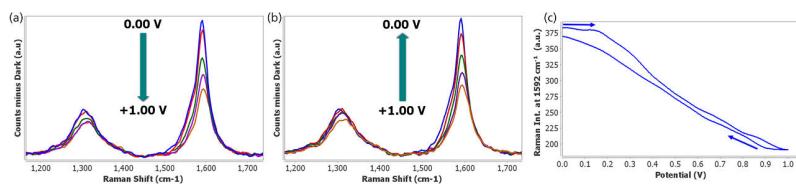


Figura 2. Espectros Raman registrados durante el dopaje electroquímico positivo de 0,00 V a +1,00 V en la exploración directa (a) e inversa (b). (c) Evolución de la banda G con potencial durante el proceso de carga anódica.

El dopaje electroquímico p también se estudió desde 0,00 V hasta potenciales más positivos. **Figura 3a** muestra los espectros Raman obtenidos al escanear el potencial de 0,00 V a +1,80 V. **Figura 3a** muestra cómo la banda G disminuye en el escaneo hacia adelante. Sin embargo, en el escaneo inverso (**Figura 3b**), la intensidad Raman aumenta muy poco y no se

acerca a los valores de la intensidad inicial. Además, no solo se observa el blanqueamiento de esta banda, sino también un cambio ascendente durante la carga anódica (**Figura 3c**). Este efecto sobre la posición de la banda G se explica por cambios en la constante de fuerza de resorte de los enlaces CC, y también por la renormalización de fonones.**[3]**

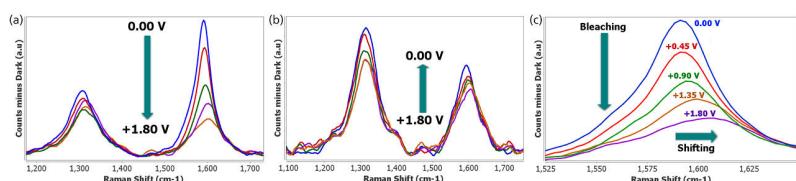


Figura 3 Espectros Raman registrados durante el dopaje electroquímico positivo de 0,00 V a +1,80 V en la exploración directa (a) e inversa (b). (c) Comportamiento espectroelectroquímico de la banda G durante el proceso de carga anódica.

La espectroelectroquímica Raman de resolución temporal también proporciona información cuantitativa valiosa. Como la intensidad de la banda G no depende de los defectos, la I_D/I_{GRAMO} . La relación de intensidad se ha utilizado tradicionalmente para la evaluación de la densidad del defecto. **tabla 1** muestra el y_0D/I_{GRAMO} relación a diferentes

potenciales positivos, lo que demuestra que la relación aumenta con el potencial. Comparación entre y_0D/I_{GRAMO} a +1,00 V y +1,80 V muestra que la relación es más de 2 veces mayor a +1,80 V que a +1,00 V porque se generan electroquímicamente más defectos en la película SWCNT.

Tabla 1. ID/IGRAMO relación de intensidad con el potencial.

Potencial superior	I_D/I_{GRAMO} relación de intensidad
+ 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

CONCLUSIONES

La espectroscopia Raman es uno de los mejores métodos para caracterizar SWCNT debido a la mejora resonante de la señal Raman. Además, la espectroelectroquímica Raman de resolución temporal es una técnica poderosa para estudiar sistemas químicos dinámicos, como el proceso de carga de los nanotubos de carbono. Evolución de la

intensidad Raman de la banda G con potencial de aumento de la comprensión sobre la caracterización de los SWCNT. Finalmente, la combinación de espectroscopia Raman y electroquímica proporciona información adecuada para evaluar la densidad de defectos de una estructura SWCNT.

REFERENCIAS

1. SRA Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, espectroscopia Raman de nanotubos de carbono, Physics Reports. 409 (2005) 47–99.
2. I Kaván, L. Dunsch, Espectroelectroquímica de nanoestructuras de carbono., ChemPhysChem. 8 (2007) 974–998.
3. METRO. Kalbac, L. Kaván, L. Dunsch, Efecto del agrupamiento en el modo de desplazamiento tangencial en los espectros Raman de nanotubos de carbono de pared simple semiconductores durante la carga electroquímica, J. física química C. 113 (2009) 1340–1345.

CONTACT

Metrohm Hispania
Calle Aguacate 15
28044 Madrid

mh@metrohm.es