

Application Note 41000059-B

Caracterización de materiales de carbono con espectroscopía Raman.

Siguiendo las directrices de ASTM E3220

Los nanomateriales de carbono como el grafeno, el grafito y los nanotubos de carbono tienen propiedades físicas y térmicas únicas que los hacen importantes en industrias tan variadas como la fabricación de baterías, la construcción y los equipos deportivos. La necesidad de una caracterización simple, segura y sólida de estos materiales crece a medida que se utilizan más ampliamente en entornos de fabricación.

La espectroscopía Raman es una herramienta valiosa para la caracterización de nanomateriales de carbono debido a su selectividad, velocidad y capacidad para medir muestras de forma no destructiva. Los materiales de carbono suelen exhibir espectros Raman simples, pero contienen una gran cantidad de información sobre las estructuras microcristalinas internas en la posición de los picos, la forma y la intensidad relativa.

INTRODUCCIÓN

Espectros Raman de materiales a base de grafeno, como los de **Figura 1**, se caracterizan por tres picos

principales: la banda G, la banda D y la banda 2D.

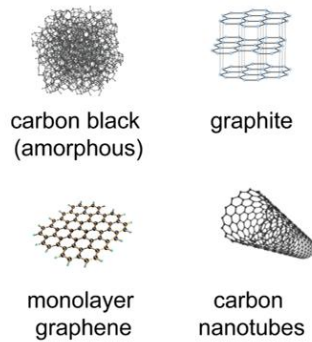


Figure 1. Estructura de diferentes alótipos de carbono.

La banda G aparece cerca de 1580 cm^{-1} y representa el movimiento de flexión en el plano de los átomos de carbono con doble enlace. En el grafeno de alta calidad, la banda G es muy nítida, lo que indica un alto grado de cristalinidad. La posición de la banda G es sensible al número de capas de grafeno pero es independiente de la excitación del láser.

La banda D indica desorden dentro de una muestra de grafeno. Esta banda surge de un modo de respiración anular para átomos de carbono con doble enlace. En el grafeno prístino, la banda D no es visible.

La banda D se observa cuando hay un defecto en el grafeno o el modo está cerca de un borde. La banda D exhibe un comportamiento dispersivo, lo que significa que es sensible a la longitud de onda de excitación del láser utilizada en el experimento.

La banda 2D es un armónico de la banda D y la forma del pico de la banda 2D se puede utilizar para determinar el espesor de la capa. Al igual que la banda D, la banda 2D es dispersiva y cambiará ligeramente con la excitación del láser.

RAMAN SPECTRA DE NANOMATERIALES DE CARBONO

Si la banda D representa el grado de desorden y la banda G representa el nivel de orden estructural, entonces la relación calculada entre las intensidades de las bandas D y G (I_D/I_{GRAMO}) se puede utilizar como parámetro semicuantitativo para determinar la calidad de una muestra de grafeno. A medida que aumenta el desorden estructural dentro de una muestra, I_D/I_{GRAMO} aumenta. Este parámetro representa una verificación rápida de control de calidad que se puede utilizar como prueba de Pasa/Falla en entornos de fabricación.

Figura 2 muestra espectros Raman de diferentes nanomateriales de carbono. El grafeno prístino (rojo) contiene sólo bandas G y 2D; no hay banda D. La relación entre la intensidad de la banda 2D y la intensidad de la banda G ($I_{2D}/I_{\text{GRAMO}} \approx 2$). El grafito

(espectro verde) se caracteriza por una banda 2D ensanchada y asimétrica, y la I_{2D}/I_{GRAMO} la proporción es mucho menor. Los nanotubos de carbono (espectro negro), que son tubos enrollados de grafeno, exhiben una banda G ligeramente dividida.¹].

La curvatura de los nanotubos de carbono de pared simple divide la banda G en dos modos degenerados: G^+ y G^- . El negro de carbón (espectro azul), que tiene el menor orden estructural, exhibe una fuerte banda D y, por lo tanto, tiene un alto I_D/I_{GRAMO} . Tenga en cuenta que la excitación del láser a una longitud de onda distinta de 532 nm provocará ligeros cambios en la posición de la banda D y la banda 2D, debido a su naturaleza dispersiva.

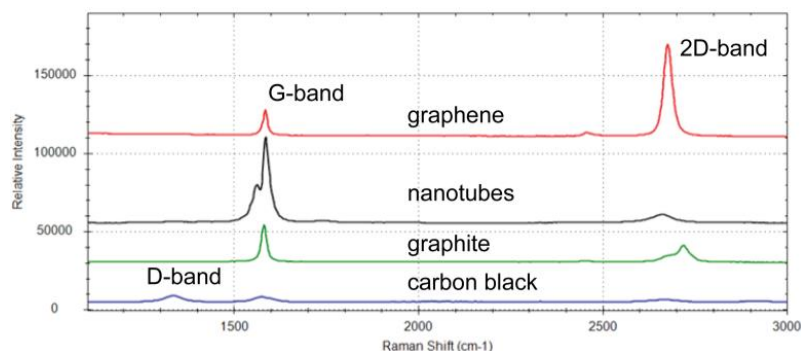


Figure 2. Espectros Raman de grafeno (rojo), nanotubos de carbono (negro), grafito (verde) y negro de humo (azul).

EXPERIMENTO

Se utilizó un sistema i-Raman® Prime 532H para todas las mediciones de materiales a base de grafeno. El sistema tiene un láser de 532 nm, que es la longitud de onda láser comúnmente elegida para la medición Raman de carbono. El i-Raman Prime es un sistema Raman totalmente integrado, de alto rendimiento y bajo nivel de ruido con una tableta integrada.

Se utilizó un soporte de sonda (BAC150B) para todas las mediciones para soportar la sonda de fibra óptica. Hay disponible un sistema de gabinete (BAC152C) para lograr seguridad láser de clase 1 en un piso de fabricación. La potencia láser típica utilizada es de ~34 mW y los tiempos de adquisición oscilan entre 30 y 90 s.

Tabla 1. Parámetros experimentales.

Intrumental	Configuración	
i-Raman Prime 532H	Potencia del láser	100%
Probe holder (BAC150)	Int. time	30-90
Software BWSpec	Promedio	1

Determinación de y_D/I_{GRAMO}

Pautas para calcular I_D/I_{GRAMO} están documentados en la Guía estándar ASTM E3220 para la caracterización de escamas de grafeno [2]. Los espectros se someten a una corrección inicial antes de la determinación de la intensidad máxima. Para los espectros en **figura 3**, se aplicó un algoritmo de eliminación de referencia a los datos en el software BWSpec. Los picos agudos a $\sim 1550 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 2300 \text{ cm}^{-1}$ se atribuyen al oxígeno y al nitrógeno atmosféricos,

respectivamente.

Después de la eliminación de la línea base, se miden las intensidades máximas de las bandas espectrales D y G y y_D/I_{GRAMO} se puede calcular. El software se puede configurar para informar automáticamente y_D , I_{GRAMO} , y derivé y_D/I_{GRAMO} de un espectro recopilado. Los resultados se pueden exportar fácilmente a un informe. **Tabla 2** muestra la tabla que se genera en el software.

Tabla 2. Medido y_D , IGRAMO, y calculé y_D/I_{GRAMO} del software BWSpec. Las fuentes de datos se alinean con las de Figura 2.

Fuente	Banda D	Banda G	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

En **figura 3**, los espectros de nanofibras se caracterizan por la asimetría en las bandas G. el y_D/I_{GRAMO} del espectro (a) es particularmente alto, lo que indica que hay un alto grado de desorden estructural dentro de esa muestra de nanofibras.

Los espectros de las muestras de negro de carbón (c – f) se clasifican por bandas D y bandas G anchas, lo que indica una cristalinidad muy baja dentro de las

muestras. Medido y_D/I_{GRAMO} para las muestras de negro de humo están todas por encima de 0,5, lo que indica un desorden estructural dentro de la muestra. I_D/I_{GRAMO} se puede utilizar como una prueba rápida de control de calidad fuera de línea o en línea de grafeno, grafito, nanotubos de carbono y polvo de negro de humo fabricados.

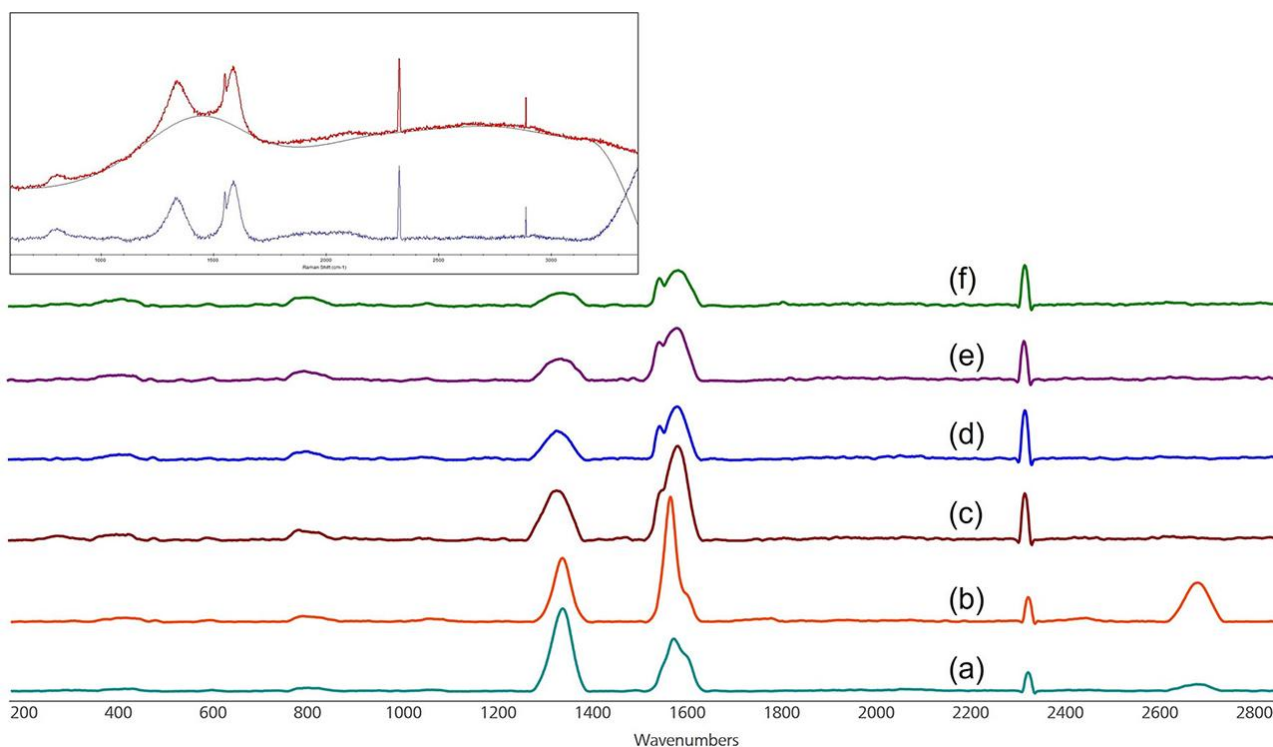


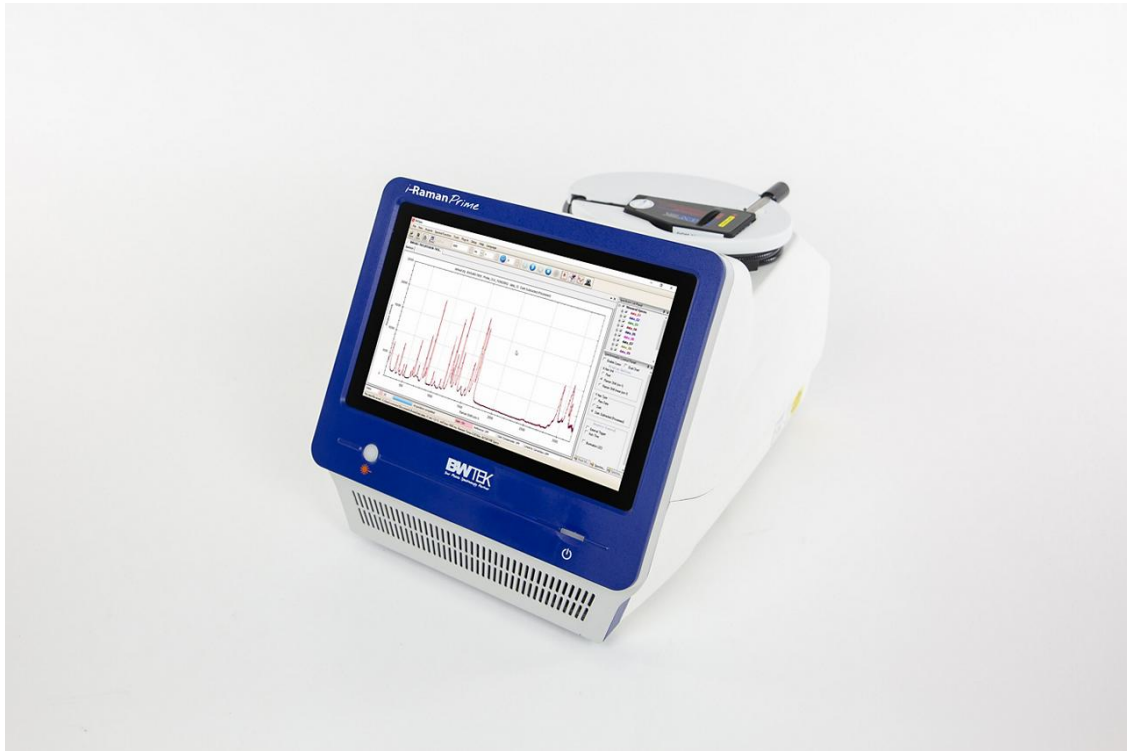
Figure 3. Espectros Raman de nanofibras de carbono (a, b) y polvos de negro de humo (c – f). El inserto muestra un ejemplo de la corrección de referencia que se aplicó a todos los datos. Todos los espectros se compensan manualmente para su clarificación.

CONCLUSIÓN

La espectroscopía Raman es una técnica valiosa para la caracterización de nanomateriales de carbono. Los espectros de carbono son bastante simples y, a menudo, sólo se caracterizan por tres picos.

Las intensidades, formas y posiciones de los picos revelan información sobre la cristalinidad interna de la

muestra. La relación entre la intensidad de la banda D y la intensidad de la banda G actúa como un simple indicador de desorden estructural o de una muestra. este I_{D}/I_{G} Los investigadores y fabricantes pueden utilizar una muestra para caracterizar sus nanomateriales de carbono.



REFERENCIAS

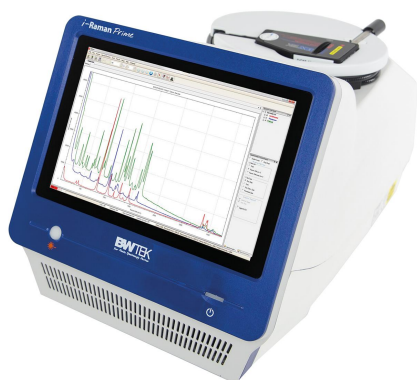
1. Ferrari, A. C. Espectroscopia Raman de grafeno y grafito: trastorno, acoplamiento electrón-fonón, dopaje y efectos no adiabáticos. *Comunicaciones de estado sólido* **2007**, *143* (1), 47–57.
<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.03.052>.
2. ASTM Internacional. *Guía estándar para la caracterización de escamas de grafeno*; ASTM E3220-20; ASTM Internacional, 2020.

CONTACT

Metrohm Hispania
Calle Aguacate 15
28044 Madrid

mh@metrohm.es

CONFIGURACIÓN

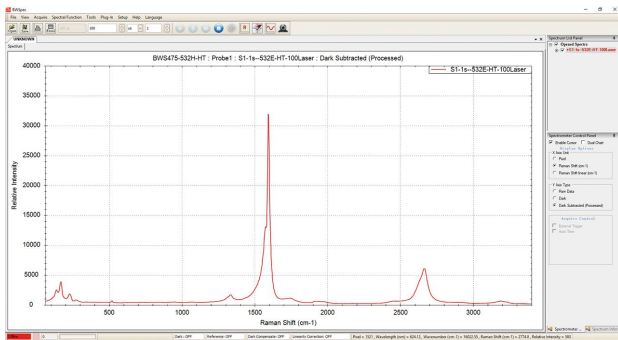


Espectrómetro Raman portátil i-Raman Prime 532H

El i-Raman[®] Prime - 532H es un sistema Raman de alto rendimiento, bajo nivel de ruido y totalmente integrado, con ordenador tipo tableta y sonda de fibra óptica incorporados. Este espectrómetro Raman portátil utiliza un detector equipado con una matriz de CCD con alta eficiencia cuántica, congelación termoeléctrica (-25 °C) y alto rango dinámico para proporcionar análisis Raman en el ámbito de investigación, incluidas la cuantificación e identificación en tiempo real. El alto rendimiento proporciona espectros Raman con una excelente relación señal/ruido, lo que permite la medida de procesos rápidos e incluso de las señales Raman más débiles para poder detectar también sutiles diferencias en las muestras.

El i-Raman Prime 532H tiene un diseño móvil y una combinación única de un amplio rango espectral y una alta resolución, de modo que permite realizar medidas desde 150 cm⁻¹ hasta 3400 cm⁻¹. El i-Raman Prime puede funcionar con una batería recargable y, por lo tanto, es fácil de transportar. De este modo, pueden llevarse a cabo en cualquier lugar análisis Raman de gran precisión, elevado valor cuantitativo y alta calidad en el ámbito de investigación. El sistema está optimizado para el uso con nuestra tecnología STRaman[®] para el análisis a través de embalajes no transparentes.

BWS475-532H-HT



Software BWSpec

BWSpec[®] es el software de espectroscopía general de B&W Tek para el control de aparatos y el registro de datos, lo que incluye el análisis y la tendencia de picos en tiempo real. BWSpec es el software operativo incluido con la compra de todos los sistemas Raman portátiles y los espectrómetros de B&W Tek. En su diseño se incluyen funciones para cubrir una amplia gama de aplicaciones y realizar medidas y cálculos complejos con tan solo pulsar un botón. Es compatible con múltiples formatos de datos y ofrece la opción de optimizar los parámetros de medida, como el tiempo de integración y el control de la potencia de salida del láser. Además del registro de datos y el tratamiento de datos, también incluye la sustracción automática de la capa oscura, suavizado de espectro, corrección de línea base, monitorización de picos y tendencias.