



Application Note AN-RA-005

Caratterizzazione di nanotubi di carbonio a parete singola mediante spettroelettrochimica Raman

La spettroelettrochimica è una tecnica a multirisposta che fornisce informazioni elettrochimiche e spettroscopiche su un sistema chimico in un unico esperimento, quindi offre informazioni da due diversi punti di vista. La spettroelettrochimica Raman può essere considerata una delle migliori tecniche per la caratterizzazione e al contempo la comprensione del comportamento di pellicole di nanotubi di carbonio,

in quanto è stata tradizionalmente utilizzata per ottenere informazioni sui loro processi di ossidoriduzione nonché sulla struttura vibrazionale. Questa Application Note descrive come lo SPELECRAMAN viene utilizzato per caratterizzare nanotubi di carbonio a parete singola studiando il loro drogaggio elettrochimico in soluzione acquosa e per valutarne la densità dei difetti.

INTRODUZIONE

La spettro elettrochimica Raman è una delle tecniche più potenti per la caratterizzazione dei nanomateriali di carbonio. I nanotubi di carbonio (CNT), in particolare, sono uno dei materiali più interessanti da studiare per via elettrochimica grazie alle loro eccezionali proprietà meccaniche, elettroniche e termiche. La spettro elettrochimica Raman potrebbe

essere considerata una delle migliori tecniche sia per la caratterizzazione che per la comprensione comportamentale dei film CNT. Questa tecnica a risposta multipla è stata tradizionalmente utilizzata per ottenere informazioni sui loro processi di riduzione dell'ossidazione e sulla struttura vibrazionale dei film CNT.

MATERIALE E METODI

Viene utilizzato lo SPELEC RAMAN con un laser a 785 nm per caratterizzare nanotubi di carbonio a parete singola (elettrodo 110SWCNT) e per studiarne il drogaggio elettrochimico in soluzione acquosa. In questa Application Note, la carica anodica è stata studiata scansionando il potenziale da 0,00 V a diversi

potenziali superiori e tornando da 0,00 V a 0,05 V s⁻¹ velocità di scansione in una soluzione acquosa di 0,1 M KCl. Gli spettri Raman sono stati registrati utilizzando un tempo di integrazione di 1 s, consentendo l'esecuzione di analisi dinamiche.

RISULTATI

La caratterizzazione di 110SWCNT è stata eseguita mediante spettroscopia Raman. Lo spettro Raman di SWCNT (**Figura 1**) presenta quattro bande principali: modalità di respirazione radiale (RBM), modalità

indotta da disturbo (D), modalità di spostamento tangenziale (G) e modalità a due fononi ad alta frequenza (G').

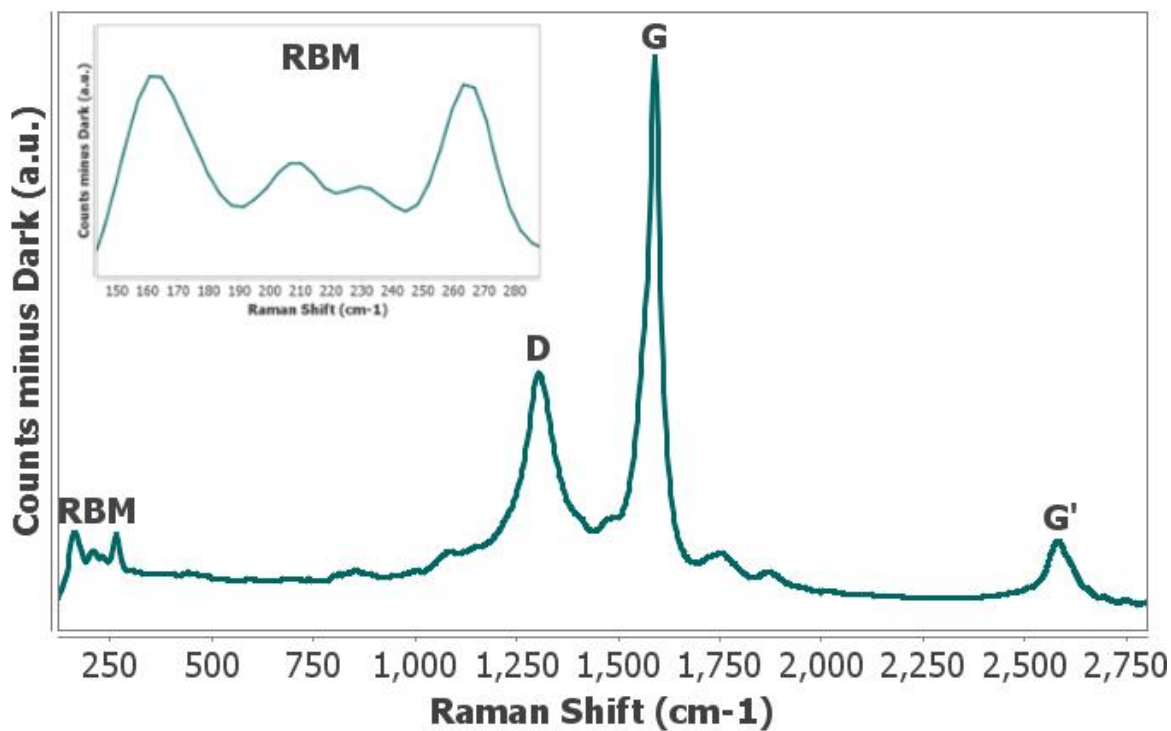


Figure 1. Spettro Raman caratteristico di DRP-110SWCNT. Insetto: bande RBM.

L'RBM viene rilevato tra 120 e 300 cm^{-1} e fornisce informazioni adeguate sul diametro dei nanotubi. Ci sono tanti diametri CNT diversi nel campione quante sono le bande RBM differenziate nello spettro. La

relazione tra la frequenza RBM, ω_{RBM} (cm^{-1}), e il diametro del CNT, D_T (nm), è data dalla seguente equazione:

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

dove A (nm cm^{-1}) e B (cm^{-1}) sono parametri semiempirici comprendenti valori compresi tra 220–230 nm cm^{-1} per A e 10–20 cm^{-1} per B , a seconda delle condizioni sperimentali [1]. Come mostrato nel riquadro di **Figura 1**, quattro bande RBM sono differenziate in 110SWCNT. Secondo **eq. 1** e tenendo conto della posizione delle bande RBM (**Figura 1, riquadro**), i diametri calcolati sono 1,55 nm,

1,19 nm, 1,07 nm e 0,92 nm.

Inoltre, il drogaggio elettrochimico di 110SWCNT è stato studiato analizzando il comportamento spettroelettrochimico della banda G. Questa banda è associata alle modalità di vibrazione tangenziale dei nanotubi e fornisce informazioni non solo relative al carattere metallico o semimetallico dei nanotubi, ma anche sul processo di drogaggio.

Le **figure 2a e 2b** mostrano gli spettri Raman registrati da 0,00 V a +1,00 V rispettivamente durante le scansioni in avanti e all'indietro. L'evoluzione dell'intensità Raman della banda G (a 1592 cm^{-1}) con potenziale è rappresentato in **Figura 2c**. Come puoi osservare, la banda G diminuisce da 0,00 V a +1,00 V e l'intensità minima viene raggiunta a +1,00 V. Nella scansione inversa, l'intensità Raman recupera

un'intensità quasi simile al valore iniziale alla fine dell'esperimento. La posizione della banda G non viene modificata durante il drogaggio elettrochimico. I cambiamenti nell'intensità Raman sono correlati all'esaurimento/riempimento delle singolarità di Van Hove negli stati di densità elettronica SWCNT e lo sbiancamento della banda G è associato a cambiamenti nelle condizioni di risonanza [2].

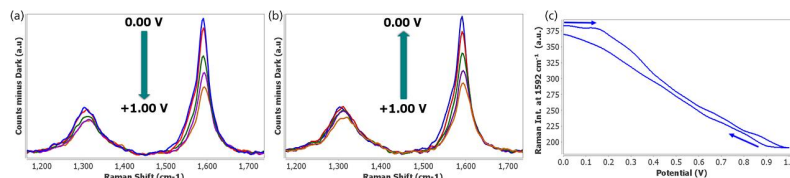


Figure 2. Spettri Raman registrati durante il drogaggio elettrochimico positivo da 0,00 V a +1,00 V nella scansione in avanti (a) e inversa (b). (c) Evoluzione della banda G con potenziale durante il processo di carica anodica.

È stato anche studiato il drogaggio elettrochimico da 0,00 V a potenziali più positivi. La **figura 3** mostra gli spettri Raman ottenuti scansionando il potenziale da 0,00 V a +1,80 V. La **figura 3a** mostra come la banda G diminuisce nella scansione in avanti. Tuttavia, nella scansione inversa (**Figura 3b**), l'intensità Raman aumenta solo leggermente e non si avvicina ai valori dell'intensità iniziale.

Inoltre, non solo si osserva lo sbiancamento di questa banda, ma anche uno spostamento verso l'alto durante la carica anodica (**Figura 3c**). Questo effetto sulla posizione della banda G è spiegato dai cambiamenti nella costante di forza elastica dei legami CC e anche dalla rinormalizzazione del fonone [3].

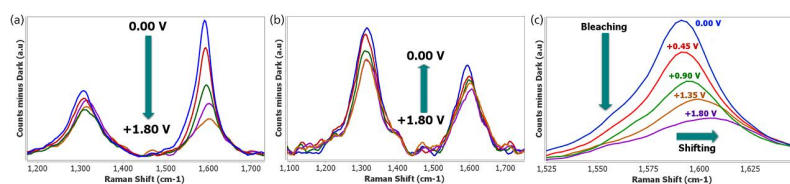


Figure 3 Spettri Raman registrati durante il drogaggio elettrochimico positivo da 0,00 V a +1,80 V nella scansione in avanti (a) e inversa (b). (c) Comportamento spettroelettrochimico della banda G durante il processo di carica anodica.

Anche la spettroelettrochimica Raman risolta nel tempo fornisce preziose informazioni quantitative. Poiché l'intensità della banda G non dipende dai difetti, il rapporto di intensità I_D/I_G è stato tradizionalmente utilizzato per la valutazione della densità del difetto. La **Tabella 1** mostra il rapporto

I_D/I_G a diversi potenziali positivi, dimostrando che il rapporto aumenta con il potenziale. Il confronto tra I_D/I_G a +1,00 V e +1,80 V mostra che il rapporto è più di 2 volte superiore a +1,80 V rispetto a +1,00 V perché nel film SWCNT vengono generati elettrochimicamente più difetti.

Tabella 1. i_{oD}/I_{OG} rapporto di intensità con il potenziale.

Potenziale superiore	i_{oD}/I_{OG} rapporto di intensità
+ 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

CONCLUSIONI

La spettroscopia Raman è uno dei metodi migliori per caratterizzare SWCNT grazie al miglioramento risonante del segnale Raman. Inoltre, la spettroelettrochimica Raman risolta nel tempo è una tecnica potente per studiare i sistemi chimici dinamici, come il processo di carica dei nanotubi di carbonio.

L'evoluzione dell'intensità Raman della banda G con potenziale aumenta la comprensione della caratterizzazione degli SWCNT. Infine, la combinazione di spettroscopia Raman ed elettrochimica fornisce informazioni adeguate per valutare la densità dei difetti di una struttura SWCNT.

RIFERIMENTI

1. SM Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, Spettroscopia Raman di nanotubi di carbonio, *Physics Reports*. 409 (2005) 47–99.
2. I. Kavan, L. Dunsch, Spettroelettrochimica delle nanostrutture di carbonio., *ChemPhysChem*. 8 (2007) 974–998.
3. M. Kalbac, L. Kavan, L. Dunsch, Effetto del raggruppamento sulla modalità di spostamento tangenziale negli spettri Raman dei nanotubi di carbonio semiconduttori a parete singola durante la carica elettrochimica, *J. Phys. Chimica. C*. 113 (2009) 1340–1345.

CONTACT

Metrohm Italiana Srl
Via G. Di Vittorio, 5
21040 Origgio (VA)

info@metrohm.it



Strumento spettroelettrochimico Raman (laser 785 nm)

SPELECRAMAN è uno strumento per l'esecuzione di misure spettroelettrochimiche Raman. In un'unica scatola combina un laser classe 3B ($785 \text{ nm} \pm 0,5$), un bipotenziostato/galvanostato e uno spettrometro (intervallo di lunghezza d'onda $787\text{-}1.027 \text{ nm}$ e shift Raman $35\text{-}3.000 \text{ cm}^{-1}$) e include un software spettroelettrochimico dedicato che permette la sincronizzazione degli esperimenti ottici ed elettrochimici.



Elettrodo a membrana in carbonio modificato con nanotubi di carbonio a parete singola

Elettrodo a membrana in carbonio modificato con nanotubi di carbonio a parete singola progettato per lo sviluppo di (bio)sensori con una maggiore area elettrochimicamente attiva.