

Application Note 410000059-B

Caratterizzazione di materiali carboniosi mediante spettroscopia Raman

Seguendo le linee guida ASTM E3220

I nanomateriali di carbonio come il grafene, la grafite e i nanotubi di carbonio hanno ciascuno proprietà fisiche e termiche uniche che li rendono importanti in settori diversi come la produzione di batterie, l'edilizia e le attrezzature sportive. La necessità di una caratterizzazione semplice, sicura e robusta di questi materiali cresce man mano che vengono più ampiamente utilizzati negli ambienti di produzione.

La spettroscopia Raman è uno strumento prezioso per

la caratterizzazione dei nanomateriali di carbonio grazie alla sua selettività, velocità e capacità di misurare i campioni in modo non distruttivo. I materiali di carbonio tipicamente mostrano spettri Raman semplici, ma contengono una grande quantità di informazioni sulle strutture microcristalline interne nella posizione, nella forma e nell'intensità relativa dei picchi.

INTRODUZIONE

Gli spettri Raman dei materiali a base di grafene, come quelli nella Figura 1, sono caratterizzati da tre

picchi principali: la banda G, la banda D e la banda 2D.

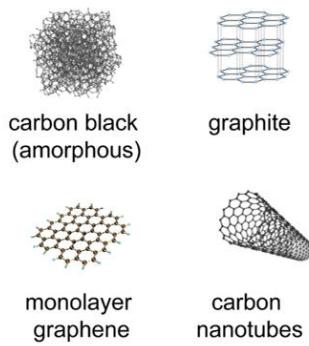


Figura 1. Struttura dei diversi allotropi del carbonio.

La banda G appare vicino a 1580 cm^{-1} e rappresenta il movimento di flessione nel piano degli atomi di carbonio doppiamente legati. Nel grafene di alta qualità, la banda G è molto nitida, indicando un elevato grado di cristallinità. La posizione della banda G è sensibile al numero di strati di grafene ma è indipendente dall'eccitazione del laser.

La banda D indica il disordine all'interno di un campione di grafene. Questa banda nasce da una modalità di respirazione ad anello per atomi di carbonio doppiamente legati. Nel grafene puro, la

banda D non è visibile. La banda D viene osservata quando c'è un difetto nel grafene o la modalità è vicina a un bordo. La banda D mostra un comportamento dispersivo, il che significa che è sensibile alla lunghezza d'onda di eccitazione del laser utilizzata nell'esperimento.

La banda 2D è un tono superiore della banda D e la forma del picco della banda 2D può essere utilizzata per determinare lo spessore dello strato. Come la banda D, la banda 2D è dispersiva e cambierà leggermente con l'eccitazione del laser.

SPETTRI RAMAN DI NANOMATERIALI DI CARBONIO

Se la banda D rappresenta il grado di disordine e la banda G rappresenta il livello di ordine strutturale, allora il rapporto calcolato tra le intensità delle bande D e G ($I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$) può essere utilizzato come parametro semiquantitativo per determinare la qualità di un campione di grafene. All'aumentare del disordine strutturale all'interno di un campione, aumenta l' $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$. Questo parametro rappresenta un rapido controllo di qualità che può essere utilizzato come test Pass/Fail nelle impostazioni di produzione.

La **Figura 2** mostra gli spettri Raman di diversi nanomateriali di carbonio. Il grafene incontaminato (rosso) contiene solo le bande G e 2D; non esiste la banda D. Il rapporto tra l'intensità della banda 2D e l'intensità della banda G ($I_{\text{2D}}/I_{\text{G}}$) ≈ 2 . La grafite

(spettro verde) è caratterizzata da una banda 2D allargata e asimmetrica e il rapporto $I_{\text{2D}}/I_{\text{G}}$ è molto inferiore. I nanotubi di carbonio (spettro nero), che sono tubi di grafene arrotolati, mostrano una banda G leggermente divisa [1].

La curvatura dei nanotubi di carbonio a parete singola divide la banda G in due modalità degenerate: G+ e G-. Il nerofumo (spettro blu), che ha l'ordine strutturale minore, presenta una forte banda D e quindi ha un $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ elevato. Si noti che l'eccitazione del laser ad una lunghezza d'onda diversa da 532 nm causerà lievi spostamenti nella posizione della banda D e della banda 2D, a causa della loro natura dispersiva.

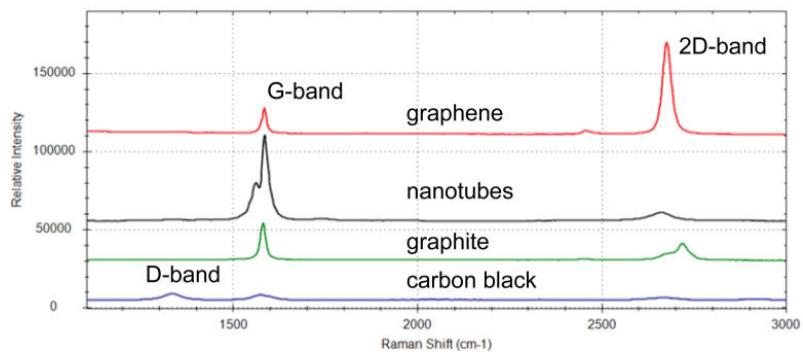


Figura 2. Spettri Raman di grafene (rosso), nanotubi di carbonio (nero), grafite (verde) e nerofumo (blu).

ESPERIMENTO

Per tutte le misurazioni dei materiali a base di grafene è stato utilizzato un sistema i-Raman® Prime 532H. Il sistema è dotato di un laser da 532 nm, che è la lunghezza d'onda del laser comunemente scelta per la misurazione Raman del carbonio. i-Raman Prime è un sistema Raman a basso rumore, ad alta produttività e completamente integrato con un tablet computer incorporato.

Per tutte le misurazioni è stato utilizzato un supporto per sonda (BAC150B) per supportare la sonda in fibra ottica. È disponibile un sistema di custodia (BAC152C) per ottenere la sicurezza laser di classe 1 per un impianto di produzione. La potenza laser tipica utilizzata è di ~34 mW e i tempi di acquisizione vanno da 30 a 90 s.

Tabella 1. Parametri

Strumenti	settaggio	
i-Raman Prime 532H	Laser Power	100%
Probe holder (BAC150)	Int. time	30–90s
BWSpec Software	Average	1

Determinazione di I_D/I_G

Le linee guida per il calcolo ID/IG sono documentate nella Guida standard ASTM E3220 per la caratterizzazione dei fiocchi di grafene [2]. Gli spettri vengono sottoposti a correzione della linea di base prima della determinazione dell'intensità di picco. Per

gli spettri nella Figura 3, un algoritmo di rimozione della linea di base è stato applicato ai dati nel software BWSpec. I picchi netti a ~ 1550 cm $^{-1}$ e ~ 2300 cm $^{-1}$ sono attribuiti rispettivamente all'ossigeno e all'azoto atmosferici.

Dopo la rimozione della linea di base, vengono

misurate le intensità di picco delle bande spettrali D e G ed è possibile calcolare ID/IG. Il software può essere configurato per segnalare automaticamente ID, IG e ID/IG derivati da uno spettro raccolto. I risultati

possono essere facilmente esportati in un report. La tabella 2 mostra la tabella generata nel software.

Tabella 2. ID misurato, IG e ID/IG calcolato dal software BWSpec. Le origini dati sono in linea con quelle nella Figura 2.

Source	D-band	G-band	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

Nella Figura 3, gli spettri delle nanofibre sono caratterizzati da asimmetria nelle bande G. L' I_D/I_G dello spettro (a) è particolarmente elevato, indicando che esiste un elevato grado di disordine strutturale all'interno di quel campione di nanofibra.

Gli spettri dei campioni di nerofumo (c – f) sono classificati in ampie bande D e G, indicando una

cristallinità molto bassa all'interno dei campioni. ID/IG misurati per i campioni di nerofumo sono tutti superiori a 0,5, indicando un disordine strutturale all'interno del campione. I_D/I_G può essere utilizzato come test rapido di controllo qualità offline o atline di grafene, grafite, nanotubi di carbonio e polvere di nero di carbonio prodotti.

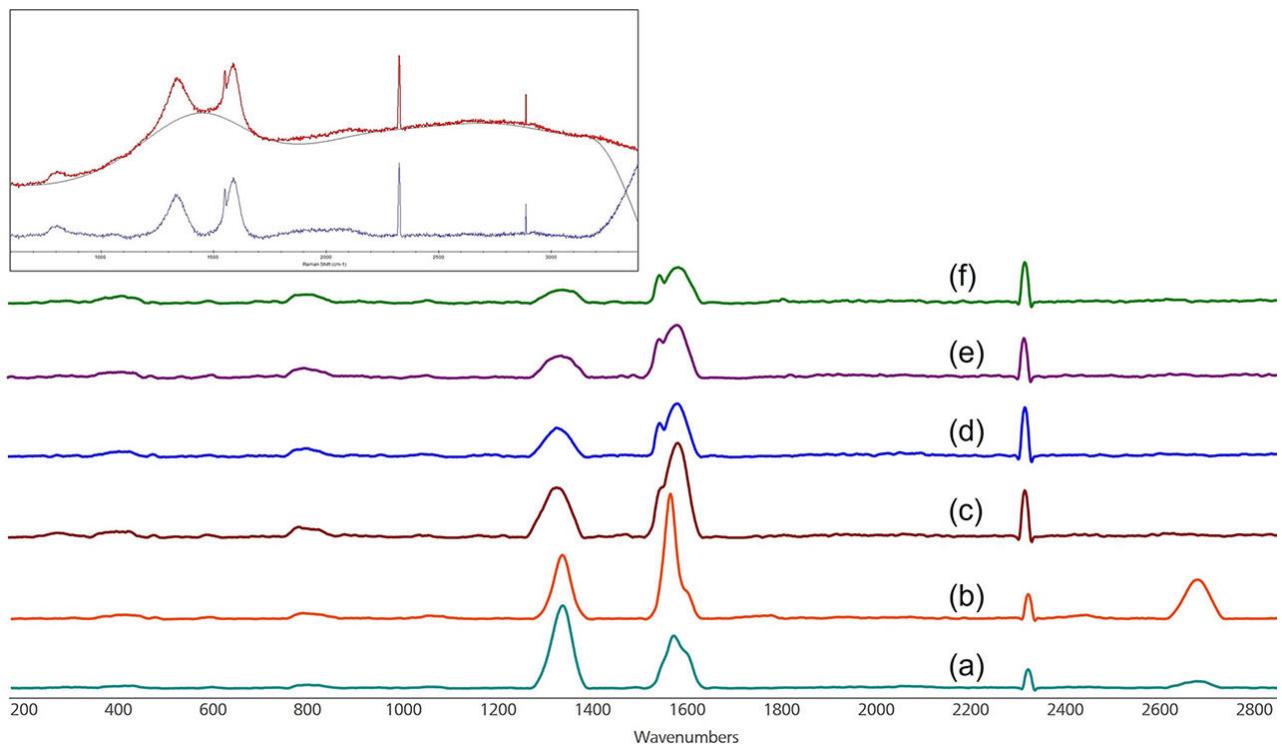


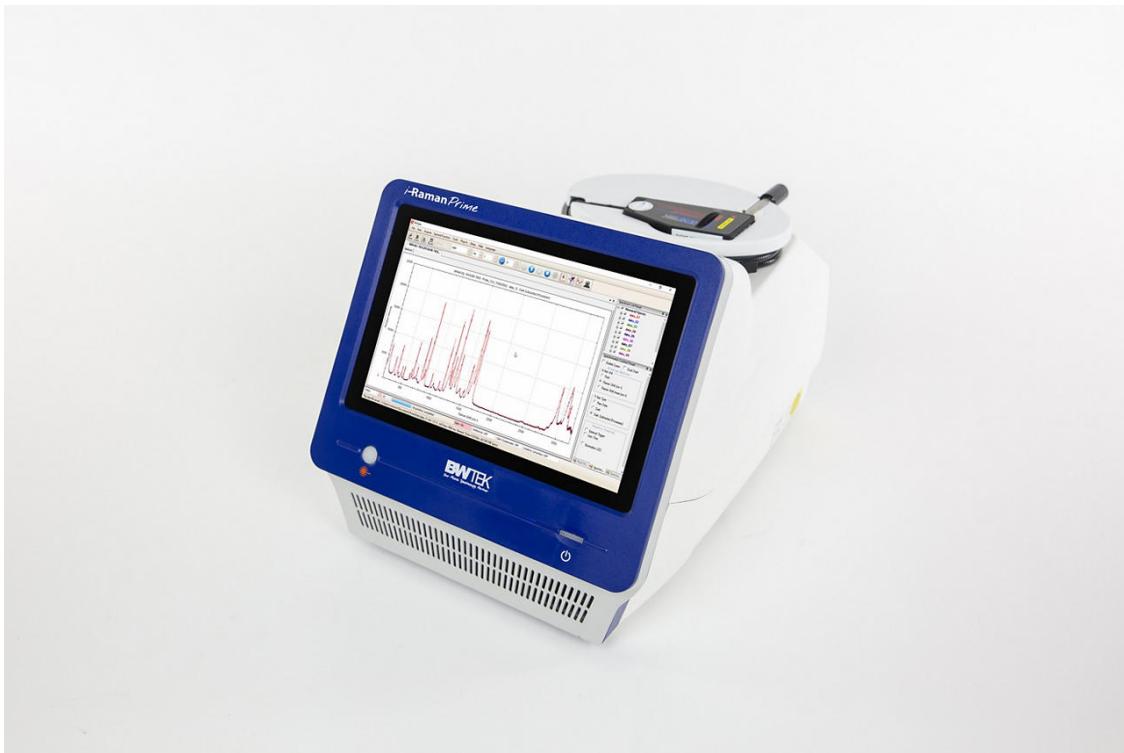
Figura 3. Spettri Raman di nanofibre di carbonio (a, b) e polveri di nero fumo (c – f). L'inserto mostra un esempio della correzione della linea di base applicata a tutti i dati. Tutti gli spettri vengono compensati manualmente per chiarimenti.

CONCLUSIONE

La spettroscopia Raman è una tecnica preziosa per la caratterizzazione dei nanomateriali di carbonio. Gli spettri del carbonio sono abbastanza semplici e spesso caratterizzati solo da tre picchi.

Le intensità, le forme e le posizioni dei picchi rivelano informazioni sulla cristallinità interna del campione. Il

rapporto tra l'intensità della banda D e l'intensità della banda G funge da semplice indicatore di disordine strutturale o campione. Questo ID/IG di un campione può essere utilizzato da ricercatori e produttori per caratterizzare i loro nanomateriali di carbonio.



RIFERIMENTI

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

info@metrohm.it

CONFIGURAZIONE

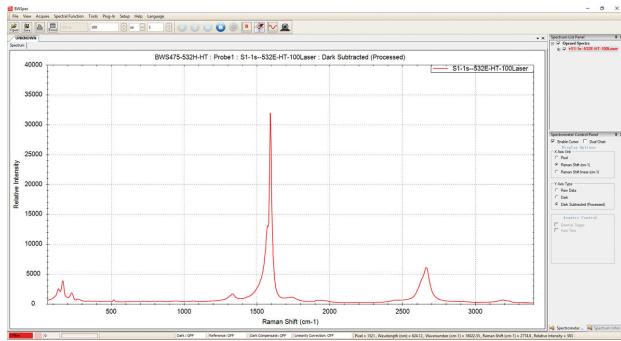


Spettrometro Raman portatile i-Raman Prime 532H

i-Raman® Prime 532H è un sistema Raman integrato e completo, a ridotto rumore, con portata elevata, Tablet-PC incorporato e una sonda per campione con conduttore ottico. Questo spettrometro Raman portatile utilizza un sensore con array CCD ad elevata efficienza quantica, il raffreddamento termoelettrico (-25 °C) e un intervallo dinamico elevato, così da consentire di eseguire analisi Raman a livello di ricerca, incluse quantificazione e identificazione in tempo reale. La portata elevata garantisce spettri Raman con rapporto segnale-rumore eccezionale e consente di misurare processi rapidi e perfino i segnali Raman più deboli, così da riuscire a rilevare anche le minime differenze tra i campioni.

Oltre alla struttura pensata per analisi mobili, i-Raman Prime 532H è caratterizzato da una combinazione unica di intervallo spettrale ampio e risoluzione elevata, così da consentire misure da 150 cm^{-1} fino a 3.400 cm^{-1} . i-Raman Prime è utilizzabile con batteria ricaricabile ed è facile da trasportare. Dunque è possibile eseguire analisi Raman di alta precisione e di grande valore, sia dal punto di vista quantitativo che qualitativo, a livello di ricerca, a prescindere dal luogo in cui ci si trova. Il sistema è stato ottimizzato per l'impiego con la nostra tecnologia STRaman®, per l'analisi attraverso imballaggi non trasparenti.

BWS475-532H-HT



Software BWSpec

BWSpec® è un software di spettroscopia generale di B&W Tek per il controllo dello strumento e l'acquisizione dati, inclusi l'analisi dei trend e dei picchi in tempo reale. BWSpec è il software incluso con l'acquisto di tutti gli spettrometri e i sistemi Raman portatili di B&W Tek. Prevede caratteristiche che lo rendono adatto a un'ampia gamma di applicazioni e permette di eseguire misure e calcoli complessi premendo semplicemente un pulsante. Supporta più formati di dati e consente di ottimizzare i parametri di misura, come ad esempio il tempo di integrazione e il controllo della potenza dell'uscita laser. Oltre all'acquisizione e all'elaborazione dei dati, offre anche la rimozione automatica dell'oscurità, l'attenuazione dello spettro, la correzione della linea di base, nonché il monitoraggio dei picchi e l'analisi dei trend.