



Application Note 410000059-B

Đặc trưng hóa vật liệu carbon bằng quang phổ Raman

Tuân theo các hướng dẫn của ASTM E3220

Các vật liệu nano carbon như graphene, graphite và ống nano carbon sở hữu những đặc tính vật lý và nhiệt học riêng biệt, khiến chúng trở nên quan trọng trong nhiều ngành công nghiệp khác nhau như sản xuất pin, xây dựng và thiết bị thể thao. Khi các vật liệu này ngày càng được ứng dụng rộng rãi trong môi trường sản xuất, nhu cầu về các phương pháp đặc trưng hóa đơn giản, an toàn và đáng tin cậy cũng

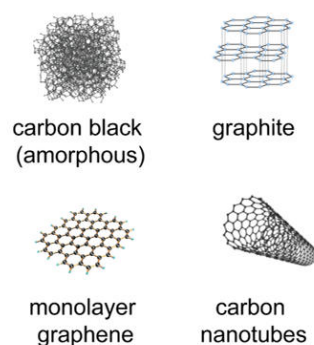
ngày càng tăng.

Quang phổ Raman là một công cụ có giá trị trong đặc trưng hóa vật liệu nano carbon nhờ tính chọn lọc cao, tốc độ phân tích nhanh và khả năng đo mẫu không phá hủy. Vật liệu carbon thường có phổ Raman tương đối đơn giản, tuy nhiên các phổ này chứa rất nhiều thông tin về cấu trúc vi tinh thể bên trong thông qua vị trí peak, hình dạng peak và cường độ tương đối.

INTRODUCTION

Phổ Raman của các vật liệu gốc graphene, như trong Hình 1, được đặc trưng bởi ba đỉnh chính: dải G, dải D

và dải 2D.



Hình 1. Cấu trúc của các dạng thù hình cacbon khác nhau.

Dải G hiện diện ở khoảng 1580 cm^{-1} và biểu thị chuyển động uốn cong trong mặt phẳng graphene của các nguyên tử carbon lai hóa sp^2 . Trong graphene chất lượng cao, dải G rất sắc nét, cho thấy độ kết tinh cao. Vị trí của dải G cũng nhạy cảm với số lượng lớp graphene, nhưng không phụ thuộc vào kích thích laser.

Dải D có thể được coi là thước đo mức độ rối loạn trong một mẫu graphene. Dải đại diện cho chế độ «ring breathing» của các nguyên tử carbon lai hóa sp^2 . Để quan sát được dải D trong phổ graphene, phải có

một khiếm khuyết trong graphene hoặc hình thức ring breathing gần với một cạnh. Trong graphene nguyên sơ, dải D không nhìn thấy được. Dải D thể hiện sự phân tán, nghĩa là nó nhạy cảm với sự kích thích bằng laser được sử dụng trong thí nghiệm.

Dải 2D là một overtone của dải D, nhưng không giống như dải D, nó không bắt buộc phải ở gần một khiếm khuyết để kích hoạt. Hình dạng cực đại của dải 2D có thể được sử dụng để xác định độ dày của lớp. Giống như dải D, dải 2D cũng phân tán, vì vậy nó sẽ thay đổi một chút khi kích thích bằng laser khác.

PHỔ RAMAN CỦA VẬT LIỆU NANO CACBON

Dải D biểu thị mức độ hỗn loạn trong một mẫu graphene, trong khi dải G biểu thị mức độ trật tự cấu trúc. Do đó, tỷ lệ tính toán của cường độ dải D và G (I_D / I_G) có thể được sử dụng làm tham số bán định lượng để xác định chất lượng của mẫu graphene. I_D / I_G tăng khi rối loạn cấu trúc trong mẫu tăng. Thông số I_D / I_G này đại diện cho thông số kiểm soát chất lượng nhanh có thể được sử dụng làm kiểm tra Pass/Fail trong cài đặt sản xuất.

Hình 2 cho thấy phổ Raman của một số vật liệu nano cacbon. Một phổ của graphene nguyên sơ (phổ đỏ) chỉ chứa dải G và dải 2D; không có dải D. Hơn nữa, tỷ lệ cường độ của dải 2D so với cường độ của dải G (I_{2D}

$/ I_G$) ≈ 2 . Phổ của graphite (phổ xanh lục) được đặc trưng bởi dải 2D mở rộng và không đối xứng, còn I_{2D} / I_G thì thấp hơn nhiều. Phổ từ các ống nano cacbon (phổ đen), là các ống graphene cuộn lại, thể hiện dải G bị tách đôi [1].

Độ cong của các ống nano carbon đơn vách (SCNTs) chia dải G thành hai chế độ suy biến, G^+ and G^- . Carbon black (phổ xanh lam), có trật tự cấu trúc ít nhất, thể hiện dải D mạnh và do đó I_D / I_G cao. Điều đáng chú ý là so với loại laser khác và laser 532 nm được sử dụng cho các phép đo này, vị trí của dải D và dải 2D sẽ thay đổi một chút do tính chất phân tán của chúng.



Hình 2. Phổ Raman của graphene (màu đỏ), ống nano carbon (màu đen), than chì (màu xanh lá cây) và muội than (màu xanh lam).

Hệ thống i-Raman® Prime 532H đã được sử dụng cho tất cả các phép đo vật liệu dựa trên graphene. Hệ thống này có một tia laser 532 nm, là bước sóng laser thường được chọn cho các phép đo Raman của cacbon. i-Raman Prime là một hệ thống Raman có độ nhiễu thấp, thông lượng tín hiệu cao và được tích hợp đầy đủ với một máy tính trên thiết bị. Giá đỡ đầu dò được sử dụng cho tất cả các phép đo để hỗ trợ đầu dò

sợi quang.

Giá đỡ đầu dò (BAC150B) được sử dụng cho tất cả các phép đo để hỗ trợ đầu dò sợi quang. Một hệ thống bao bọc xung quanh thiết bị (BAC152C) cũng có thể tùy chọn, biến laser loại 3b thành laser loại 1 an toàn cho sản xuất. Công suất laser điển hình được sử dụng là ~34 mW và thời gian thu nhận nằm trong khoảng từ 30-90 giây.

Bảng 1. Cấu hình đo vật liệu carbon.

Thiết bị	Cài đặt thu thập	
i-Raman Prime 532H	Laser Power	100%
Probe holder (BAC150)	Int. time	30–90s
BWSpec Software	Average	1

Xác định I_D/I_G

Hướng dẫn tính toán I_D / I_G bằng quang phổ Raman được ghi lại trong Hướng dẫn Tiêu chuẩn ASTM E3220-20 về Đặc tính của Graphene Flakes[2]. Phổ nên được hiệu chỉnh đường nền trước khi tìm cường độ cực đại. Đối với quang phổ trong **Hình 3**, thuật toán loại bỏ đường nền đã được áp dụng cho dữ liệu trong phần mềm BWSpec. Các peak sắc nét tại khoảng ~1550 cm⁻¹ và ~2300 cm⁻¹ lần lượt được

quy cho oxy và nitơ trong khí quyển.

Sau khi loại bỏ đường nền, cường độ cực đại của dải D và dải G của quang phổ được đo. Sau đó I_D / I_G có thể được tính toán. Phần mềm BWSpec có thể được định cấu hình để báo cáo I_D , I_G , và tính toán I_D / I_G trích xuất từ phổ được thu thập. Các tính toán có thể được xuất thành một bảng để báo cáo dễ dàng. **Bảng 2** hiển thị bảng được tạo trong phần mềm.

Bảng 2. ID, IG đo được và tỷ lệ ID/IG tính toán từ phần mềm BWSpec. Nguồn dữ liệu phù hợp với dữ liệu trong Hình 2.

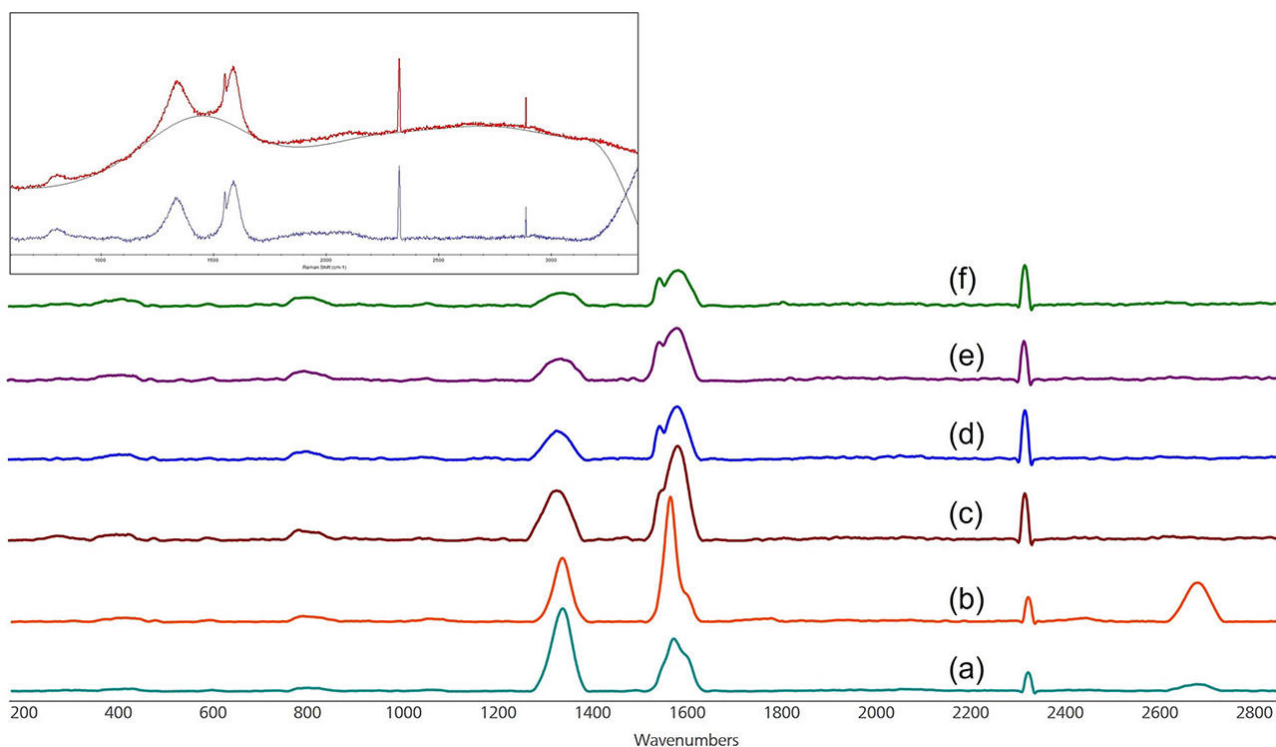
Nguồn dữ liệu	D-band	G-band	D/G
a	2786.3214	1780.7942	0.7166
b	2184.0956	3037.7693	0.7190
c	851.1320	1457.8104	0.5838
d	1318.5770	2123.2700	0.6210
e	5179.8889	3289.7727	1.5745
f	2786.3214	5583.2101	0.4991

THÍ NGHIỆM

Trong **Hình 3**, phổ sợi nano được đặc trưng bởi các dải D cường độ cao ở khoảng 1350 cm^{-1} và một số bất đối xứng trong các dải G. I_D / I_G của phổ (a) đặc biệt cao, cho thấy có mức độ rối loạn cấu trúc cao trong mẫu sợi nano đó.

Phổ từ các mẫu carbon black được phân loại theo dải rộng D và dải G, cho thấy độ kết tinh rất thấp trong

các mẫu. I_D / I_G đo được cho các mẫu muội than đều trên 0,5, cho thấy sự rối loạn cấu trúc bên trong cấu trúc của mẫu. I_D / I_G này có thể được sử dụng làm phép thử kiểm soát chất lượng nhanh đối với graphene, graphite, ống nano carbon và bột carbon black đã sản xuất, dưới dạng phép đo trong phòng thí nghiệm hoặc tại dây chuyền sản xuất.



Hình 3. Phổ Raman của sợi nano cacbon (a,b) và bột carbon black (c-f). Hình Phụ được chèn vào hiển thị một ví dụ về hiệu chỉnh đường nền đã được áp dụng cho tất cả dữ liệu. Tất cả các phổ được bù trừ nền thủ công để làm rõ phổ. Lưu ý: các đỉnh nhọn ở ~1550 cm⁻¹ và ~2300 cm⁻¹ lần lượt là đại diện cho oxy và nitơ trong khí quyển.

KẾT LUẬN

Quang phổ Raman đã trở thành một kỹ thuật có giá trị để mô tả đặc tính của vật liệu nano carbon. Phổ carbon khá đơn giản và thường chỉ được đặc trưng bởi ba Peak.

Cường độ, hình dạng và vị trí cực đại tiết lộ thông tin về độ kết tinh bên trong của mẫu. Tỷ lệ cường độ của

dải D với cường độ của dải G hoạt động như một chỉ số đơn giản về rối loạn cấu trúc hoặc mẫu. I_D / I_G này của một mẫu có thể được các nhà nghiên cứu và nhà sản xuất sử dụng để mô tả các vật liệu nano carbon của họ.



TÀI LIỆU THAM KHẢO

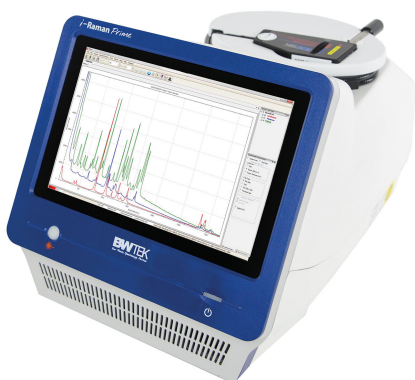
1. Ferrari, A. C. Raman Spectroscopy of Graphene and Graphite: Disorder, Electron–Phonon Coupling, Doping and Nonadiabatic Effects. *Solid State Communications* **2007**, 143 (1), 47–57.
<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.03.052>.
2. ASTM International. *Standard Guide for Characterization of Graphene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

CONTACT

CÔNG TY TNHH METROHM
VIỆT NAM
Tòa nhà Park IX, số 08
Đường Phan Đình Giót,
Phường Tân Sơn Hòa
null Thành phố Hồ Chí Minh

info@metrohm.vn

CẤU HÌNH



i-Raman Prime 532H Portable Raman Spectrometer

The i-Raman[®] Prime 532H is a low-noise, high-throughput, and fully integrated Raman system with an embedded tablet computer and a fiber-optic sampling probe. Using a high-quantum-efficiency CCD array detector with TE deep cooling (-25 °C) and high dynamic range, this portable Raman spectrometer delivers research-grade Raman analysis capabilities, including real-time quantitation and identification. The high throughput gives Raman spectra with excellent signal-to-noise ratio, making it possible to measure rapid processes and to measure even the slightest Raman signals, detecting subtle sample differences.

In addition to its portable construction, the i-Raman Prime 532H features the unique combination of wide spectral coverage and high resolution, thus enabling measurements from 150 cm⁻¹ to 3400 cm⁻¹. The i-Raman Prime can be battery-operated for easy portability, providing research-grade Raman analysis capabilities for high-precision qualitative and quantitative work wherever needed. The system is optimized for use with our STRaman[®] technology for analyses through non-transparent packaging.

BWS475-532H-HT



BWSpec Software

BWSpec[®] is B&W Tek's general spectroscopy software for instrument control and data acquisition, including real-time peak analysis and trending. BWSpec is the operating software included with the purchase of all B&W Tek portable Raman systems and spectrometer products. It is designed with features for broad range applications, performing complex measurements and calculations at the click of a button. It supports multiple data formats and provides the option to optimize measurement parameters, such as integration time and laser output power control. In addition to data acquisition and data processing, it also offers automatic dark removal, spectral smoothing, baseline correction, as well as peak monitoring and trending.