

# 使用拉曼光谱对碳材料进行分析

## 引言

碳纳米材料，如石墨烯、石墨和碳纳米管（图 1），具有独特的物理和热特性，使其成为电池制造、建筑和运动设备等不同行业的关键组成部分。随着这些材料越来越广泛地用于制造业，对简单、安全和稳健的表征方法的需求也日益增长。

拉曼光谱是表征碳纳米材料的有效手段之一，因为它在测试时具有快速、选择性和非破坏性等特性。通常而言，碳材料的拉曼光谱相对简单，但也可以根据峰的位置、形状和相对强度揭示大量有关内部微晶结构的信息。基于石墨烯材料的拉曼光谱可以通过三个主要峰来表征：G 带、D 带和 2D 带。

G 带出现于约  $1580\text{ cm}^{-1}$  处，代表的是  $\text{sp}^2$  杂化碳原子的石墨烯面内弯曲振动。在高品质的石墨烯中，G 带的峰形非常尖锐，表明高结晶度。G 带的位置也与石墨烯层数有关，但与激光激发无关。

D 带可以被认为是石墨烯样品内无序结构的量度。代表的是石墨烯中  $\text{sp}^2$  杂化碳原子环的环呼吸振动模式。如果要在石墨烯的光谱中观察到 D 带，石墨烯中必定有一个缺陷，或者该模式已接近边缘。而在原始的石墨烯中，D 带是不可见的。D 带是色散的，这意味着它容易受到实验中所使用的激光激发的影响。

2D 带是 D 带的倍频峰，但与 D 带不同的是，它不需要靠近缺陷即可激活，2D 带的峰形可以用来识别层的厚度。与 D 带一样，2D 带也是色散的，因此它将随着不同的激光激发而略有变化。

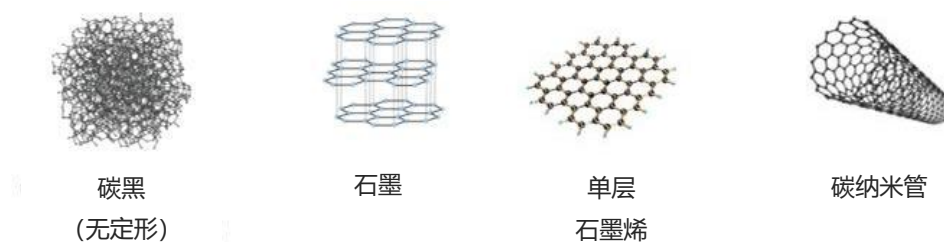


图 1. 各种碳素异形体的结构 Experiment

## 试验

一个用于获取数据的拉曼系统由 532nm 激光器、光纤拉曼探头和高性能的探测器组成。通常会选择 532nm 激光器来对碳元素进行拉曼测量。也可选用一个外罩装置，可将安全等级为 3b 级激光器作为 1 级激光器使用。使得这种配置系统可以用于教育机构或像生产车间一样的活动场所。典型的激光功率是~35mW，采集时间为 30-90s。

## 碳纳米材料的拉曼光谱

D 带代表石墨烯样品中结构的无序程度，而 G 带代表结构的有序程度。因此，计算出的 D 带和 G 带强度的比值 ( $I_D/I_G$ ) 可以用作确定石墨烯样品质量的半定量参数。 $I_D/I_G$  随着样品内无序结构的增加而增加。这个  $I_D/I_G$  参数可作为一个快速的质量控制参数，用于生产环境中的合格/不合格测试。

图 2 显示了一些碳纳米材料的拉曼光谱。原始石墨烯的光谱（红色光谱）只包含 G 带和 2D 带；没出现 D 带。此外，2D 带的强度与 G 带的强度比 ( $I_{2D}/I_G$ )  $\approx 2$ 。石墨的光谱（绿色光谱）的特点是 2D 带变宽和不对称，而且  $I_{2D}/I_G$  要低得多。碳纳米管的光谱（黑色光谱）是卷起的石墨烯管，表现出为 G 带有轻微分裂。[1] G 带被单壁碳纳米管（SWCNTs）的曲率分成两种简并模式 G+和 G-。碳黑（蓝色光谱），具有轻微的结构有序，表现出较强的 D 带，因此具有较高的  $I_D/I_G$ 。值得注意的是如使用 532nm 以外其他不同的激光进行这些测量，由于其色散的特性，D 带和 2D 带的位置会略有变化。

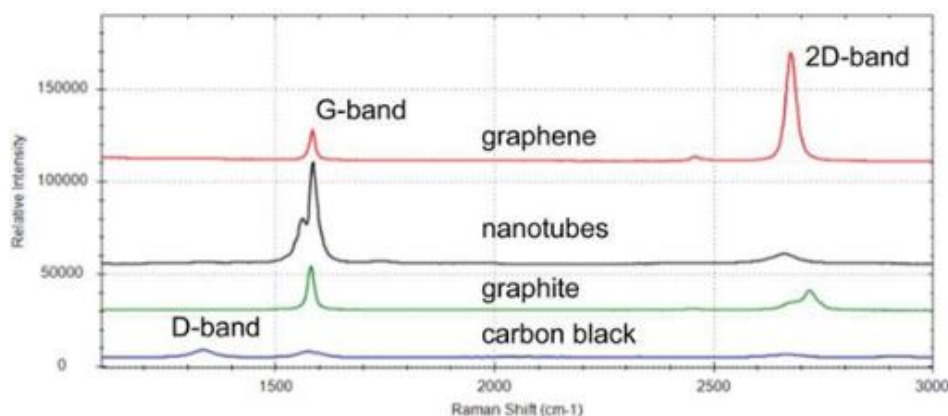


图 2. 石墨烯（红色）、碳纳米管（黑色）、石墨（绿色）和碳黑（蓝色）的拉曼光谱。

## I<sub>D</sub> / I<sub>G</sub> 的确定

使用拉曼光谱计算 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 的指南被记录在 ASTM E3220-20 《Standard Guide for Characterization of Graphene Flakes》 [2]。在确定峰强度之前，对光谱进行基线校正。对于图 3 中的光谱，采用 BWSpec 软件对数据进行基线去除。去除基线后再测量光谱的 D 带和 G 带的峰强度。然后可以计算出 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>。在 BWSpec 软件可设置报告 I<sub>D</sub>、I<sub>G</sub> 的值，并采集的光谱中计算得到 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>。为便于报告，计算结果也可以导出到表格。表 1 显示了在软件生成的表格。

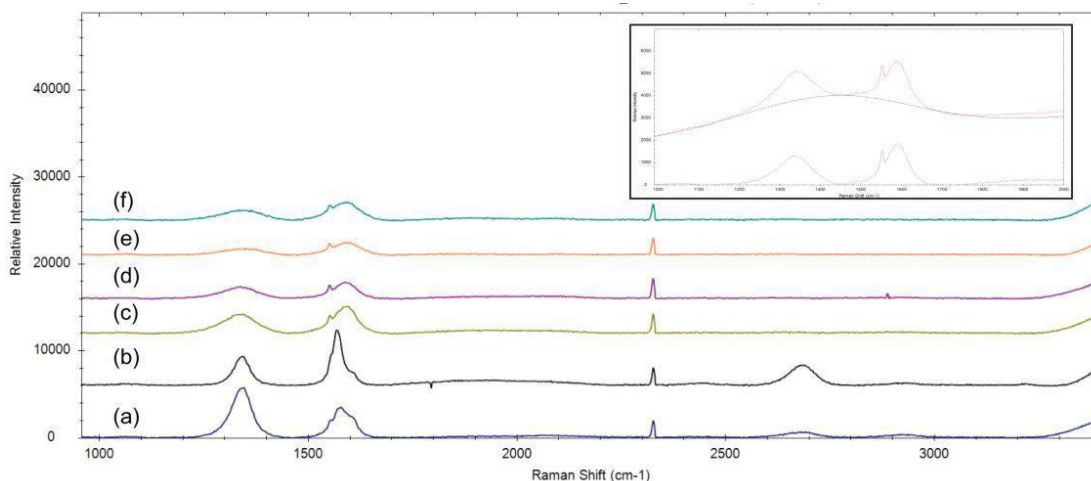


图 3. 碳纳米纤维 (a,b) 和碳黑粉 (c-f) 的拉曼光谱。插图举例显示了所有数据已经过基线校正。所有光谱都是手动偏移以校正的，注意：位于~1550 cm<sup>-1</sup>和~2300 cm<sup>-1</sup> 尖锐的峰分别归因于空气中的氧气和氮气。

表 1. 测量得到 I<sub>D</sub>、I<sub>G</sub> 和 BWSpec 软件计算出的 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>

数据来源	D 带	G 带	D/G
碳黑_1	1276.1205	1780.7942	0.7166
碳黑_2	2184.0956	3037.7693	0.7190
碳黑_3	851.1320	1457.8104	0.5838
碳黑_4	1318.5770	2123.2700	0.6210
碳纳米纤维_1	5179.8889	3289.7727	1.5745
碳纳米纤维_2	2786.3214	5583.2101	0.4991

在图 3 中，碳纳米纤维光谱的特点是 G 带的不对称性。图 (a) 的 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 特别高，表明该碳纳米纤维样品中存在着相当程度的无序结构。

碳黑样品的光谱由宽 D 带和 G 带确定，表明样品中的结晶度很低。光谱 (a) 的 I<sub>D</sub> / I<sub>G</sub> 特别高，表明该纳米纤维样品内存在高度的结构紊乱。

碳黑样品测到的 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 都在 0.5 以上，表明样品中存在无序结构。在石墨烯、石墨、碳纳米管和碳黑粉的制造中，通过离线或

在线测量， $I_D/I_G$  的值可以作为快速的质量控制测试项。

## 结论

拉曼光谱已经发展成为表征碳纳米材料的一种有价值的技术。碳的拉曼光谱也非常简单，通常只有三个特征峰。峰的强度、形状和位置揭示了有关样品内部结晶度的信息。D 带的强度与 G 带的强度之比可作为无序结构的一个简化指标或样本。研究人员和制造商可以利用样品的  $I_D/I_G$  的值来表征他们的碳纳米材料。

## 参考文献

1. A. C. Ferrari. Solid State Communications. 143, 47–57 (2007)
2. ASTM E3220-20, Standard Guide for Characterization of Graphene Flakes, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2020, [www.astm.org](http://www.astm.org)

Analytes:	Carbon
Matrix:	Carbon Materials
Method:	Raman Spectroscopy
Industry:	Electronics & Semiconductors Energy R&D (Academic)
Norm/Standard:	ASTM E3220.20