



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS



Conselho Nacional de Desenvolvimento
Científico e Tecnológico

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO E/OU GRAFENO PELO MÉTODO DE OXIDAÇÃO QUÍMICA DA GRAFITE VISANDO SUAS APLICAÇÕES COMO MATERIAIS NANOESTRUTURADOS EM CAPACITORES ELETROQUÍMICOS

RELATÓRIO FINAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA (PIBIC/CNPq/INPE)

**Mariany Ludgero Maia Gomes (Universidade Federal de São Paulo -
UNIFESP, Bolsista PIBIC/CNPq).**

E-mail: marianyludgero@yahoo.com.br

**Jorge TadaoMatsushima (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais -
INPE/LAS/CTE, Coorientador).**

E-mail: jtmatsushima@yahoo.com.br

**Maurício Ribeiro Baldan (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais -
INPE/LAS/CTE, Orientador).**

E-mail: baldan@las.inpe.br

Julho de 2015

*“As estrelas são todas iluminadas...
Não será para que cada um possa um dia encontrar a sua?”
Antoine de Saint - Exupéry*

Agradecimentos:

Primeiramente agradeço a Deus, que é simplesmente a razão do meu viver.

Aos meus pais, Adalize e Aluizio, e a minha irmã Lidiany, por todo amor, carinho e dedicação. Agradeço também por sempre acreditarem em mim e por sempre estarem ao meu lado.

Ao meu namorado Pedro Paulo, pelo carinho, compreensão e constante apoio.

Ao Dr. Jorge, Dr. Baldan e Dr^aNeidinei pelos ensinamentos passados e pela amizade.

A todas as pessoas que diretamente e indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao CNPq pelo financiamento da bolsa PIBIC.

Resumo

Este trabalho tem como proposta sintetizar e caracterizar materiais de grafeno visando sua utilização na produção de nanocompósitos. O grafeno consiste em uma monocamada plana de átomos de carbono organizados em uma rede bidimensional. A partir do grafeno é possível construir materiais com outras dimensionalidades, como nanotubos (1D) ou fluoreno (0D). O grafeno é mais forte e mais duro que o diamante, um bom condutor elétrico (similar ao cobre) e supera todos os outros materiais conhecidos como condutor de calor. São várias as aplicações do grafeno, como a fabricação de produtos eletrônicos, devido as suas ótimas propriedades elétricas e a criação de novos materiais. Uma forma de produzir grafeno em grande escala é através do método de esfoliação química usando agentes oxidantes fortes. No entanto, para a obtenção do material grafeno com características desejáveis, é fundamental controlar desde a etapa que envolve a intercalação de substâncias entre as camadas lamelares da grafite visando um eficiente processo de esfoliação química, até a etapa de redução térmica controlada para a obtenção do grafeno. Para isso, este trabalho tem como objetivos fazer um estudo sistemático com diferentes substâncias oxidantes, o controle do tempo e da temperatura no processo de intercalação da grafite, bem como o controle da temperatura para a redução térmica do óxido de grafeno. Também, as técnicas de caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia RAMAN, Espectroscopia de Difração de Raios-X e a Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS) serão importantes para que seja possível avaliar a qualidade dos materiais obtidos.

Lista de Figuras

Página

Figura 1.1: Estruturas das grafitas fornecendo a distância entre os planos (eixo C) e a distância entre os átomos de carbonos vizinhos: esquerda, grafita hexagonal; direita, grafita romboédrica.....	08
Figura 1.2: Construção de materiais com outras dimensionalidades a partir de uma monocamada de grafeno.....	09
Figura 1.3: Métodos top-down para a produção de grafeno ou grafeno modificado.....	11
Figura 3.1: Amostra resultante da etapa de Preparação do óxido de grafite a partir do tratamento oxidativo do grafite.....	15
Figura 3.2: Amostra após a etapa de redução térmica.....	16
Figura 4.1: Espectros Raman do grafite comercial, óxido de grafite e óxido de grafeno (síntese 1 após sonificação de meia hora).....	23
Figura 4.2 - Espectros Raman do (a) grafite (b) óxido de grafite e (c) óxido de grafeno. Óxido de grafite e óxido de grafeno obtidos a partir da síntese 1.....	24
Figura 4.3: Espectros Raman para o óxido de grafite obtido a partir da (a) síntese 1 e (b) síntese 2.....	26
Figura 4.4: Espectros Raman para o óxido de grafite obtidos na (a) síntese 1 e (b) síntese 2.....	27
Figura 4.5: Espectros Raman para o óxido de grafeno e óxido de grafeno comercial.....	29
Figura 4.6: Espectros de Difração de Raios X obtidos para o óxido de grafite a partir da (a) síntese 1 e (b) síntese 2.....	31
Figura 4.7: Espectros de Difração de Raios X obtidos para o óxido de grafite a partir da síntese 1. Os espectros acima são referentes ao lado “fosco” e ao lado “brilhante” da amostra após etapa de secagem na estufa a vácuo (UNIFESP).....	32

Figura 4.8: Espectros de Difração de Raios X obtidos para o óxido de grafite a partir da síntese 1. O espectro acima é referente a amostra após a etapa de sonificação de 1/2 hora.....	33
Figura 4.9: Espectros de Difração de Raios X obtidos para o óxido de grafite a partir da síntese 1. O espectro acima é referente a amostra após a etapa de sonificação de 1 hora.....	34
Figura 4.10: MEV do lado fosco da amostra referente a síntese 1. (a) Espessura da amostra - 40 μ m, (b) Superfície da amostra - 7 μ m.....	35
Figura 4.11: MEV do lado fosco da amostra referente a síntese 2. (a) Superfície da amostra -30 μ m, (b) Superfície da amostra - 7 μ m.....	36

Lista de Tabelas

Página

Tabela 4.1: Valores de I_D/I_G e ω_{D1}/ω_G do grafite, óxido de grafite e óxido de grafeno.....	25
Tabela 4.2: Valores de I_D/I_G e ω_{D1}/ω_G do óxido de grafite obtidos a partir da síntese 1 e síntese 2.....	27
Tabela 4.3: Valores de I_D/I_G e ω_{D1}/ω_G do óxido de grafeno obtidos por sonificação de 1/2 hora e 1 hora.....	28

Sumário

Página

Capítulo 1 – Introdução e Motivação.....	09
1.1 Introdução.....	09
1.1.1 A grafita.....	09
1.1.2 O Grafeno.....	10
1.1.2.1 Métodos de obtenção do Grafeno.....	12
1.2 Motivação.....	14
Capítulo 2 - Histórico, Objetivos, Resumos da etapa anterior e da presente etapa e Cronograma para as etapas seguintes.....	15
2.1 Histórico.....	15
2.2 Objetivos.....	15
2.3 Resumo do plano inicial e das etapas já descritas em relatórios anteriores.....	15
2.4 Resumo do que foi realizado no período a que se refere o relatório.....	16
2.5 Cronograma para as etapas seguintes.....	16
Capítulo 3 – Procedimento Experimental.....	17
3.1 Equipamentos utilizados.....	17
3.2 Reagentes utilizados.....	17
3.3 Procedimento.....	18
3.3.1 Síntese 1.....	18
3.3.2 Síntese 2.....	20
Capítulo 4 – Resultados e Discussões.....	21
4.1 Espectroscopia RAMAN.....	21
4.1.1 Comparação síntese 1 e 2.....	25

4.1.2 Sonificação do óxido de grafite.....	28
4.2 Espectroscopia de Difração de Raios - X.....	29
4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV e ... - FEG.....	34
Capítulo 5 – Conclusão e Sugestões para o prosseguimento do trabalho.....	37
5.1 Conclusão.....	37
5.2 Sugestões.....	38
5.3 Comentários.....	38
REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	39

Capítulo 1

Introdução e Motivação

1.1 Introdução

1.1.1 A grafita

Vulgarmente chamada de grafite, é um alótropo do Carbono. De todos os alótropos possíveis do carbono, a grafita é o mais estável em condições normais de temperatura e pressão. É encontrada naturalmente e em bastante quantidade. Possui estrutura bastante estável (oxida-se a temperatura superior a 550°C) e condutividade elétrica elevada (10^4 S/cm em temperatura ambiente). Possui várias aplicações incluindo o uso como estrutura modificada.

A grafita apresenta uma estrutura do tipo lamelar, sendo formada por planos de átomos de carbono arranjados de forma hexagonal (camadas de grafeno) em hibridização do tipo sp^2 . Estas camadas são ligadas entre si, principalmente, por forças de interação fraca do tipo Van der Waals, permitindo deste modo a intercalação de grandes quantidades de espécies químicas (moléculas e íons) no espaçamento entre os planos, uma vez que a distribuição eletrônica dos planos é facilmente rearranjada.

Dois estruturas são facilmente possíveis para a grafita, dependendo da distribuição dos planos de átomos de carbono: estrutura hexagonal ou romboédrica. As grafitas naturais apresentam-se quase sempre na fase hexagonal adquirindo fase romboédrica durante o processo de pulverização do mineral[1].

A grafita apresenta uma condução elétrica anisotrópica, ou seja a condutividade ocorre de maneira diferenciada na direção dos planos basais e na direção perpendicular aos planos, sendo muito maior (da ordem de 3x) a condutividade no plano basal, do que no sentido perpendicular dos planos (eixo C). A figura abaixo ilustra a estrutura das grafites.[1]

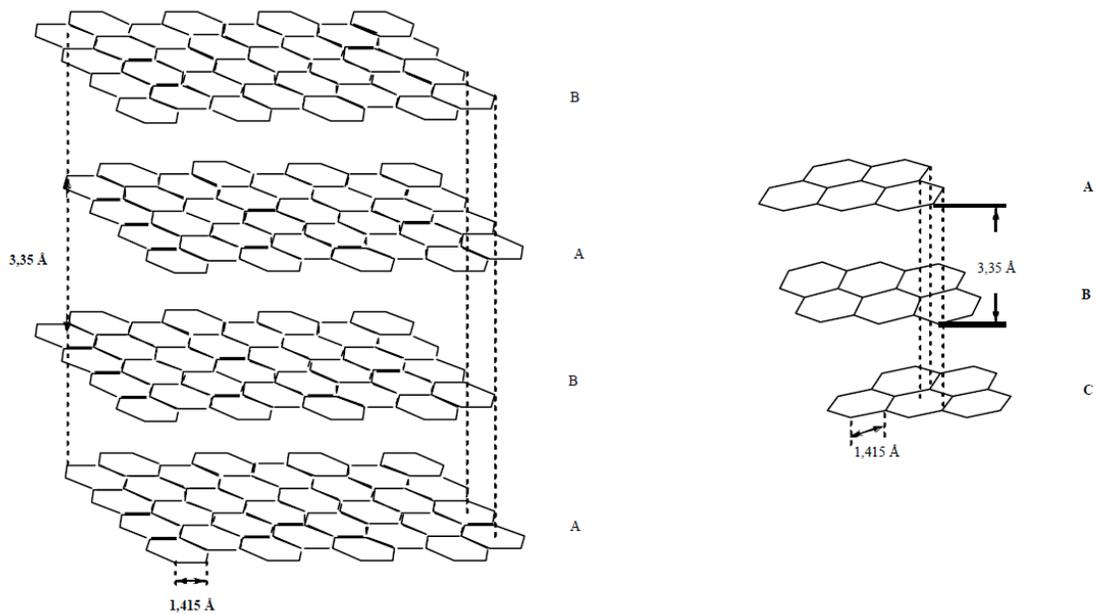


Figura 1.1: Estruturas das grafitas fornecendo a distância entre os planos (eixo C) e a distância entre os átomos de carbonos vizinhos: esquerda, grafita hexagonal; direita, grafita romboédrica. [2]

1.1.2 O Grafeno

Grafeno é o nome dado a uma monocamada plana de átomos de carbono organizados em uma rede bidimensional (2D). A partir dele é possível materiais com outras dimensionalidades, como enrolar para obter nanotubos (1D) ou embrulhar para obter fluorenos (0D), como é mostrado na figura 1.2. [2]

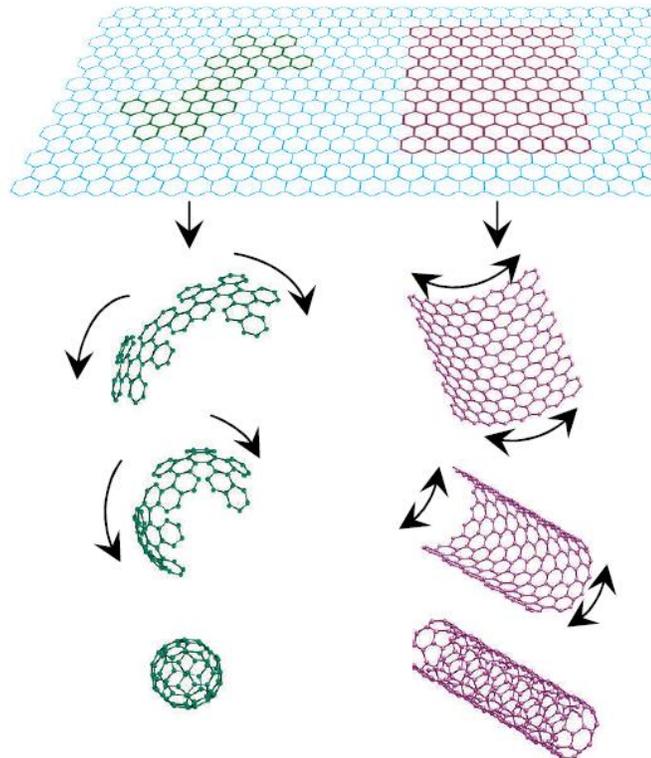


Figura 1.2: Construção de materiais com outras dimensionalidades a partir de uma monocamada de grafeno.

Fonte: GEIM e NOVOSELOV, 2007

As propriedades térmicas, elétricas, ópticas e mecânicas únicas do grafeno o fazem um excelente candidato para uma variedade de aplicações em nanociência e nanotecnologia. [2]

O Grafeno como condutor elétrico é similar ao cobre. Como condutor de calor, supera todos os outros materiais conhecidos. É mais forte e mais duro que o diamante, mas podem ser esticados 25% do seu comprimento.[2]

Cientistas avaliaram a condutividade térmica à temperatura ambiente de monolaminas de grafeno por meio da espectroscopia de Raman. Os valores encontrados para essa propriedade variaram entre 4.840 W/mk e 5.300 W/mk, superiores aqueles obtidos experimentalmente para um nanotubo de carbono de parede simples, com 2,6µm de

comprimento e 1,7 nm de diâmetro- 3.500 W/mk. A mobilidade eletrônica dos átomos de carbono no grafeno foi outro parâmetro também avaliado por diferentes pesquisadores. Chen [3] verificou um valor de mobilidade intrínseca, que representa a velocidade com a qual o material conduz uma corrente elétrica, igual a 200.000 cm²/Vs, sendo superior àquela verificada para nanotubos de carbono e considerada a maior mobilidade já apresentada por qualquer sólido.[4]

As propriedades elásticas e resistência intrínseca das monolaminas de grafeno foram investigadas experimentalmente por Lee. [5] Para isso, foi realizada nanoindentação utilizando microscopia de força atômica. Os autores verificaram, para cada uma das monolaminas, um módulo de elasticidade de cerca de 1TPa e uma resistência mecânica de 130 GPa. O óxido de grafeno, formado pelo empilhamento de camadas de grafeno, obtido pela oxidação do grafite quimicamente modificado e amplamente estudado como reforço para nanocompósitos poliméricos, também teve suas propriedades mecânicas avaliadas por meio da nanoindentação utilizando força atômica. Apesar dos defeitos produzidos na rede cristalina em virtude das modificações químicas, o óxido de grafeno também apresentou elevada rigidez, cerca de 0,25TPa. Estes valores, combinados ao baixo custo do grafite, torna o óxido de grafite também um excelente candidato para a produção de nanocompósitos poliméricos. [4]

1.1.2.1 Métodos de obtenção do Grafeno

As rotas de produção de grafeno incluem os processos *bottom-up* e *top-down*. Os processos *bottom-up* estão relacionados com a síntese do material; já os processos *top-down* estão relacionados com fragmentação do material até alcançar a escala desejada.[2]

Nos processos *bottom-up*, o grafeno pode ser sintetizado através de vários métodos, como por exemplo, deposição química de vapor (CVD) e crescimento epitaxial, que normalmente produzem lâminas de grafeno livres de defeito que são utilizadas para estudos fundamentais e aplicações eletrônicas. Esses métodos possuem a desvantagem de produção em pequena escala.[2]

Nos processos *top-down*, o grafeno pode ser obtido pela separação/esfoliação da grafite. Esses métodos possuem as vantagens de obter lâminas de grafeno partir de um material de baixo custo, no caso a grafite e da possibilidade de uma produção em larga escala utilizando-se como precursor óxido de grafite, obtido da esfoliação da grafite.

A figura 1.3 apresenta um diagrama com as principais rotas de produção de grafeno ou grafeno modificado a partir da grafite ou óxido de grafite, utilizando o método *top-down*. [2]

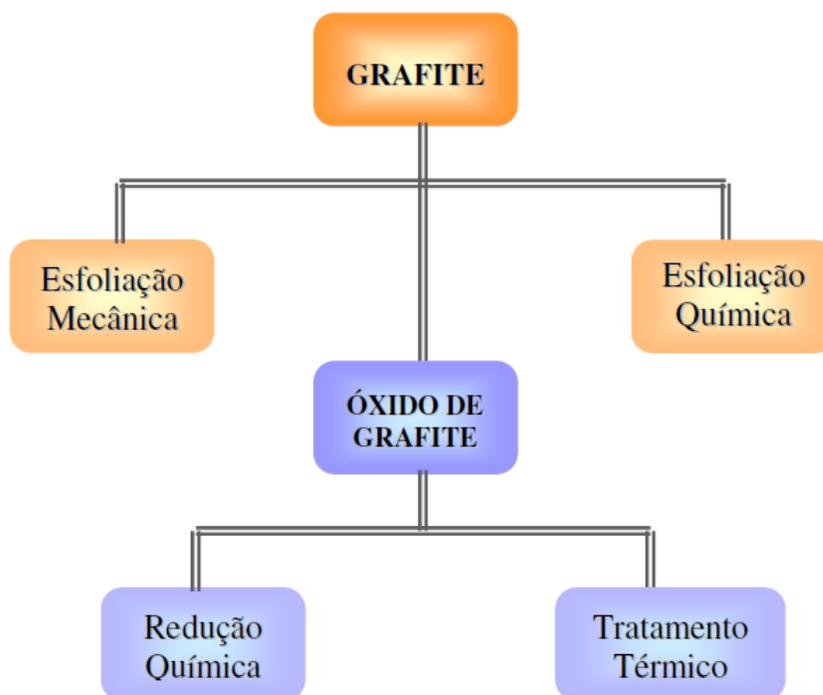


Figura 1.3: Métodos *top-down* para a produção de grafeno ou grafeno modificado. [2]

1.2 Motivação

Conforme tudo que foi exposto na introdução, o grafeno, é um material pouco conhecido e que tem se mostrado um material promissor para muitas aplicações tecnológicas. Nos últimos anos, inúmeras pesquisas tem sido realizadas, desde a síntese do grafeno, até suas várias aplicações no âmbito tecnológico devido suas excelentes propriedades físico-químicas. Portanto, sem dúvida alguma, é um material que precisa ser estudado. A possibilidade de estudar e explorar um campo que até então não é muito conhecido, tem motivado a vários estudos, os quais vêm auxiliando, cada vez mais, o progresso deste material.

Capítulo 2

Histórico, objetivos, resumos da etapa anterior e da presente etapa e cronograma para as etapas seguintes.

2.1 Histórico

Em Abril de 2014, a bolsista, Mariany Ludgero Maia Gomes iniciou seus estudos sobre grafeno, com o projeto intitulado síntese e caracterização de óxido de grafeno e/ou grafeno pelo método de oxidação química da grafite visando suas aplicações como materiais nanoestruturados em capacitores eletroquímicos, e procedeu conforme os objetivos citados a seguir:

2.2 Objetivos

- Controlar o processo de intercalação das espécies oxidantes no espaçamento entre as camadas lamelares da grafite visando aumentar as distâncias interplanares;
- Otimizar os parâmetros de síntese do óxido de grafite a partir da esfoliação química da grafite;
- Tratar termicamente em diferentes temperaturas para a obtenção do óxido de grafeno e/ou grafeno;
- Caracterizar a morfologia e estrutura dos materiais (óxido de grafite, óxido de grafeno e/ou grafeno) por Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia Raman, Espectroscopia de Difração de Raios-X e a Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS).

2.3 Resumo do plano inicial e das etapas já descritas em relatórios anteriores

- Introdução à literatura de síntese e caracterização de grafeno e óxido de grafeno;

- Familiarização com diferentes técnicas de caracterização.

2.4 Resumo do que foi realizado no período a que se refere o relatório

- Levantamento bibliográfico sobre o assunto que será feito de forma contínua;
- Controle do processo de intercalação das espécies oxidantes no espaçamento entre as camadas lamelares da grafite visando aumentar as distâncias interplanares;
- Otimização dos parâmetros de síntese do óxido de grafite a partir da esfoliação química da grafite;
- Sulfonização;
- Caracterização da morfologia e estrutura dos materiais (óxido de grafite, óxido de grafeno e/ou grafeno) por Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia Raman, Espectroscopia de Difração de Raios-X e o Espectroscopia por Infra-Vermelho com Transformada de Fourier.

2.5 Cronograma para as etapas seguintes

Continuar os estudos de otimizações de parâmetros de sínteses de óxido de grafite a partir da esfoliação química da grafite, para diversas outras sínteses, e a cada nova síntese fazer a caracterização da morfologia e estrutura dos materiais (óxido de grafite, óxido de grafeno e/ou grafeno), usando técnicas já citadas. Dessa forma será satisfatório o principal objetivo de encontrar as condições ótimas para a obtenção do material desejado com as melhores propriedades possíveis.

Capítulo 3

Procedimento Experimental

3.1 Equipamentos Utilizados

No processo de síntese do grafeno foram utilizados equipamentos de uso comum em laboratórios de química tais como agitador magnético macro com aquecimento, modelo Q261-22, agitador mecânico, modelo FISATAM Série 1062587 e banho termostaticado, marca ÉTICA – EQUIPAMENTOS CIENTIFICOS. No processo de purificação foi utilizada uma centrífuga macro EV: 025-M Evlab. Para a secagem da amostra foi utilizada uma estufa a vácuo SL 104/27, SOLAB instalada no laboratório didático do I.C.T/UNIFESP, em São José dos Campos. No processo de sonificação, foi utilizada uma ponta de ultrassom da marca SONICS, modelo Vibra Cell CV 334.

3.2 Reagentes utilizados

Grafite em pó puro teor C (98%)/Cinzas (1%), ácido sulfúrico (P.A.), ácido fosfórico (P.A.), água deionizada, permanganato de potássio e peróxido de hidrogênio (30%).

3.3 Procedimento

A síntese do óxido de grafite segue o método *Improved Synthesis of Graphene Oxide*[6], e a grafite utilizada nesta síntese é tipo pó puro, teor de carbono (98%)/cinzas (1%). A rota de preparação do óxido de grafite está descrita a seguir.

3.3.1 Síntese 1

Em um bequer, misturou-se 1,0 g de grafite, 120 mL de ácido sulfúrico, 13,3 mL de ácido fosfórico e 6,0 g de permanganato de potássio. A mistura foi deixada em agitação mecânica por 2 horas. Observou-se uma reação exotérmica e a mudança da coloração para verde musgo. Posteriormente, a mistura foi agitada mecanicamente utilizando um agitador magnético. Após esta etapa, a mistura ficou em repouso por 24 horas em temperatura ambiente. Em seguida, a mistura foi colocada em banho termostaticado a 50°C por 4 horas e, subsequentemente, 20 minutos sob agitação constante.

A solução ficou em repouso por 13 dias. Após este período, adicionou-se 134 ml de água deionizada e 3 ml de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Após a adição do H_2O_2 , observou-se uma reação exotérmica e a mudança de coloração para amarelo dourado, como é mostrado na figura 3.1.



Figura 3.1: Amostra resultante da etapa de Preparação do óxido de grafite a partir do tratamento oxidativo do grafite.

A mistura foi deixada em repouso por 1 semana. Em seguida deu-se início ao processo de purificação do óxido de grafite.

Inicialmente mediu-se o pH da mistura após a decantação do óxido de grafite e verificou-se um meio altamente ácido. Então, o óxido de grafite obtido foi purificado pela repetição de um processo de centrifugação e lavagem com água deionizada com o objetivo de tornar o meio alcalino. A mistura então foi dividida em 4 cubetas de 50 mL e centrifugada a 3000 rpm durante 20 minutos. Depois da centrifugação, o sobrenadante foi descartado e 50 ml de água deionizada foram adicionados em cada cubeta. A amostra foi homogeneizada e, novamente, colocada para a centrifugação. Este processo de lavagem e centrifugação foi repetido 21 vezes. O valor de pH medido após esse processo foi igual a 5,0 para o sobrenadante e 4,0 para o corpo de fundo.

Para eliminar a água residual, a amostra de óxido de grafite foi deixada em uma estufa a vácuo por 48 horas e 60°C. O resultado foi uma amostra seca com aparência de um filme, como mostrado na figura 3.2.

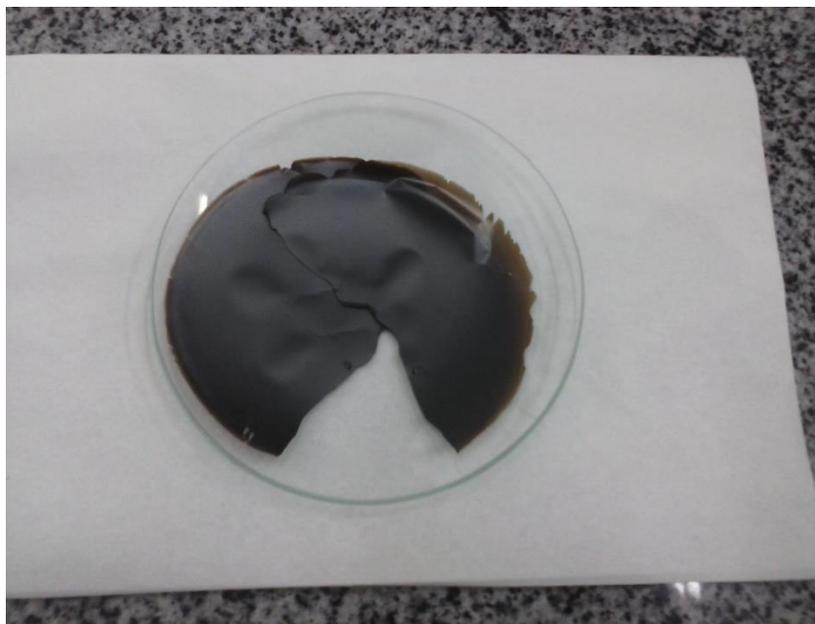


Figura 3.2: Amostra após a etapa de secagem do óxido de grafite.

Aproximadamente 0,2012g da amostra resultante da etapa de secagem na estufa a vácuo, foi colocada em em um erlenmeyer contendo 200 mL de água deionizada. Em seguida o erlenmeyer foi colocado em ultrasson, através de uma ponta de ultrasson. O tempo total de sonificação foi 60 minutos, com pulso de 30 segundos ligado e 50 segundos desligado, com uma amplitude de 100%. Foi feito também, um controle rigoroso da temperatura nesta etapa, tomando o cuidado para que não fosse ultrapassado de 50 °C. Quando era observado que a temperatura da solução estava próxima de 50 °C, o processo de sonificação era interrompido e a solução era colocada em banho de gelo. Quando era atingido a temperatura ambiente, o processo de sonificação era reiniciado.

Após a etapa de sonificação, a solução apresentou coloração escura, como é mostrado na figura 3.4. Em seguida a amostra foi colocada sob lâminas de vidros e secas na estufa a vácuo por 1 hora e 40 minutos. O filme formado nas lâminas após a secagem, foi raspado para que fosse feitas as devidas caracterizações.

3.3.2 Síntese 2

O procedimento para a realização da síntese 1, é semelhante com o procedimento de realização da síntese 2, porém, com algumas alterações, como é apresentado a seguir:

- Após a etapa do banho termostaticado, a solução ficou em repouso por apenas 16 horas;
- Logo após a etapa de lavagem com água deionizada e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), que ao contrário da síntese 1 não apresentou reação exotérmica, foi dado início a etapa de centrifugação da solução resultante;
- O processo de lavagem e centrifugação foi repetido 7 vezes. O valor de pH medido após esse processo foi igual a 2,0 para o sobrenadante e 3,0 para o corpo de fundo;
- Foi preciso que a mostra permanecesse por 98 horas na estufa a vácuo na etapa de secagem;
- A síntese 2, não passou pela etapa de sonificação.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

É importante enfatizar que os resultados obtidos até o presente momento consistiu na otimização da síntese do material precursor para a produção do grafeno. Para este propósito foi realizada a síntese do óxido de grafite/grafeno a partir de condições experimentais já estabelecidas na literatura.

O resultado obtido a partir da secagem na estufa a vácuo foi uma amostra seca com a aparência de um filme liso e totalmente uniforme. Apresenta também uma aparência fosca, porém o lado que ficou em contato com o vidro relógio durante a secagem na estufa, ficou com uma aparência brilhante, no caso da síntese 1. Para a síntese 2 o resultado obtido também foi um filme, porém, com a espessura de uma "cola seca", que não pode ser removida do vidro relógio com facilidade. Uma das hipóteses e também a principal delas, é que este fato se deve a problemas na estufa durante o processo de secagem. Também é observada uma aparência fosca na amostra, e uma aparência brilhante no lado da amostra que ficou em contato com o vidro relógio. O motivo de tal aparência brilhante é algo que ainda será investigado.

No decorrer do experimento observou-se que o óxido de grafite possui uma acidez elevada. Esta acidez não é explicada por nenhum modelo já existente. A solução aquosa do óxido de grafite tem o pH de 0 a 4, e 100 gramas de óxido de grafite contém 500-800 mmol^{2,4} de ácido ativo, sítios que podem participar em reações de trocas de cátions, isto é aproximadamente 1 sítio ácido para cada 6-8 átomos de carbono.

A seguir, segue um estudo feito a partir da análise morfológica e estrutural do material.

4.1 Espectroscopia RAMAN

A espectroscopia RAMAN é uma técnica de caracterização utilizada para obter informações sobre as características estruturais e eletrônicas dos materiais carbonosos, tais como a banda D que indicam os defeitos, a banda G que corresponde a vibração no plano de átomos de carbonos sp^2 e que é característica de todos os materiais carbonosos com hibridização sp^2 , e a ordem de empilhamento que também é chamada de banda 2D ou G'. A segunda ordem da banda, ou melhor, dizendo, banda 2D, é uma das mais importantes do espectro Raman, pois a partir dela torna-se possível a identificação de monolâminas de grafeno no material.

A figura 4.1 apresenta os espectros Raman do grafite comercial utilizado como precursor nas sínteses em estudo, óxido de grafite (amostra resultante da etapa de secagem - Síntese 1) e o óxido de grafeno (amostra resultante da etapa de sonificação de meia hora). Todos os espectros exibem picos característicos na região entre 1000 e 1800 cm^{-1} para energia de excitação no visível. As bandas encontradas neste intervalo são conhecidas como bandas D (1200 a 1400 cm^{-1}) e G (1500 a 1600 cm^{-1}). Conforme foi exposto anteriormente, a banda G pode ser relacionada com as vibrações C-C do grafite, as quais estão presentes nos materiais carbonosos. Por outro lado, a banda D tem relação com a desordem da estrutura hexagonal do grafite. Como a banda D está associada à pobre grafitização, ela é conhecida como a banda da “desordem” ou banda amorfa, e ela tende a desaparecer com o aumento da temperatura de produção dos materiais carbonosos.

Os espectros Raman apresentados na figura 4.1 evidenciam uma diferença na intensidade de pico e na largura da meia altura das bandas D e G. Esta diferença está relacionada com a desorganização na estrutura do material, uma vez que a presença de defeitos altera significativamente as vibrações do espectro Raman, aumentando assim a contribuição do pico D. No caso do grafite comercial, o sinal Raman referente a banda D é muito baixo comparado ao da banda G, o que caracteriza como sendo um material de elevada grau de cristalinidade. Por outro lado, o sinal Raman da banda D referente ao óxido de grafite e ao óxido de grafeno é mais intenso indicando um material estruturalmente mais

desorganizado. Isso se deve ao processo de esfoliação química do grafite que introduz defeitos em sua estrutura cristalina em razão da quebra da estrutura grafítica e a incorporação de grupos oxigenados pela oxidação do grafite.

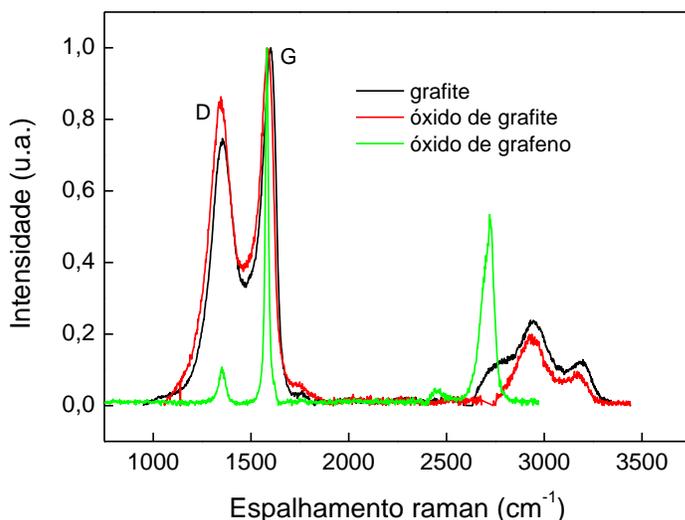


Figura 4.1: Espectros Raman do grafite comercial, óxido de grafite e óxido de grafeno (síntese 1 após sonificação de meia hora).

A Figura 4.2 ilustra os espectros Raman do grafite, óxido de grafite e óxido de grafeno com as respectivas curvas deconvoluídas usando as funções lorentziana e/ou gaussiana. Para realizar o melhor ajuste possível, as bandas D e G foram deconvoluídas utilizando cinco funções, chamadas respectivamente de D1, D2, D3, D4 e G conforme encontra-se apresentadas na Figura 4.2. As funções D estão relacionadas com a contribuição da desordem, enquanto que a função G contribui para a organização grafítica. Para todas as curvas utilizou-se a função de Lorentz, com exceção da D3, que de acordo com a literatura a função Gaussiana apresenta um ajuste melhor.

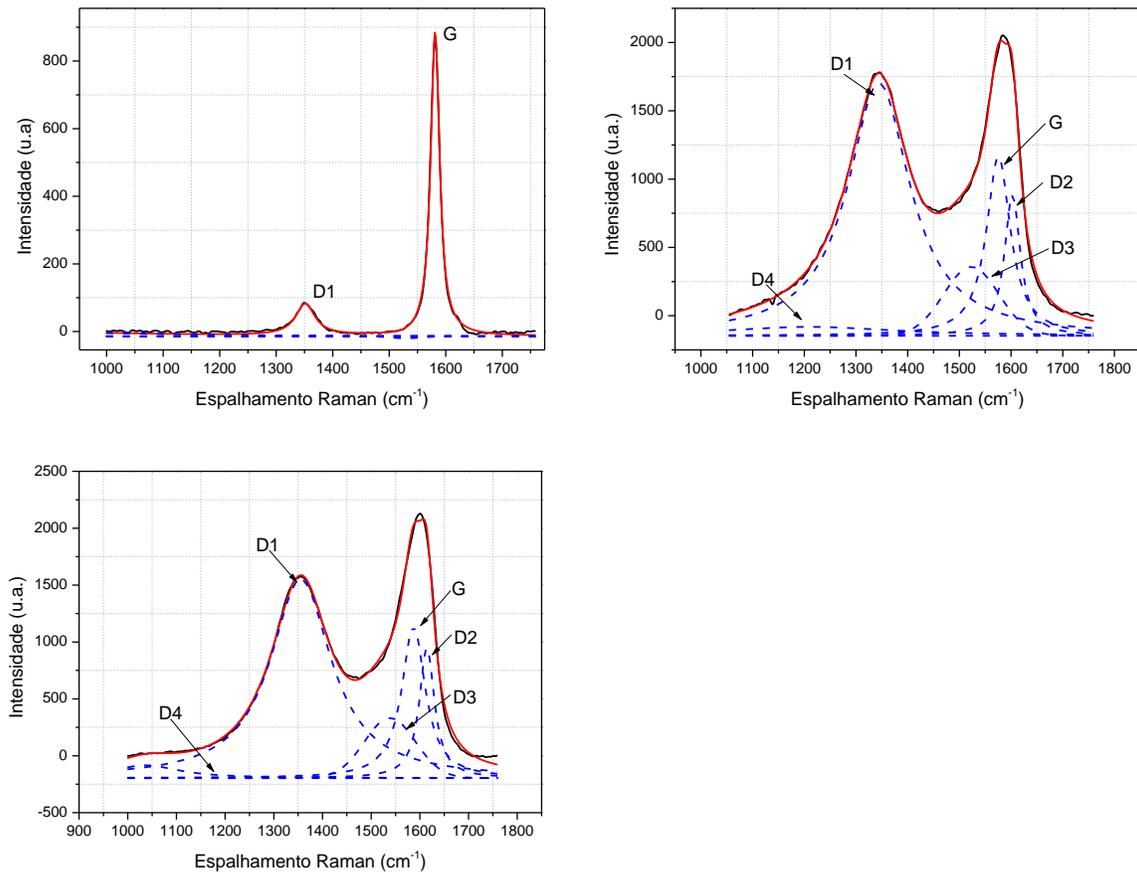


Figura 4.2 - Espectros Raman do (a) grafite (b) óxido de grafite e (c) óxido de grafeno.

Óxido de grafite e óxido de grafeno obtidos a partir da síntese 1.

Baseado nos parâmetros obtidos do ajuste das bandas D e G apresentados foi possível relacionar a contribuição do pico D1 (desordem) com o pico G (grafítico). Para isto, foi calculada a relação da intensidade (I_{D1} e I_G) bem como da largura meia altura (ω_{D1} e ω_G) do pico D1 e do G. Para materiais carbonosos, esses parâmetros oferecem uma boa medida da desordem estrutural, onde o I_{D1}/I_G é utilizado para indicar o grau de desordem na estrutura gráfitica, enquanto que o ω_{D1}/ω_G é um parâmetro de referência relacionado à quantidade de defeitos estruturais. Os valores de I_D/I_G e de ω_{D1}/ω_G para o grafite, óxido de grafite e óxido de grafeno são apresentados na Tabela 1.

Tabela 4.1: Valores de I_{D1}/I_G e w_{D1}/w_G do grafite, óxido de grafite e óxido de grafeno.

	w_{D1}/w_G	I_{D1}/I_G
Grafite	2.15	0.10
Óxido de grafite	2.62	1.41
Óxido de grafeno	2.61	1.31

De acordo com a literatura, o valor de I_{D1}/I_G próximo de zero é um indicativo de um material grafítico cristalino, porém quando esse valor aumenta, o material grafítico perde sua cristalinidade e torna-se estruturalmente mais desorganizado. Baseado nesses valores, $I_{D1}/I_G = 0.1$ confirma-se o elevado grau de cristalinidade do grafite. Entretanto, os valores de I_{D1}/I_G bem próximos para o óxido de grafite e o óxido de grafeno revelam a presença de uma maior quantidade de defeitos estruturais devido à quebra da estrutura grafítica e a incorporação de grupos oxigenados pela oxidação do grafite no processo de esfoliação química. Como os valores de w_{D1}/w_G do óxido de grafite e do óxido de grafeno são iguais é possível inferir que ambos possuem a mesma quantidade de defeitos estruturais.

4.1.1 Comparação entre a síntese 1 e 2.

A Figura 4.3 apresenta os espectros Raman das amostras resultantes das sínteses 1 e 2. Em ambos os casos, observa-se que a intensidade do pico D é menor que a do pico G, indicando um arranjo estrutural com poucos defeitos cristalinos para o óxido de grafeno estudado. Os resultados dos parâmetros que relacionam a intensidade de pico da banda D (I_{D1}) e da banda G (I_G) determinados pelo ajuste dos espectros Raman, não apresentados aqui, mostraram uma maior desordem estrutural para o óxido de grafite obtido da síntese 2.

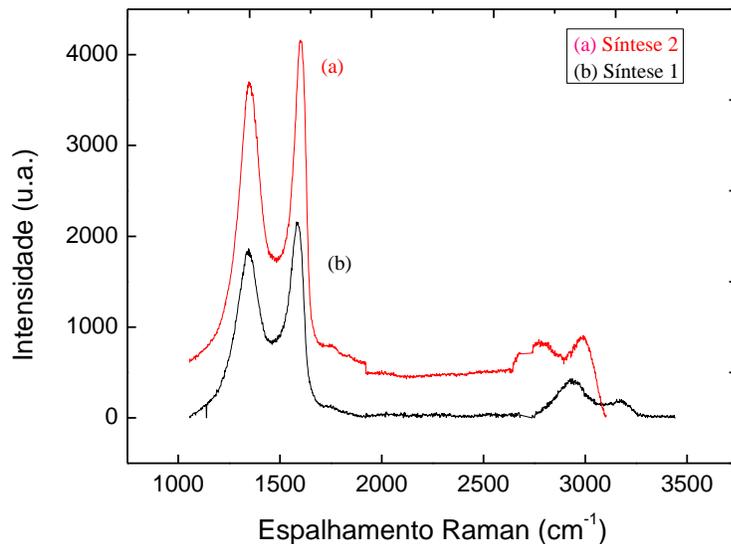


Figura 4.3: Espectros Raman para o óxido de grafite obtido a partir da (a) síntese 1 e (b) síntese 2.

Na Figura 4.4 são apresentados espectros Raman do óxido de grafite obtidos na síntese 1 e 2, que assim como na figura 4.2, foram obtidas através de suas respectivas curvas deconvoluídas usando as funções lorentziana e/ou gaussiana. Vale lembrar que as funções D estão relacionadas com a contribuição da desordem, enquanto que a função G contribui para a organização gráfica, e que para todas as curvas utilizou-se a função de Lorentz, com exceção da D3, que foi utilizada a função Gaussiana pois apresenta um ajuste melhor, de acordo com a literatura.

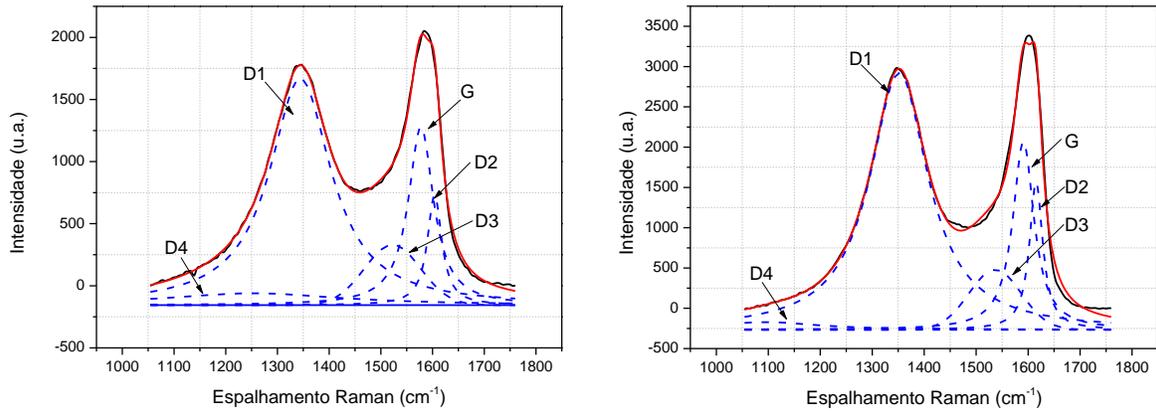


Figura 4.4: Espectros Raman para o óxido de grafite obtidos na (a) síntese 1 e (b) síntese 2.

A tabela 2, apresenta os valores de I_D/I_G e de ω_{D1}/ω_G para o óxido de grafite obtidos a partir da síntese 1 e síntese 2. Esses valores confirmam uma diminuição da qualidade estrutural do óxido de grafite obtido a partir da síntese 2, conforme já discutido anteriormente.

Tabela 4.2: Valores de I_D/I_G e ω_{D1}/ω_G do óxido de grafite obtidos a partir da síntese 1 e síntese 2.

	ω_{D1}/ω_G	I_{D1}/I_G
Síntese 1	2.45	1.27
Síntese 2	2.76	1.31

4.1.2 Sonificação do óxido de grafite

Para os óxidos de grafite submetidos ao processo de sonificação de ½ hora e 1 hora, os espectros Raman não foram apresentados em razão da semelhança do sinal Raman referente a banda D1 e G. Para uma melhor apresentação foram apresentados apenas os valores de w_{D1}/w_G e I_{D1}/I_G obtidos a partir da deconvolução dos espectros Raman usando as funções lorentziana e/ou gaussiana, conforme já apresentado anteriormente. A Tabela 4.3 traz os valores w_{D1}/w_G e I_{D1}/I_G para o óxido de grafite submetidos ao processo de sonificação em diferentes tempos. De acordo com esses valores pode-se concluir que o processo de sonificação foi praticamente indiferente quanto a eficiência no processo de quebra das lamelas gráficas. Isso significa que o tempo de sonificação não foi determinante para o processo de esfoliação tendo a obtenção de um menor número de folhas de grafeno.

Tabela 4.3: Valores de I_D/I_G e w_{D1}/w_G do óxido de grafeno obtidos por sonificação de ½ hora e 1 hora.

	w_D/w_G	I_D/I_G
Sonificação ½ hora	2.79	1.27
Sonificação 1 hora	2.26	1.35

A qualidade estrutural do óxido de grafeno obtido após o processo de sonificação do óxido de grafite pode ser visualizada na Figura 4.5 que apresenta os espectros Raman obtidos para o óxido de grafeno e para o óxido de grafeno comercial (Sigma-Aldrich). Comparando-se os espectros Raman, confirma-se que a metodologia foi eficiente para a obtenção do óxido de grafeno a partir da sonificação do óxido de grafite. Uma diferença crucial pode ser visualizada na intensidade de pico e na largura da meia altura das bandas D e G. Essa diferença pode ser inferida a maior desorganização na estrutura gráfica para o

óxido de grafeno comercial comparada a óxido de grafite sonificado, cuja desorganização associada a presença de defeitos estruturais. Estes defeitos superfícies alteram significativamente as vibrações do espectro Raman, aumentando assim a contribuição do pico D. Além disso, as bandas de 2ª ordem localizadas na região entre 2700 a 3200 cm^{-1} também indicam a qualidade do óxido de grafeno. Como pode ser visualizado na Figura 4.5, as bandas de 2ª ordem do óxido de grafeno sintetizado como as do óxido de grafeno comercial se encontram localizadas na mesma região do espectro Raman. A partir desses resultados, é possível concluir que o óxido de grafeno obtido a partir da sonificação do óxido de grafite apresenta as características estruturais de um óxido de grafeno comercial.

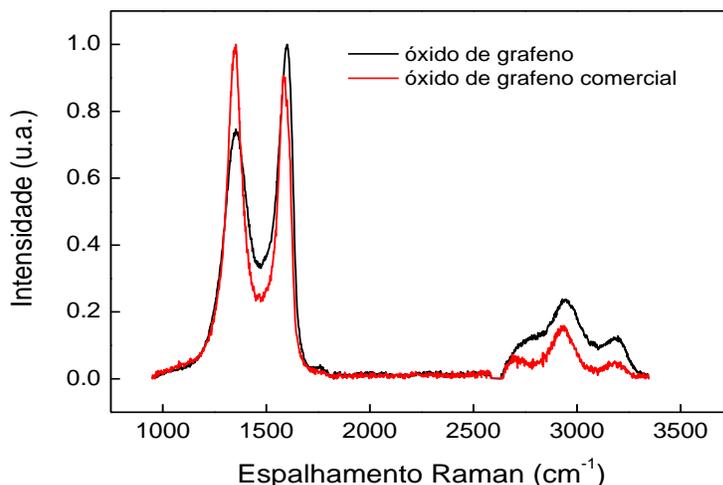


Figura 4.5: Espectros Raman para o óxido de grafeno e óxido de grafeno comercial.

4.2 Espectroscopia de Difração de Raios - X

A caracterização por difração de raios X forneceu dados que permitiram o cálculo dos parâmetros de rede das amostras de óxido de grafite resultantes das duas sínteses em estudo, utilizando-se a equação de Bragg, conforme apresentada a seguir:

$$2d \sin\theta = \lambda \quad \text{Equação 1}$$

onde d é a distância interplanar no cristal, θ é o ângulo entre o vetor de onda incidente e os planos cristalinos da amostra e λ (1,54 Å) é o comprimento de onda da radiação incidente.

O trecho dos difratogramas de raios X aqui estudado abrangeu o ângulo 2θ entre 10 e 80°, onde aplicando a Lei de Bragg foi possível identificar um pico de difração em 2θ igual a 10°, o qual pode ser observado nos espectros DRX apresentados na Figura 4.6. Um pico mais intenso e estreito para a amostra de óxido de grafite foi obtido para a síntese 1. Esta diferença na intensidade e largura a meia altura do pico de Difração de Raios-X do óxido de grafite pode estar relacionado com o tamanho dos cristalitos. O tamanho médio dos cristalitos (L) foi calculado utilizando a fórmula de Scherrer, apresentada a seguir:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Equação 2}$$

onde, β é a largura a meia altura do pico obtido pelo ajuste do pico, λ é o comprimento de onda da radiação incidente (1,54 Å) que depende do equipamento utilizado, e o valor de K depende do material a ser analisado, que para o carbono é de 0,90. Os valores do tamanho médio dos cristalitos calculados e não apresentados neste relatório mostraram uma maior qualidade estrutural para o óxido de grafite obtido na síntese 1 comparada ao do óxido de grafite obtido na síntese 2.

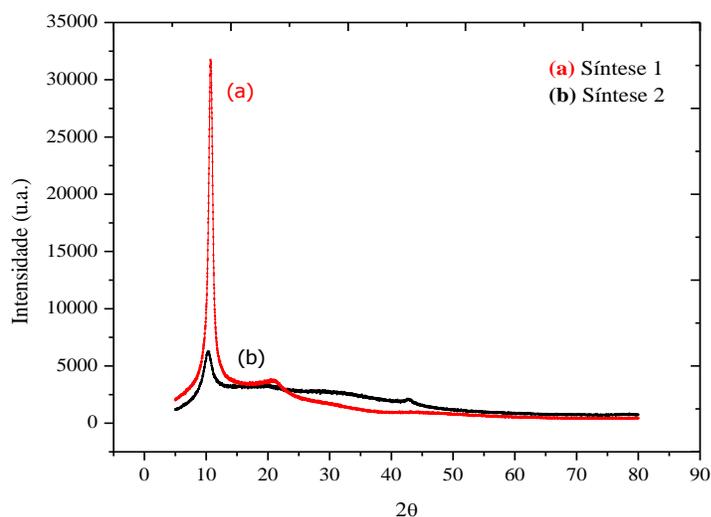


Figura 4.6: Espectros de Difração de Raios X obtidos para o óxido de grafite a partir da (a) síntese 1 e (b) síntese 2.

No processo de síntese do óxido de grafite a partir da esfoliação química do grafite observou-se durante o processo de secagem uma diferença no aspecto físico da amostra, onde uma parte dela apresentava um aspecto fosco e a outra brilhante. Vale ressaltar que, o lado da amostra que ficou em contato com o vidro durante o processo de secagem, apresentou brilho, ao contrário do outro lado da amostra que se apresentou fosca ao término do processo de secagem. Para certificar essa diferença fez-se a caracterização estrutural por espectroscopia de Difração de raios-X. A Figura 4.7 ilustra os espectros de Difração de raios-X do óxido de grafite obtido analisando-se o lado fosco e o lado brilhante. Com os valores de L verificou-se que ambas amostras apresentaram a mesma organização estrutural, o que leva a crer que a diferença no aspecto da amostra pode estar associada somente com as interações superficiais da oxido de grafite em contato com o vidro

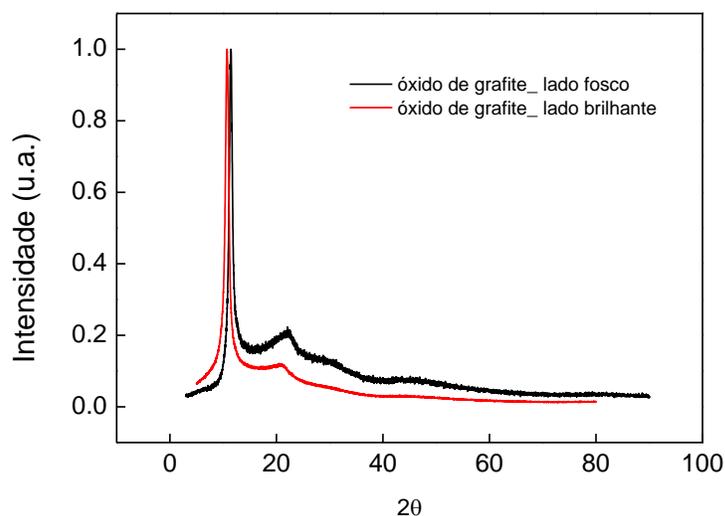


Figura 4.7: Espectros de Difração de Raios X obtidos para o óxido de grafite a partir da síntese 1. Os espectros acima são referentes ao lado “fosco” e ao lado “brilhante” da amostra após etapa de secagem na estufa a vácuo (UNIFESP).

A análise de espectroscopia de Difração de Raios X foi também realizada para a amostra de óxido de grafite obtida após o processo de sonificação. A Figura 4.8 ilustra o espectro da Difração de Raios-X da amostra de óxido de grafite após ½ hora de sonificação. Observa-se no espectro um pico aproximadamente em 2θ igual a 40° , cujo pico é característico ao óxido de grafeno.

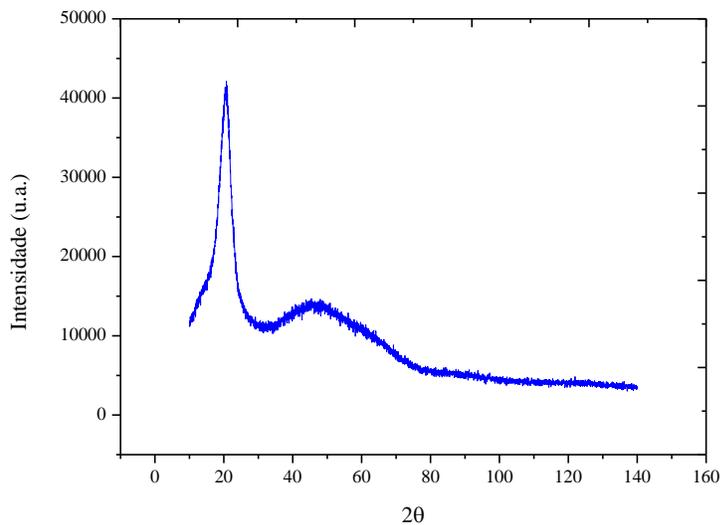


Figura 4.8: Espectros de Difração de Raios X obtidos para o óxido de grafite a partir da síntese 1. O espectro acima é referente a amostra após a etapa de sonificação de 1/2 hora.

Na Figura 4.9 é apresentado o espectro da Difração de Raios-X da amostra Síntese 1 após uma hora de sonificação. Assim como na figura 4.8, o espectro mostrado na figura 4.9 também apresenta um segundo pico, porém mais acentuado, em aproximadamente 2θ de 25° . Tal pico é ainda mais característico do óxido de grafeno.

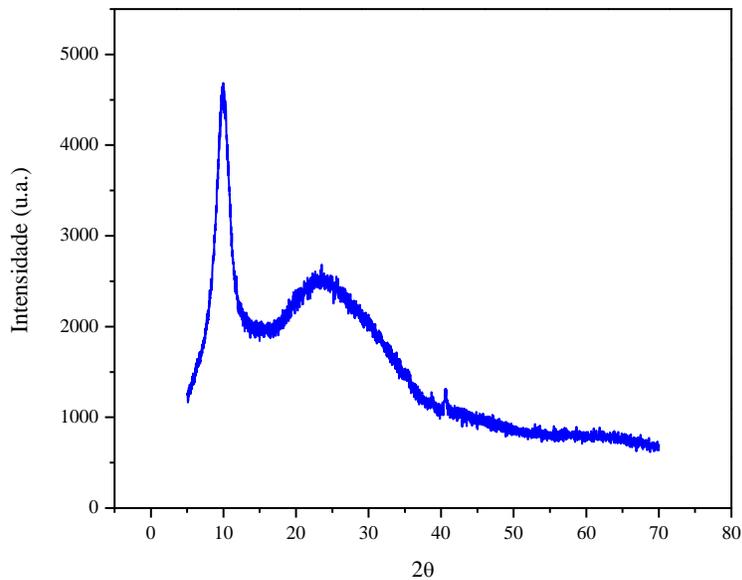


Figura 4.9: Espectros de Difração de Raios X obtidos para o óxido de grafite a partir da síntese 1. O espectro acima é referente a amostra após a etapa de sonificação de 1 hora.

4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

A Figura 4.10 mostra as imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV referente a síntese 1, do lado fosco da amostra. O MEV do lado brilhante da amostra, é praticamente imperceptível, ao olhar observa-se apenas "borrões", uma vez que o movimento de elétrons na amostra a deixa praticamente impossível de fazer a análise. Este detalhe indica que o lado brilhante da amostra é condutor.

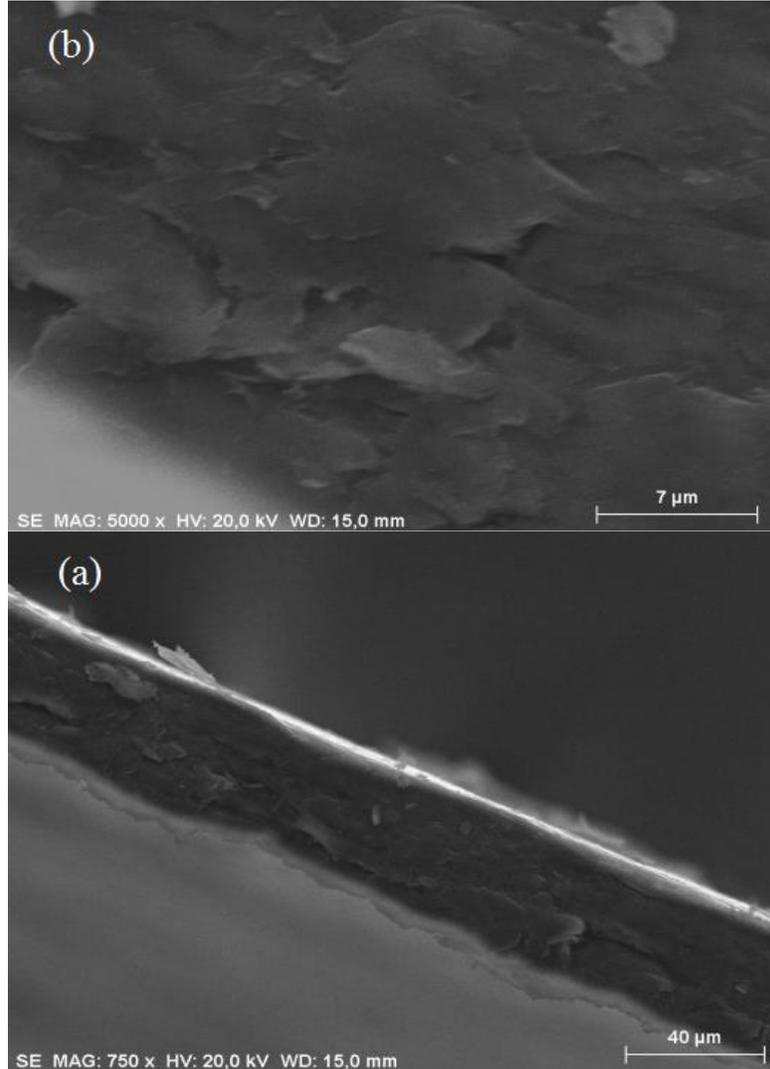


Figura 4.10: MEV do lado fosco da amostra referente a síntese 1. (a) Espessura da amostra - 40μm, (b) Superfície da amostra - 7μm.

As imagens MEV apresentadas na Figura 4.11 refere-se a síntese 2. É possível observar, assim como nas imagens MEV apresentadas na Figura 4.10 referentes à síntese 1, pequenas "escamas" que lembram as folhas de grafeno separadas no interior da estrutura da grafita. As análises indicam também, que o lado brilhante é um bom condutor.

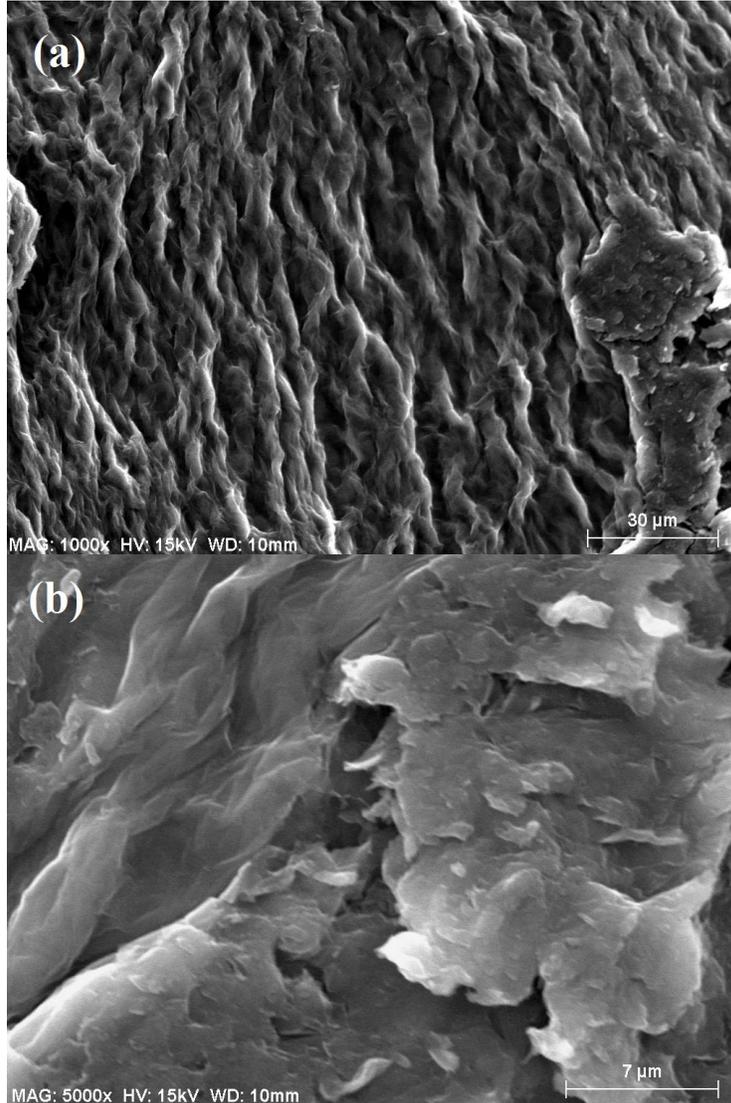


Figura 4.11: MEV do lado fosco da amostra referente a síntese 2. (a) Superfície da amostra -30μm, (b) Superfície da amostra - 7μm.

Para uma melhor investigação das diferenças morfológicas, novos ensaios estão previstos para as próximas etapas deste trabalho proposto.

Capítulo 5

Conclusão e Sugestões para o Proseguimento deste Trabalho

5.1 Conclusão

Os resultados apresentados neste relatório confirmaram a possibilidade de se obter o óxido de grafite a partir da esfoliação química da grafite. O controle dos parâmetros de síntese do óxido de grafite foi importante para a obtenção de um material com qualidade estrutural e o estudo do processo de sonificação do óxido de grafite se mostrou eficiente para a obtenção do óxido de grafeno a partir da sonificação do óxido de grafite.

A caracterização estrutural do óxido de grafite obtido utilizando-se a técnica de Espectroscopia Raman foi de grande utilidade para a avaliação do nível de desorganização estrutural do óxido de grafite. Os resultados oriundos da Espectroscopia de DRX mostraram que houve a formação do óxido de grafite, ou seja, houve a completa oxidação da grafite. Isso pode ser confirmado com o aparecimento de um pico a 2θ de 10° no espectro de DRX.

A caracterização estrutural por Espectroscopia Raman e de DRX foi também crucial para se analisar o maior grau de organização estrutural para o óxido de grafite obtidos a partir da síntese 1.

A utilização do processo de sonificação se mostrou eficiente para a esfoliação do óxido de grafite. A partir dos resultados de espectroscopia Raman conclui-se o óxido de grafeno obtido a partir da sonificação do óxido de grafite apresenta as características estruturais de um óxido de grafeno comercial.

As imagens MEV foram de extrema importância visual, mostrando como é a aparência do material obtido em ambas as sínteses, e também fornecendo dados de grande utilidade, como a espessura, por exemplo.

Com o que foi estudado, conclui-se que o Grafeno é um material de grande importância tecnológica e simboliza um grande avanço científico.

Desta forma conclui-se que o estudo apresentado neste relatório é satisfatório de acordo com toda a teoria estudada.

5.2 Sugestões

Com base em tudo que foi estudado até o presente momento, seria importante dar continuidade aos estudos, buscando novos parâmetros para novas sínteses.

5.3 Comentários

Os estudos relacionados ao Grafeno são de extrema importância, mesmo que nos dias atuais este assunto ainda esteja em crescimento e aos poucos conquistando seu espaço. Espero que meus estudos possa de fato contribuir com o avanço dos estudos relacionados ao Grafeno.

Tudo que envolve a ciência, particularmente, me fascina. E por isso fico muito feliz em poder estudar o Grafeno, que é um tipo de material relativamente novo e que promete ser motivo de grande avanço científico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] N. G. Macedo. Estudo e desenvolvimento de grafite como agente anti-chama para PVC. Ribeirão Preto, 2011.
- [2] F. C. Fim. Síntese e propriedades de nanocompósitos de polietileno/nanolâminas de grafeno obtidos através de polimerização in situ. Porto Alegre, 2012.
- [3] J-H. CHEN; C. JANG, S. XIAO, M. ISHIGAMI, M. S. FUHRER, Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂. *Nature Nanotechnology*. v. 3, p. 206 – 209, 2008.
- [4] M. G. R. Carvalho. Desenvolvimento e caracterização de nanocompósitos Híbridos modificados com estruturas de grafeno. Belo Horizonte, 2011.
- [5] C.LEE, X.WEI, J. W. H. KYSAR, JAMES. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*. v. 31, p. 385-388, 2008.
- [6] D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu, and J. M. Tour. Improved Synthesis of Graphene Oxide. *Acsnano* VOL. 4 ▪ NO.8 ▪ Marcano *et al.*
- [7] H. L. Poh, F. Sanek, A. Ambrosi, G. Zhao, Z. Sofer and M. Pumera. Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties. *Nanoscale*, 2012, 4, 3515.