



Otimização da Metodologia de Síntese do Suporte Grafeno via Rota Hidrotérmica

M. M. Nunes^{1,2}, M. S. Soares¹, C. A. Franchini³, Adriana M. Silva^{1,*}

¹Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), Cachoeira Paulista, Rodovia Presidente Dutra, km 40 SP/RJ, Brasil

²Universidade de São Paulo (USP), Lorena, Estrada Municipal do Campinho, s/n, Brasil

³Divisão de Metrologia de Materiais, Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO), Duque de Caxias, RJ, 22560-000, Brazil

*Autor correspondente: adriana.silva@inpe.br

Palavras-chave: Grafeno, Hidrotérmico, Catalisador, Grafite

1. Introdução

O grafeno tem sido anunciado como um material revolucionário devido a uma combinação única de propriedades como alta condutividade (térmica e elétrica), alta resistência mecânica, estabilidade química, flexibilidade, transparência ótica, alta área superficial (~2600 m²/g), dentre outras. Na catálise, o grafeno pode ser usado como suporte catalítico devido ao seu alto poder de dissipação de calor, à presença de defeitos químicos intrínsecos e a alta área superficial. Os defeitos químicos, caracterizados por grupos oxigenados, propiciam uma melhor interação metal-suporte [1,2], conferindo melhor estabilidade térmica ao catalisador. Em contrapartida, o grande empecilho na implementação da tecnologia do grafeno reside no fato de sua produção ainda ser restrita à escala laboratorial. Os métodos mais estudados para a síntese do grafeno são a Deposição Química a Vapor (CVD), o Crescimento Epitaxial e a Exfoliação Química e/ou Mecânica. A escolha do método irá depender da aplicação [3]. Outra rota menos estudada é a redução hidrotérmica/solvotérmica, a qual é obtida a partir da redução do óxido de grafeno (OG), sob condições críticas de temperatura e pressão, com a grande vantagem de produzir maiores quantidades de material. À semelhança do que ocorre na exfoliação química, a redução do OG via síntese hidrotérmica, não elimina totalmente os grupos oxigenados e, por esse motivo, o material obtido é geralmente chamado de óxido de grafeno reduzido (OGr) [1]. Tais defeitos não são adequados para algumas aplicações como, por exemplo, em eletrônica. Entretanto do ponto de vista catalítico, estes grupos funcionais têm um papel promotor pois tornam a superfície do sólido instável, facilitando a sua interação com a molécula reagente, atuando como sítios ativos [1].

Deste modo, esta contribuição reporta o efeito da temperatura de síntese hidrotérmica sobre as propriedades estruturais, texturais bem como a estabilidade térmica do suporte OGr.

2. Parte Experimental

Síntese do OG e OGr: O OG foi sintetizado de acordo com o método Hummer's modificado [4]. O OGr foi obtido por meio da redução hidrotérmica do OG, cujo procedimento se deu pela introdução de uma solução aquosa de OG (2,03 g/mL) numa autoclave vedada, equipada com um copo de teflon. As reações hidrotérmicas foram conduzidas em diferentes temperaturas: 120, 140, 160 e 180 °C, por 18 horas. O material obtido após a síntese consistiu num tarugo compacto e imiscível com a água.

Caracterização

O OGr obtido foram caracterizados por fississorção de N₂ (Nova 2200e, Quantachome), aplicando-se a metodologia T-Plot aos dados obtidos; Difração de Raios-X (X'PERT PRO, Panalytical), empregando uma fonte de radiação de Cu (CuK α = 1,5405 Å) e Análise termogravimétrica acoplada a um espectrômetro de massas (TG(STA 449 FR Jupiter)/MS (QMS 403 D Aëlos), ambos da marca NETZSCH.

3. Resultados e Discussão

Difração de Raios-X (DRX): A confirmação da formação do OG bem como do OGr foram realizadas pela técnica de DRX (não mostrados). O difratograma obtido para a amostra após a oxidação do grafite, indicou a presença de um pico alargado ao redor de 2 θ igual a 10°, indicando a oxidação do grafite a OG devido à intercalação de grupos oxigenados (epóxi, hidroxilas, carboxilas, dentre outros) entre as camadas de grafite. A literatura reporta uma ampla variação para a posição deste pico (7-13°), o que está intrinsecamente relacionado aos diferentes teores de água intercalada na estrutura



do material. A forma alargada do pico confirma que houve a formação do óxido de grafeno, indicando também uma estrutura com poucas camadas, como esperado [5]. Os padrões de difração obtidos para o OGr, sintetizados em diferentes temperaturas, confirmaram a formação do OGr pela presença do pico principal bastante alargado, em 2θ igual a 25° e um pico de menor intensidade em $43,5^\circ$ [4], cuja posições não variaram com a temperatura de síntese hidrotérmica. Com o intuito de verificar possíveis efeitos da temperatura sobre a estrutura do OGr, a largura à meia altura FWHM (do inglês *full width at half maximum*) foi calculada para cada amostra, visto que este parâmetro é sensível à microestrutura do material. Os valores calculados para o OGr-120, OGr -140, OGr -160 e OGr -180 foram 5,6; 4,7; 4,8 e 4,2, respectivamente. Este decréscimo no valor de FWHM com o aumento da temperatura reflete um reordenamento no empilhamento da estrutura do OGr, concomitantemente a um aumento no tamanho de cristalito. Este resultado é coerente com os dados de área superficial medidos, a qual decresceu com o aumento de temperatura de síntese, devido à coalescência de algumas camadas de grafeno, embora a estrutura ainda tenha sido preservada. Neste caso, além da temperatura de síntese hidrotérmica o tempo longo de reação de síntese (18 horas) pode também ter afetado a degradação de parte da estrutura. Xu *et al* [4] avaliaram o efeito do tempo de reação sobre a formação de OGr, tendo sido demonstrado que o tempo de 12 horas de síntese hidrotérmica a 180°C , seria suficiente para a obtenção de OGr de alta qualidade. Contudo, os autores não relatam dados sobre a evolução estrutural do material em relação ao tempo de reação. Com relação ao presente estudo, infere-se que a coalescência de camadas pode ter sido ocasionada pelo longo tempo de reação (18 horas), embora estudos adicionais sejam necessários para confirmação. A estabilidade térmica das amostras preparadas foi investigada por meio de análise termogravimétrica acoplada a um espectrômetro de massas TG/MS (Figura 1). As massas monitoradas (m/e) foram: 18, 29 e 44, correspondentes à H_2O , CO e CO_2 , respectivamente. A derivada da curva de perda de massa do OG (não mostrada) mostrou duas regiões de perda de massa para o OG (214 e 508°C), sendo o primeiro pico atribuído à remoção de grupos oxigenados da estrutura enquanto o segundo é atribuído à degradação da própria estrutura do OG.

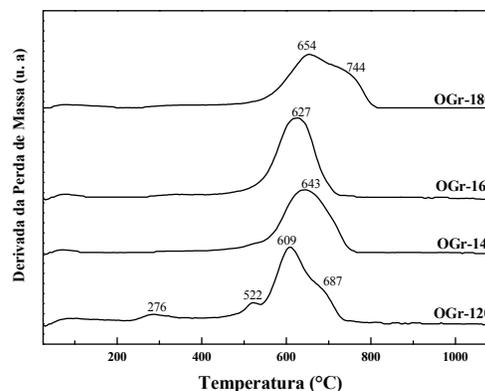


Figura 1. Estabilidade térmica das amostras de OGr, avaliadas sob fluxo de ar (25 - 1200°C , $5^\circ\text{C}/\text{min}$).

Com relação ao OGr, verifica-se que independentemente da temperatura, a estabilidade térmica do material foi excelente, superior a 500°C , com exceção do OGr que exibiu um pico adicional de perda de massa ao redor de 250°C , tendo sido verificado que os materiais produzidos a 140°C e 180°C , foram ligeiramente mais estáveis em termos de degradação da estrutura. Estes resultados são bastante animadores, mostrando que a metodologia de síntese hidrotérmica é adequada para a síntese do grafeno como suporte catalítico para inúmeras reações, dentre elas a reação de hidrogenação do CO_2 .

4. Conclusões

A rota hidrotérmica se mostrou eficiente para a redução do OG a OGr em temperaturas relativamente baixas (140°C), propiciando a formação de materiais com elevada estabilidade térmica e alta área superficial, exibindo características adequadas para serem utilizados como suporte catalítico.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao programa institucional PCI do INPE e ao CNPQ, pelo apoio financeiro na forma de bolsa.

Referências

- [1] A. R. Siamaki, A. E. R. S. Khder, V. Abdelsayed, M. S. El-Shall, B. F. Gupton, J. Catal. 2011, 279, 1
- [2] C. A. Franchini, A. Kuznetsov, A. M. Silva, *Anais do 7º Congresso Brasileiro de Carbono*, volume 1, pag. 393, Campos do Jordão – SP, 2017
- [3] K. E. Whitener, P. E. Sheehan, *Diamond & Related Materials*, 2014, 2014, 25.
- [4] U. Xu, K. Sheng, C. Li, G. Shi, *ACS Nano* 2010, 4, 4324.
- [5] K. L. S. Castro, R. V. Curti, J. R. Araujo, S. M. Landi, E. M. H. Ferreira, R. S. Neves, B. S. Archanjo, A. Kuznetsov, L. A. Sena, C. A. Achete, *ACS Nano*, Thin Solid Film 2010, 610, 10.