



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: mauricio.baldan@inpe.br

Julho de 2016

*“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 e Dr. Baldan 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

Nos últimos anos, materiais baseados em grafeno com diferentes funcionalidades têm sido estudados e amplamente utilizados em inúmeras aplicações tecnológicas em razão de sua enorme versatilidade. O grafeno consiste em uma monocamada plana de átomos de carbono organizados em uma rede bidimensional. O grafeno é mais forte e mais duro que o diamante, um bom condutor elétrico e supera todos os outros materiais conhecidos como condutor de calor. Como exemplo, o grafeno e seus derivados têm sido bastante investigados como interface na produção de nanocompósitos, e também, na fabricação de produtos eletrônicos devido as suas excelentes propriedades elétricas. Um problema quanto à aplicação do grafeno e seus derivados têm sido relacionados à sua produção em larga escala e a sua obtenção com qualidade estrutural. 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 ou sonificação para a obtenção do grafeno e seus derivados. Este trabalho tem como objetivo estudar de forma sistemática o processo de síntese de óxido de grafeno por tratamento térmico controlando-se o tempo e a temperatura para a redução térmica e por tratamento mecânico por sonificação controlando-se a potência ultrassônica. Técnicas de caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG), Espectroscopia RAMAN, Espectroscopia de Difração de Raios-X e Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foram importantes para avaliar a estrutura morfológica e qualidade dos materiais obtidos. Os resultados obtidos mostraram a produção de grafeno com diferentes graus de oxidação, definindo-se uma melhor condição química para a produção de dispersões estáveis de grafeno.

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 [1].....	10
Figura 3.1: Mudança de coloração para amarelo dourado.....	18
Figura 3.2: Óxido de grafite obtido após etapa de secagem na estufa á vácuo.....	19
Figura 3.3: Amostra de óxido de grafite em processo de sonificação.....	20
Figura 4.1: Espectros Raman do grafite comercial e óxido de grafite obtido a partir da síntese realizada.....	23
Figura 4.2: Espectros Raman do (a) grafite (b) óxido de grafite.....	23
Figura 4.3: Espectros de Difração de Raios-X do óxido de grafite e grafite.....	25
Figura 4.4: 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.....	26
Figura 4.5: MEV do lado fosco da amostra referente a síntese 1. (a) Espessura da amostra - 40 μ m, (b) Superfície da amostra - 7 μ m.....	27
Figura 4.6: XPS do lado fosco da amostra de óxido de grafite.....	28
Figura 4.7: TGA do do óxido de grafite (duplicata).....	29
Figura 4.8: Espectros Raman das amostras sonificadas nas aplitudes de 25%, 50% e 100%.....	31
Figura 4.9: FEG da amostra sonificada a 25%. (a) Superfície da amostra - 5 μ m, (b) Detalhes do interior da amostra 1 μ m.....	32
Figura 4.10: FEG da amostra sonificada a 50%. (a) Detalhe da amostra mostrando as monofolhas de grafeno- 5 μ m, (b) Detalhes do interior da amostra mostrando as monofolhas de grafeno 5 μ m.....	33

Figura 4.11: Espectros Raman das amostras reduzidas térmicamente a temperaturas de 400°C e 100°C.....	35
Figura 4.12: Espectros de Difração de Raios X obtidos para o óxido de grafeno reduzidos termicamente a temperaturas de 400°C e 1000°C.....	36
Figura 4.13: FEG do óxido de grafeno reduzido termicamente a 400°C/ 1°C minuto. (a) Detalhe da superfície da amostra - 5µm, (b) Detalhe da superfície da amostra - 500 nm.....	37
Figura 4.14: FEG do óxido de grafeno reduzido termicamente a 400°C/ 5°C minuto. (a) Detalhe da superfície da amostra - 50µm, (b) Detalhe da superfície da amostra - 500 nm.....	38
Figura 4.15: FEG do óxido de grafeno reduzido termicamente a 400°C/ 10°C minuto. (a) Detalhe das folhas de grafeno - 1µm, (b) Detalhe das monolâminas de grafeno- 500 nm.....	39
Figura 4.16: FEG do óxido de grafeno reduzido termicamente a 1000°C/ 5°C minuto. (a) Detalhe da superfície lateral da amostra contendo várias monolâminas - 1µm, (b) Detalhe de folhas de grafeno - 500 nm.....	40
Figura 4.17: FEG do óxido de grafeno reduzido termicamente a 1000°C/ 10°C minuto. (a) Detalhe de monolâminas de grafeno - 5µm, (b) Detalhe de folhas de grafeno - 500 nm.....	41
Figura 4.18: Espectro RAMAN comparando a amostra sonificada a uma amplitude de 50%, e o óxido de grafeno reduzida termicamente a 1000°C/5°C minuto.....	42

Lista de Tabelas

Página

Tabela 4.1: Valores de I_{D1}/I_G e ω_{D1}/ω_G do grafite e óxido de grafite.....	24
--	----

Sumário

Página

Capítulo 1 – Introdução e Motivação.....	09
1.1 Introdução.....	09
1.1.1 A grafita.....	09
1.1.2 O Grafeno.....	10
1.2 Motivação.....	11
Capítulo 2 - Histórico, Objetivos, Resumos da etapa anterior e da presente etapa e Cronograma para as etapas seguintes.....	12
2.1 Histórico.....	12
2.2 Objetivos.....	12
2.3Resumo do plano inicial e das etapas já descritas em relatórios anteriores.....	12
2.4 Resumo do que foi realizado no período a que se refere o relatório.....	13
2.5 Cronograma para as etapas seguintes.....	13
Capítulo 3 – Procedimento Experimental.....	14
3.1 Equipamentos utilizados.....	14
3.2 Reagentes utilizados.....	14
3.3 Procedimento Experimental.....	15
a) Espectroscopia RAMAN.....	15
b) Espectroscopia de Difração de Raios - X.....	15
c) Microscopia Eletrônica de varredura – MEV/FEG.....	16
d) Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS).....	16
e) Análise Termogravimétrica (TGA).....	16
3.3.1 Obtenção do óxido de Grafite.....	17
3.3.2 Obtenção do óxido de Grafeno e Grafeno através do Método de sonificação por Ponta de Ultrassom.....	19

3.3.3 Obtenção do óxido de Grafeno e Grafeno através do Método de Redução Térmica.....	20
--	----

Capítulo 4 - Resultados e Discussões

3.1 Óxido de Grafite	
3.1.1 Espectroscopia RAMAN.....	21
3.1.2. Espectroscopia de Difração de Raios - X.....	25
3.1.3. Microscopia Eletrônica de varredura – MEV.....	26
3.1.4 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS).....	27
3.1.5 Análise Termogravimétrica (TGA).....	28
3.2 Óxido de Grafeno e Grafeno obtido através do Método de sonificação por Ponta de Ultrasson.....	30
3.2.1 Espectroscopia RAMAN.....	30
3.2.2. Microscopia Eletrônica de varredura – MEV.....	31
3.2.3 Varredura diferencial de calorimetria (DSC).....	32
3.3 Óxido de Grafeno e Grafeno obtido através do Método de Redução Térmica.....	32
3.3.1 Espectroscopia RAMAN.....	34
3.3.2. Espectroscopia de Difração de Raios - X.....	35
3.3.3. Microscopia Eletrônica de varredura – MEV.....	37
3.4 Comparação de Espectros RAMAN de amostras reduzidas termicamente e por sonificação.....	41
Capítulo 5 - Conclusão e Sugestões para o Prosseguimento deste Trabalho.....	44
5.1 Conclusão.....	44
5.2 Sugestões.....	45
5.3 Comentários.....	45
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	46

Capítulo 1

Introdução e Motivação

1.1 Introdução

1.1.1 A grafita

Alótropo do carbono, é a mais estável em condições normais de temperatura e pressão, e encontrada naturalmente em bastante quantidade. Possui estrutura estável, oxidando-se a uma temperatura superior a 550°C. e condutividade elétrica elevada (10^4 S/cm em temperatura ambiente). Possui várias aplicações incluindo o uso na formação de compósitos.

Apresenta uma estrutura do tipo lamelar, formada por planos de átomos de carbono, as camadas de grafeno. Estas camadas possuem hibridização do tipo sp^2 , estão arranjadas de forma hexagonal e estão ligadas entre si, principalmente, por interações do tipo Van der Walls. Desta forma é possível a intercalação de espécies químicas entre os planos. Duas estruturas são possíveis para a grafita: estrutura hexagonal ou romboédrica. A Figura 1.1 ilustra a estrutura das grafites [1].

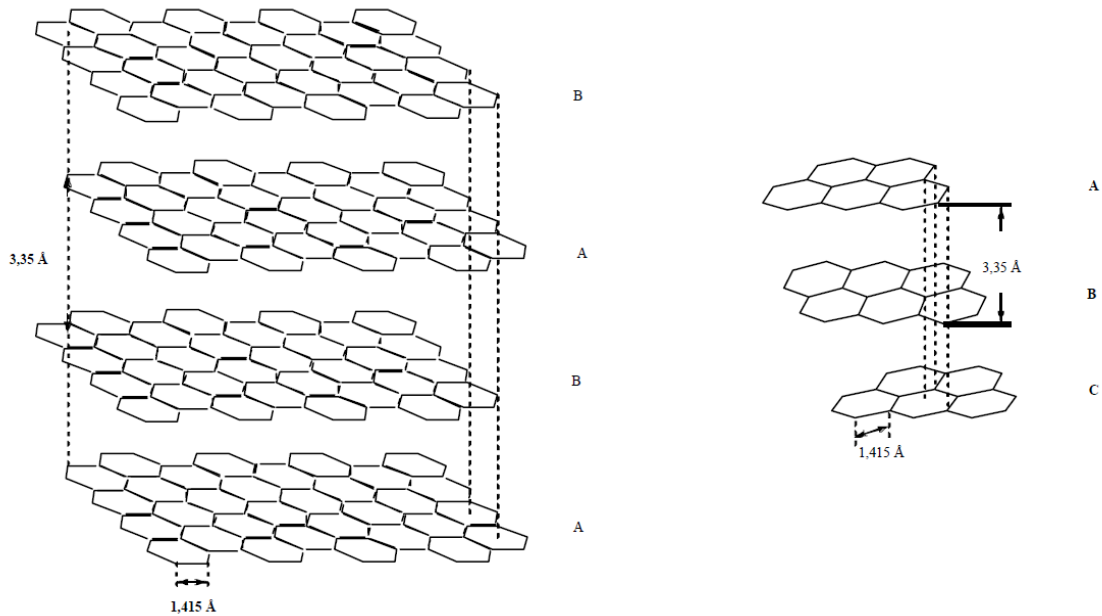


Figura 1.1: Estruturas das grafitas fornecendo a distância entre os planos (eixo C) e a distância entre os átomos de carbonos vizinhos: esquerda, grafita hexagonal; direita, grafita romboédrica [1].

1.1.2 O Grafeno

O Grafeno consiste em uma monocamada plana de átomos de carbono organizados em uma rede bidimensional. A partir dele é possível obter materiais com outras dimensionalidades, como nanotubos ou fluorenos. As propriedades térmicas, elétricas, ópticas e mecânicas, tornam o grafeno um excelente material para uma variedade de aplicações em nanociência e nanotecnologia. Como condutor elétrico é similar ao cobre e como condutor de calor, é superior a qualquer outro material conhecido. É mais forte e mais duro que o diamante, e pode ser esticados 25% do seu comprimento [2].

As propriedades mecânicas foram estudadas por Lee [3], e verificou-se que para uma monolâmina de grafeno, o módulo de Young é na ordem de $1,0 \pm 0,1 \text{ Tpa}$ e a resistência a

tração na ordem de 130 +/- 10Gpa, com deformação de 0,25. Tais análises foram feitas através de nanoindentação por força atômica.

O óxido de grafeno, apesar dos defeitos produzidos na rede cristalina em virtude das modificações químicas, também se trata de um material com inúmeras aplicações, principalmente, devido ao seu valor de condutividade e a sua elevada rigidez. Estes valores, combinados ao baixo custo do grafite, torna o oxido de grafeno também um excelente candidato para a produção de nanocompósitos poliméricos.

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.
- 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;
- Processo de sonificação.

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;
- Ensaios com diferentes amplitudes no processo de sonificação na redução do óxido de grafite;
- Ensaios com diferentes temperaturas no processo de redução térmica do óxido de grafite;
- Caracterização da morfologia e estrutura dos materiais (óxido de grafite, óxido de grafeno e/ou grafeno) por MEV/FEG, Espectroscopia Raman, Espectroscopia de Difração de Raios-X e XPS.

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. Aplicar o material obtido na produção de compósitos com aplicações específicas, obtendo assim materiais compósitos 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 termostático, marca ÉTICA – EQUIPAMENTOS CIENTÍFICOS. No processo de purificação foi utilizada uma centrífuga macro EV: 025-M Evlab. Para a secagem da amostra foi utilizada uma Estufa a vácuo 440-1D, Ethik Technology. No processo de sonificação foi utilizada uma ponta de ultrassom da marca SONICS, modelo Vibra Cell CV 334. Já no processo de redução térmica, foi utilizado um forno Splembly cilindro. As caracterizações foram feitas nos seguintes equipamentos: Microscópio Eletrônico de Varredura com canhão de emissão de campo (FEG) da marca TESCAN modelo MIRA 3, com ampliação máxima de 1000000x; Difractômetro de Raios X de alta resolução Philips X'Pert MRD, e MicroRaman Sistema 2000 da Renishaw. Este equipamento utiliza um laser de Ar⁺ cuja energia de excitação e comprimento de onda são 2,41 eV e 514,5 nm, respectivamente, e a profundidade de penetração do laser é da ordem de 5µm. Também foi feita a Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Todos os equipamentos utilizados estão instalados no LAS/INPE, exceto o forno, que está instalado na AMR/CTA.

3.2. Reagentes utilizados

Grafite em pó puro teor carbono (98%) e cinzas (1%), cedido gentilmente pela Nacional do Grafite, ácido sulfúrico (P.A.), ácido fosfórico (P.A.), água deionizada, permanganato de potássio e peróxido de hidrogênio (30%).

3.3. Procedimento Experimental

A síntese do óxido de grafite segue o método *Improved Synthesis of Graphene Oxide* [3], e a grafite utilizada nesta síntese é tipo pó puro, teor de carbono (98%) e cinzas (1%). A rota de preparação do óxido de grafite está descrita a seguir.

Em cada etapa do trabalho, foram feitas caracterizações com o objetivo de estudar e controlar as modificações estruturais do material. Segue a seguir as caracterizações feitas:

a) 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 as bandas 2D e G` que permite determinar a ordem de empilhamento das folhas de grafeno. A banda de 2ª ordem, ou melhor, dizendo, a 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.

b) 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, $\sin\theta$ 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 σ , o qual pode ser observado nos espectros DRX apresentados na Figura 3.3. Esta diferença na intensidade e largura, a meia altura do pico de Difração de Raios-X do óxido de grafite pode estar relacionada com o tamanho dos cristalitos. O tamanho médio dos cristalitos (L) foi calculado utilizando a fórmula de Scherrer, apresentada a seguir:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

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.

c) Microscopia Eletrônica de varredura – MEV/FEG

A Microscopia Eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica utilizada para avaliar as condições morfológicas do material. Para tais análises, são utilizados microscópios eletrônicos de varredura capazes de produzir imagens de alta resolução da superfície da amostra em estudo.

d) Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)

A técnica utilizada para estudar e medir a composição química da estrutura das camadas superficiais de uma amostra, é a Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS). As amostras em estudo apresenta elementos comuns em materiais carbonosos, como o carbono e o oxigênio. Estes espectros apresentam picos bem definidos e isto ocorre devido ao fenômeno dos elétrons não sofrerem uma perda de energia cinética a partir da amostra, pois elétrons que tem perda de energia aumentam o nível de background. O ruído observado nos espectros representa uma coleção de elétrons em função da contagem aleatória pelo tempo.

e) Análise Termogravimétrica (TGA).

Na análise termogravimétrica (TGA) a amostra em estudo é aquecida, e durante este aquecimento é monitorado a perda ou ganho de massa na mesma. Esta é uma análise

importante no estudo de decomposição, oxidação, equilíbrio de reação, perda de água, entre outras.

3.3.1 Obtenção do óxido de Grafite

Em um bequer, misturou-se 1,0 g de grafite, 120 mL de ácido sulfúrico, 13,3 mL de ácido fosfórico. O sistema foi deixado em agitação mecânica por 2 horas, e durante este período foram adicionados, aos poucos, 6,0 g de permanganato de potássio. Observou-se uma reação exotérmica e a mudança da coloração para vergo musgo. Em seguida, o sistema foi colocado em banho termostatizado a 50°C por 6 horas. Ao término do banho termostatizado, foram adicionados 134 ml de água deionizada e 3 ml de peróxido de hidrogênio (H₂O₂). Observou-se uma reação exotérmica e a mudança de coloração para amarelo dourado, como pode ser observado na figura 2.1. Deu-se então o início ao processo de purificação do óxido de grafite.



Figura 3.1: Mudança de coloração para amarelo dourado.

Inicialmente mediu-se o pH do sistema 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 30 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 até que o pH do sistema fosse igual a 4,5 (o mais neutro possível).

Para eliminar a água residual, a amostra de óxido de grafite resultante, foi deixada em uma estufa a vácuo por 48 horas a 60°C. O resultado obtido, foi um filme marron escuro, como mostrado na figura 2.2.

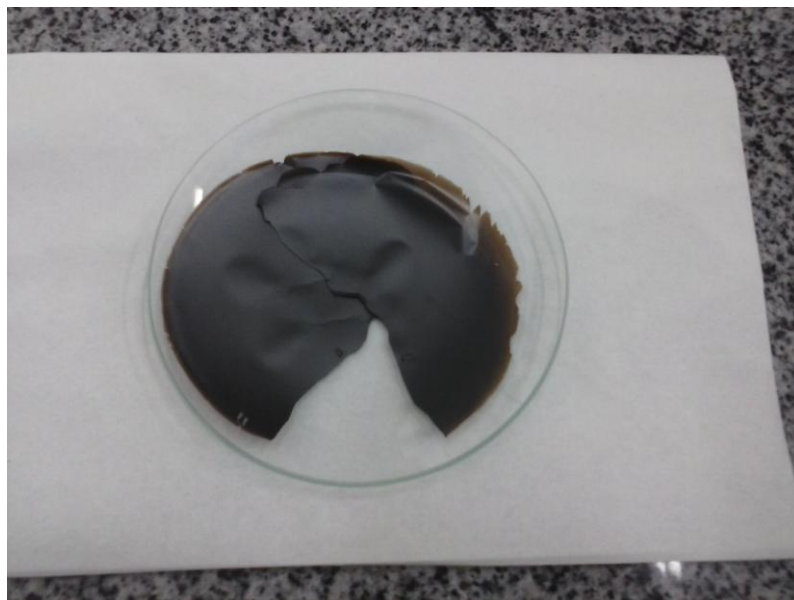


Figura 3.2: Óxido de grafite obtido após etapa de secagem na estufa á vácuo.

3.3.2 Obtenção do óxido de Grafeno e Grafeno através do Método de sonificação por Ponta de Ultrasson

Foram feitos estudos com o processo de sonificação. Tal estudo foi dividido em três etapas: Amplitude 25% (18,3 watts), amplitude 50% (50 watts) e amplitude 100% (118 watts). O processo de sonificação, para todos os valores de amplitude, foi feito com a amostra resultante da etapa anterior com concentração de 2mg/mL.

Em cada ensaio, foi colocado 50 mL de água e 2 mg de óxido de grafite em um becker, e então a mostra em solução foi colocado em ultrasson, através de uma ponta de ultrasson, com as respectivas amplitudes de estudo. O tempo total de sonificação foi 60 minutos. Todo o processo foi feito em banho de gelo para um controle rigoroso da temperatura, tomando o cuidado para que não fosse ultrapassadode 50 °C. Após a etapa de sonificação, as soluções resultantes apresentaram coloração preta. As soluções foram secadas para que fossem feitas as devidas caracterizações. Na figura 2.3, é possível observar a amostra em processo de sonificação.



Figura 3.3: Amostra de óxido de grafite em processo de sonificação.

3.3.3 Obtenção do óxido de Grafeno e Grafeno através do Método de Redução Térmica

A redução térmica foi feita em um forno Splenbly cilíndrico de alta temperatura. Nesta etapa, foram colocados aproximadamente 0,05g de óxido de grafite no interior do forno, em fluxo de nitrogênio. A amostra foi colocada dentro de capsula de quartzo e então levadas ao forno. As reduções térmicas foram feitas nas seguintes condições: 400°C com taxa de aquecimento de 1°C, 5°C e 10°C por minuto; e 1000°C com taxa de aquecimento de 5°C e 10°C por minuto.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

É importante enfatizar que os resultados obtidos até o presente momento consistiu nos estudos dos parâmetros de síntese do material precursor (óxido de grafite) para a posterior produção do óxido de grafeno ou grafeno. Para este propósito foram realizadas duas sínteses de óxido de grafite a partir da esfoliação química da grafite com diferentes controles de tempo e temperatura, baseando-se em condições experimentais já estabelecidas na literatura.

O óxido de grafite obtido apresentou uma aparência de um filme liso, brilhante e totalmente uniforme após passar por um processo de secagem em estufa a vácuo. Foi verificado uma diferença no aspecto físico quando se comparou os lados das amostras em contato com o ar e com o vidro utilizado na secagem. Na parte em contato com o ar, os filmes apresentaram uma aparência brilhante, enquanto que a parte em contato com o vidro a aparência se apresentou como fosca.

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 dispersão aquosa do óxido de grafite apresentou uma variação no valor de pH de 0 a 4,5 a medida que foi realizado o processo de purificação através do processo de lavagem com água deionizada

A seguir, seguem as caracterizações estruturais e morfológicas do óxido de grafite e do óxido de grafeno produzidos.

4.1 Óxido de Grafite

4.1.1 Espectroscopia RAMAN

A Figura 3.1 apresenta os espectros Raman do grafite comercial utilizado como precursor nas sínteses em estudo, óxido de grafite resultante da síntese realizada. 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 grafitação, 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 3.1 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 à 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.

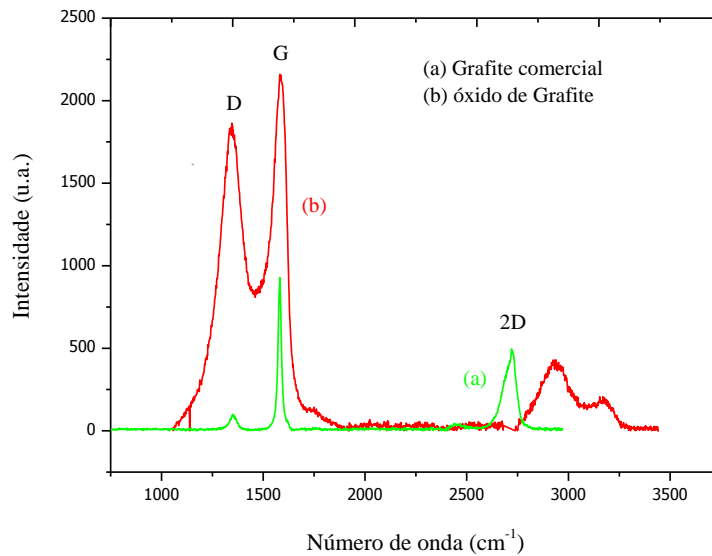


Figura 4.1: Espectros Raman do grafite comercial e óxido de grafite obtido a partir da síntese realizada.

A Figura 3.2 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 se encontram apresentadas na Figura 3.2.

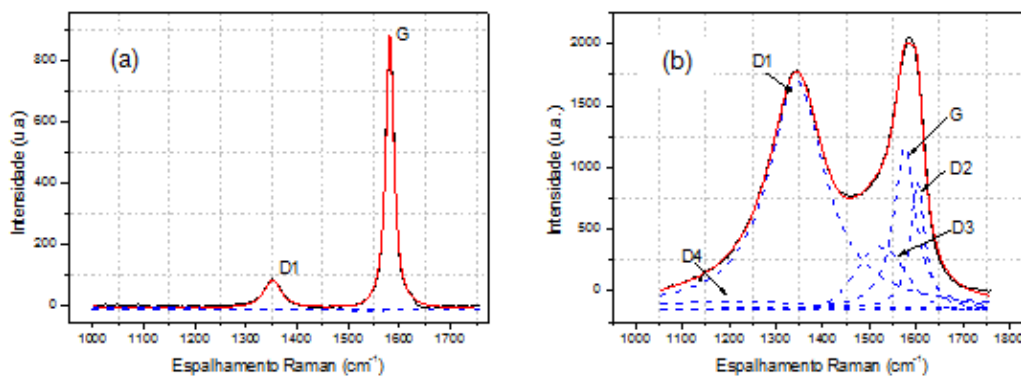


Figura 4.2: Espectros Raman do (a) grafite (b) óxido de grafite.

As funções D estão relacionadas com a contribuição da desordem, enquanto que a função G contribui para a organização gráfica. 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.

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 (gráfico). 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 gráfica, 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 e óxido de grafite são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 4.1: Valores de I_{D1}/I_G e ω_{D1}/ω_G do grafite e óxido de grafite.

	ω_{D1}/ω_G	I_{D1}/I_G
Grafite	2.15	0.10
Óxido de grafite	2.62	1.41

De acordo com a literatura, o valor de I_{D1}/I_G próximo de zero é um indicativo de um material gráfico cristalino, porém quando esse valor aumenta, o material gráfico 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 da grafite. Entretanto, os valores de I_{D1}/I_G bem próximos para o óxido de grafite revelam a presença de uma maior quantidade de defeitos estruturais devido à quebra da estrutura gráfica e a incorporação de grupos oxigenados pela oxidação do grafite no processo de esfoliação química.

4.1.2. Espectroscopia de Difração de Raios - X

A Figura 3.3 apresenta os resultados de difração de Raios-X do grafite e do óxido de grafite. Comparando-se o espectro de DRX obtido para a grafite, e para o óxido de grafite onde a ausência do pico de $26,56^\circ$ de 2θ de difração (002) e o aparecimento de um pico em 2θ de 10° no óxido de grafite, implica em uma completa oxidação da grafite.

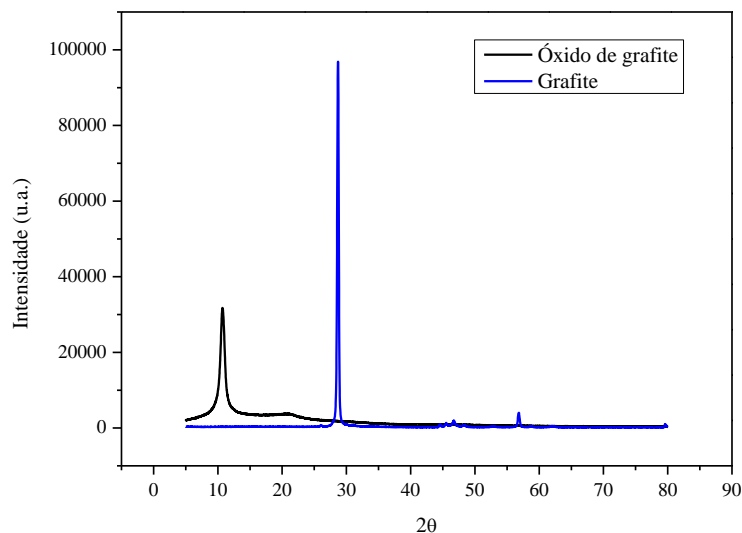


Figura 4.3: Espectros de Difração de Raios-X do óxido de grafite e grafite.

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 3.4 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 as 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.

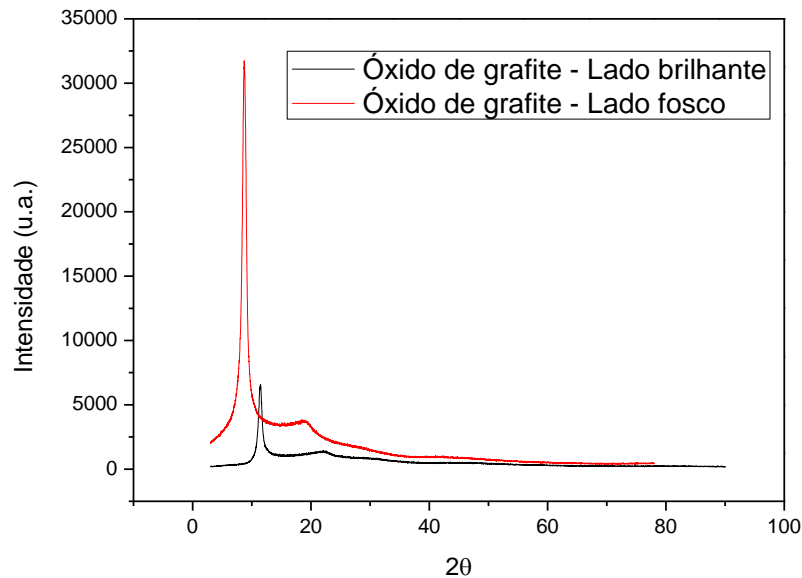


Figura 4.4: Espectros de Difração de Raios X obtidos para o óxido de grafite a partir da síntese 1. Os espectros acima são referentes ao lado “fosco” e ao lado “brilhante” da amostra após etapa de secagem na estufa a vácuo.

4.1.3. Microscopia Eletrônica de varredura – MEV

A Figura 3.5 mostra as imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV referente ao lado fosco da amostra. O MEV, do lado brilhante da amostra, é praticamente imperceptível. Observa-se apenas "borrões", uma vez que o movimento de elétrons na amostra impossibilita a análise. Este detalhe indica que o lado brilhante da amostra é condutor.

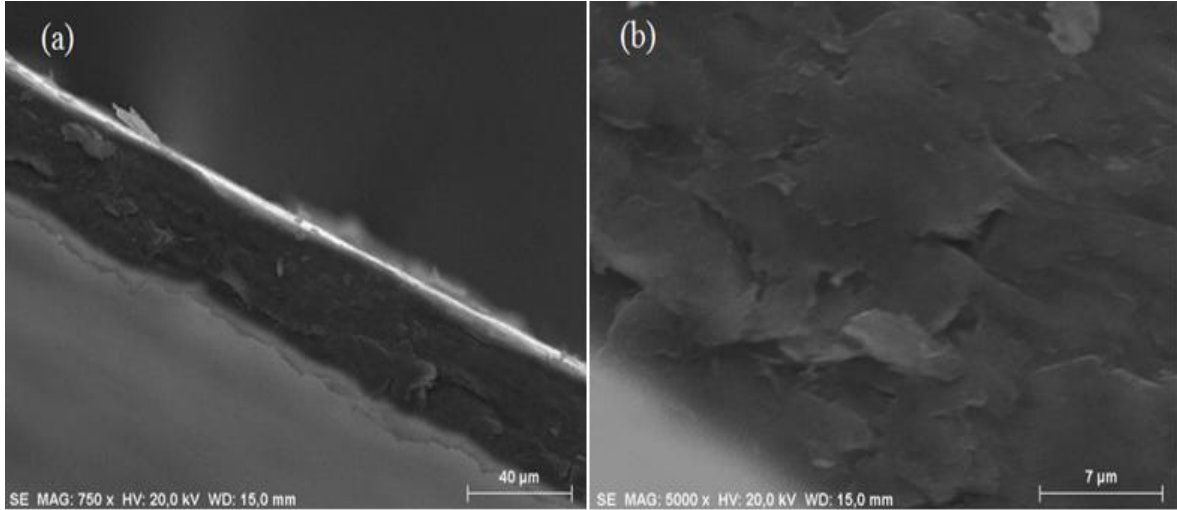


Figura 4.5: MEV do lado fosco da amostra referente a síntese 1. (a) Espessura da amostra - 40μm, (b) Superfície da amostra - 7μm.

4.1.4 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)

Os espectros apresentados na figura 3.6 apresenta um pico referente ao grupo oxigenado em torno de 530,87 eV e o pico com maior intensidade e predominante em 282,56 eV ao qual pertence ao carbono da camada 1s.

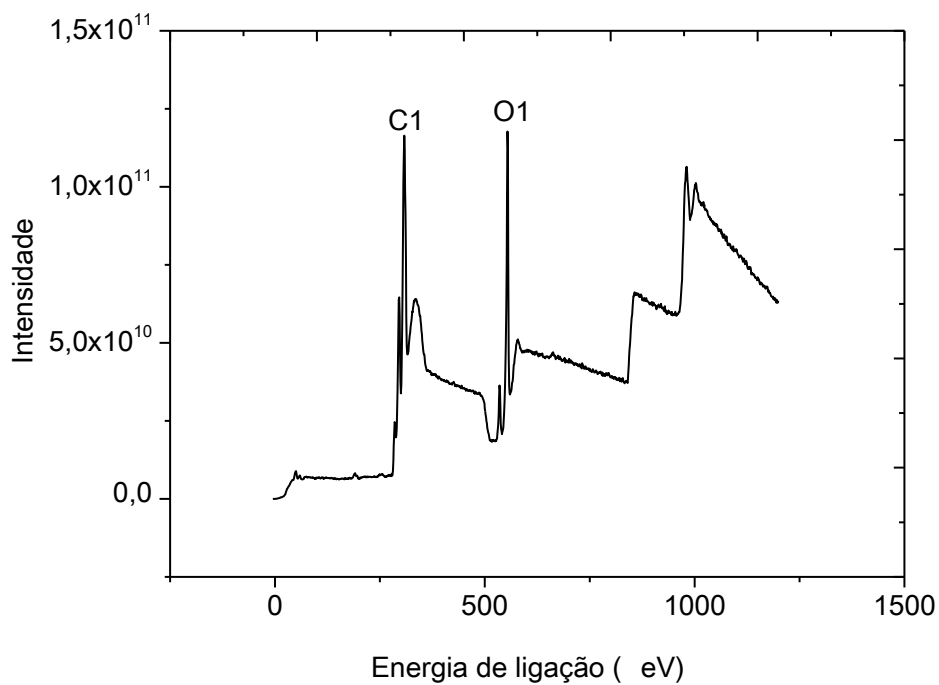


Figura 4.6: XPS do lado fosco da amostra de óxido de grafite.

4.1.5 Análise Termogravimétrica (TGA).

A Figura 3.7 mostra a análise termogravimétrica (TGA) do óxido de grafite. O resultado é apresentado em duplicata. Observa-se que em aproximadamente 55°C a evaporação da água presente na amostra.

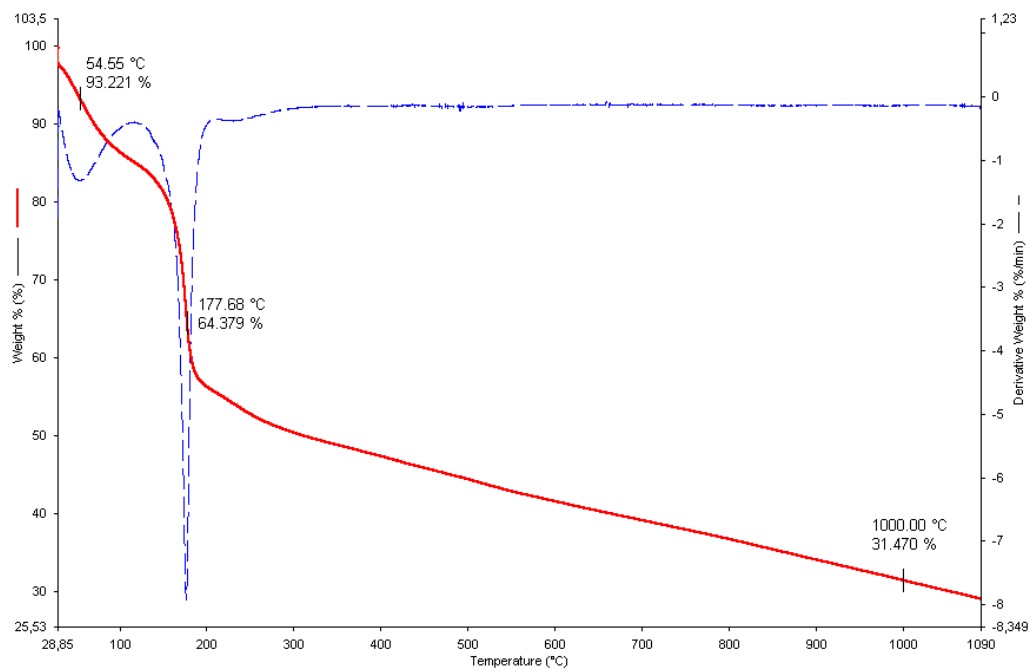
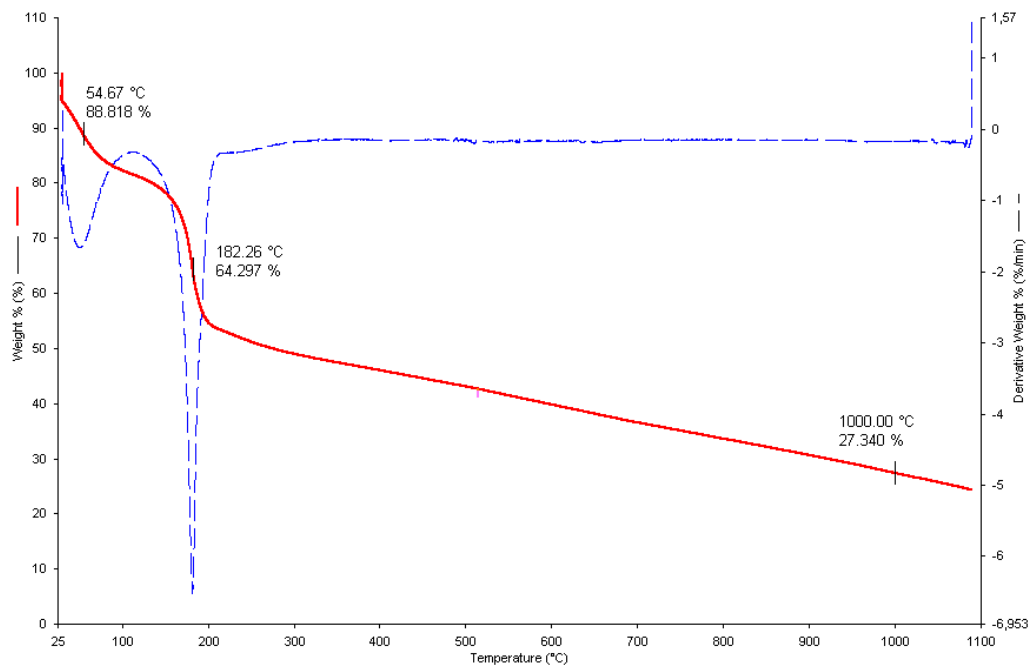


Figura 4.7: TGA do do óxido de grafite (duplicata).

4.2 Óxido de Grafeno e Grafeno obtido através do Método de sonificação por Ponta de Ultrasson

4.2.1 Espectroscopia RAMAN

Os espectros Raman das amostras sonificadas apresentados na Figura 3.8, também evidenciam evidenciam uma diferença na intensidade de pico e na largura da meia altura das bandas D e G. Como já citado esta diferença esta relacionada com a desorganização na estrutura do material, uma vez que a presença de defeitos altera as vibrações do espectro Raman, aumentando assim a contribuição do pico D. Observa-se que o sinal Raman referente a banda D é mais baixo na amostra sonificada a 25% se comparadas com as amostras sonificadas a 50% e 100% isso indica que esta é a amostra com maior grau de cristalinidade. Isso é resultado do processo de sonificação, que ao esfoliar o óxido de grafite introduz defeitos em sua estrutura cristalina em razão da quebra da estrutura grafítica.

Como foi apresentada anteriormente, a banda 2D, localizado na região de 2700 cm^{-1} permite inferir o grau de empilhamento das folhas de grafeno na estrutura grafítica. Como pode ser visualizado na Figura 3.8, é verificada uma diferença na posição da banda 2D, o que leva a acreditar que o processo de sonificação realizado na amostra determinou a quebra da estrutura grafítica com a formação de estruturas menores constituídas de um empilhamento menor de folhas de grafeno. Esses resultados precisam ser mais bem avaliados levando em consideração a determinação da ordem de empilhamento das folhas de grafeno nas estruturas produzidas.

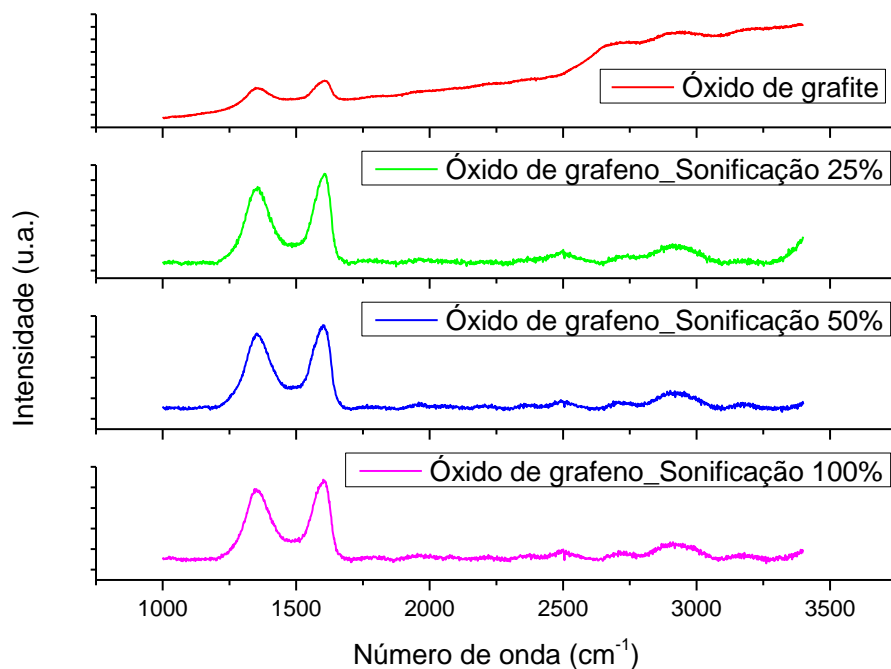


Figura 4.8: Espectros Raman das amostras sonificadas nas amplitudes de 25%, 50% e 100%.

4.2.2. Microscopia Eletrônica de varredura – MEV

As Figuras 3.9 e 3.10 mostram as imagens FEG das amostras sonificadas a amplitudes de 25% e 50%. Em ambas as imagens, observa-se as monofolhas de grafeno. Na amostra sonificada com amplitude de 25%, as monofolhas ainda estão bem unidas, porém na amostra sonificada a 50% observa-se com mais perfeição as monifolhas, Este fato pode ser explicado pela energia fornecida ao sistema no momento das sonificações, com amplitude de 25%, a energia fornecida foi menor que em 50%, logo, as monofolhas apesar de existirem e poderem ser vistas, não foram totalmente separadas com sonificação de amplitude 25%.

Não foi analisada a amostra sonificada com amplitude de 100%.

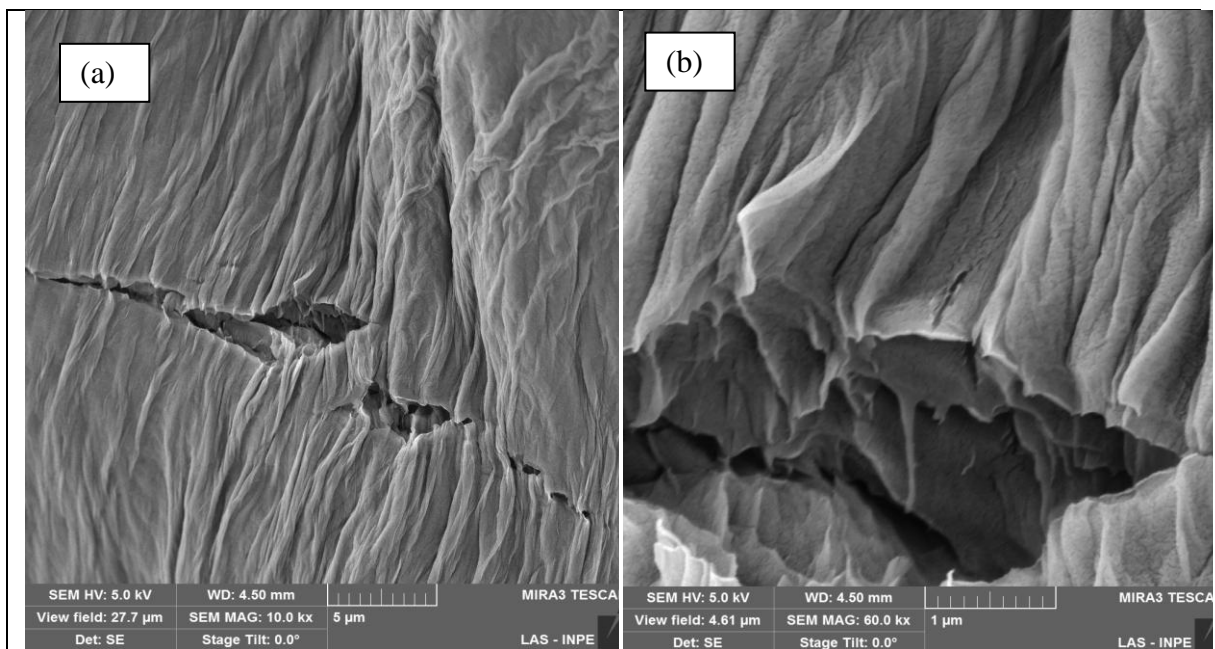


Figura 4.9: FEG da amostra sonificada a 25%. (a) Superfície da amostra - 5μm, (b) Detalhes do interior da amostra 1μm.

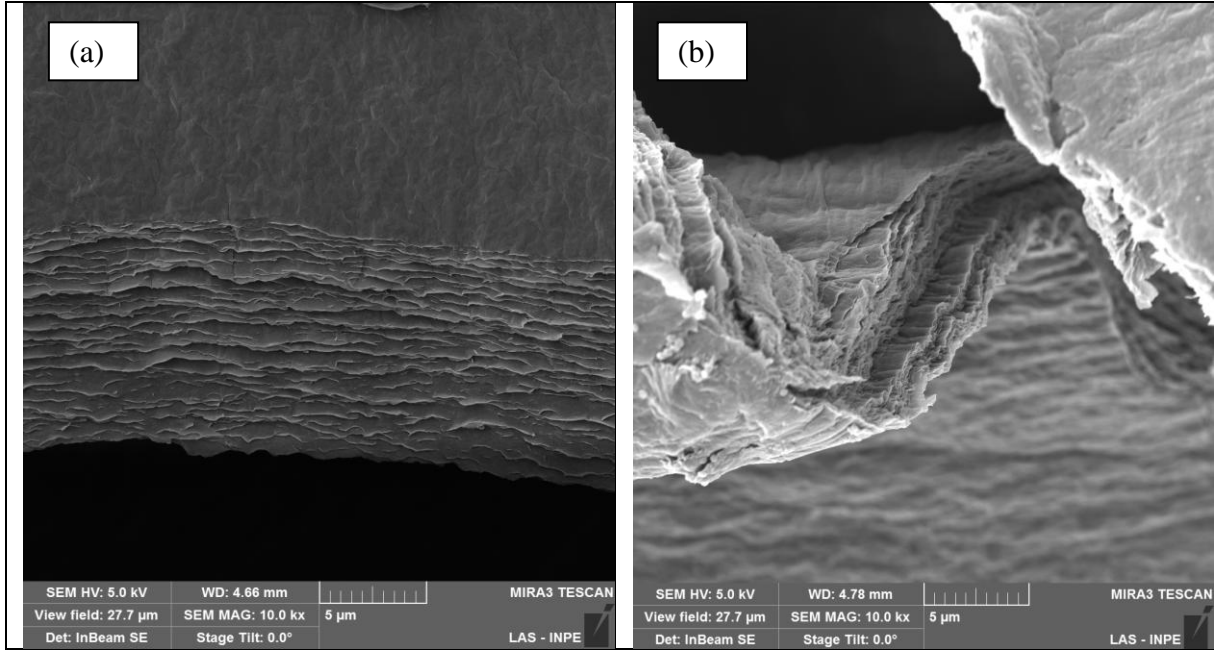


Figura 4.10: FEG da amostra sonificada a 50%. (a) Detalhe da amostra mostrando as monofolhas de grafeno- 5 μ m, (b) Detalhes do interior da amostra mostrando as monofolhas de grafeno 5 μ m.

4.3 Óxido de Grafeno e Grafeno obtido através do Método de Redução Térmica

4.3.1 Espectroscopia RAMAN

Na Figura 3.12 são apresentados os espectros Raman das amostras reduzidas termicamente a 400°C e 100°C. Todos os espectros exibem picos característicos na região entre 1000 e 1800 cm^{-1} para energia de excitação no visível. A banda D está associada à pobre grafitação, ela é conhecida como a banda da “desordem”. Com o aumento da temperatura, a tendência é o desaparecimento da banda D, no caso dos materiais carbonosos, porém não foi isso observado nos espectros apresentados, este é um fato que será estudado na próxima etapa do projeto.

Os espectros apresentados mostram 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, que contribui muito para a intensidade do pico D. O sinal Raman da banda D de alguns espectros apresentados, como os das reduções feitas a 1000°C, é mais intenso indicando um material estruturalmente mais desorganizado.

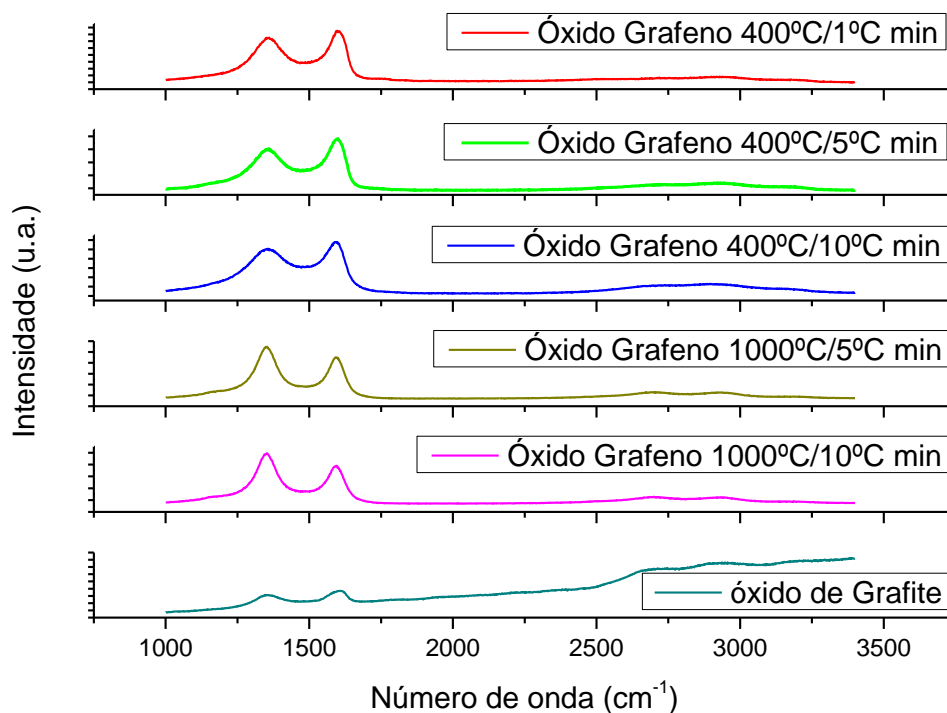


Figura 4.11: Espectros Raman das amostras reduzidas térmicamente a temperaturas de 400°C e 100°C.

4.3.2. Espectroscopia de Difração de Raios - X

A Figura 3.19 apresenta os resultados de difração de Raios-X das amostras de óxido de grafeno reduzidas termicamente a diferentes temperaturas. do grafite e do óxido de grafite. Observa-se o aparecimento de um pico de $26,56^\circ$ de 2θ de difração (002). Tal pico é característico de amostras de óxido de grafeno reduzido, de acordo com a literatura [4].

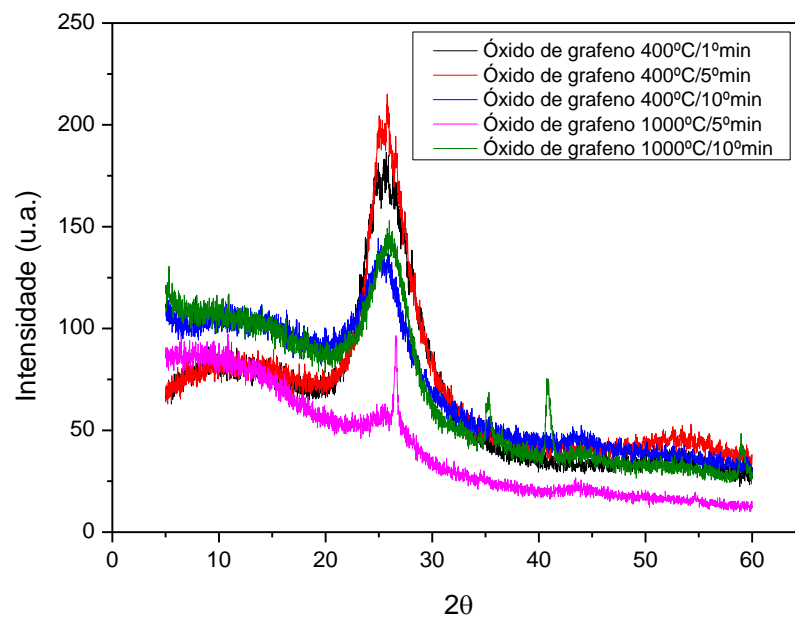


Figura 4.12: Espectros de Difração de Raios X obtidos para o óxido de grafeno reduzidos termicamente a temperaturas de 400°C e 1000°C.

4.3.3. Microscopia Eletrônica de varredura – MEV

As Figuras 3.20 e 3.24 mostram as imagens FEG das amostras de óxido de grafeno reduzidas termicamente a temperaturas de 400°C e 1000°C. Nas imagens é possível observar folhas de grafeno. Observa-se que nas amostras de 1000°C/ 5°C é bem visível que as amostras estão "folhadas" com um aspecto mais perfeito, em comparação com as amostras de 400°C/ 1°C/5°C/10°C Na amostra de 1000°C/ 10°C, observa-se uma alta oxidação da amostra, e a presença de sais, que serão estudados na próxima etapa deste projeto

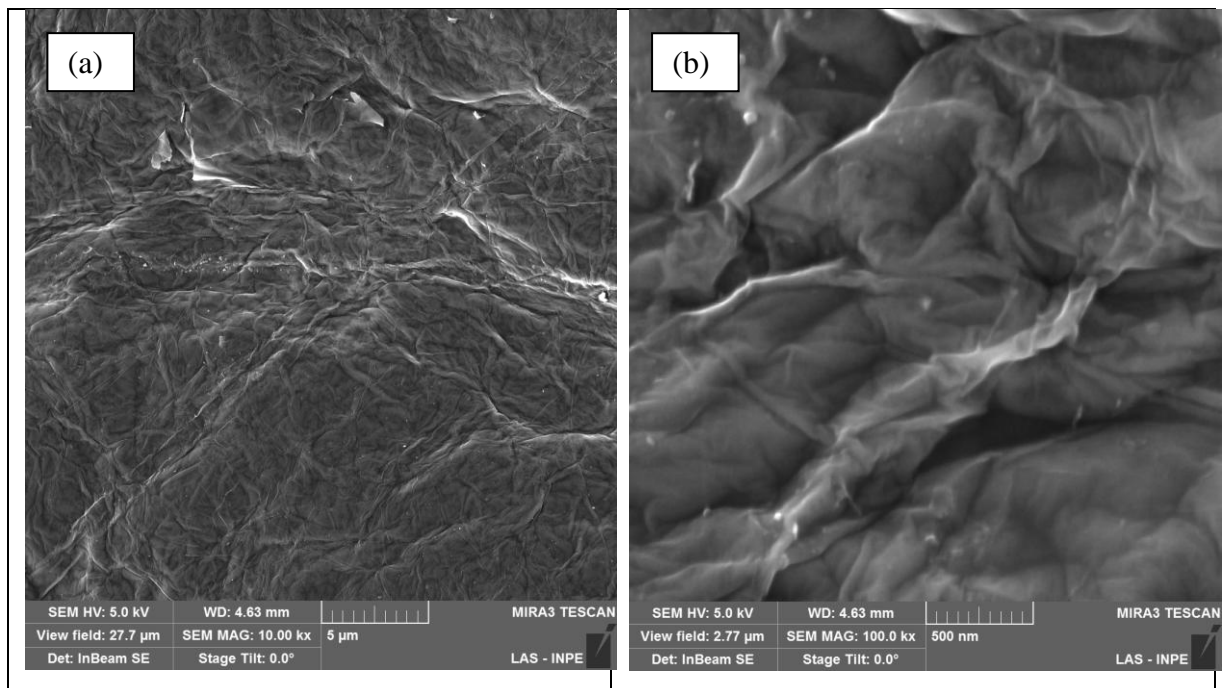


Figura 4.13: FEG do óxido de grafeno reduzido termicamente a 400°C/ 1°C minuto. (a) Detalhe da superfície da amostra - 5µm, (b) Detalhe da superfície da amostra - 500 nm.

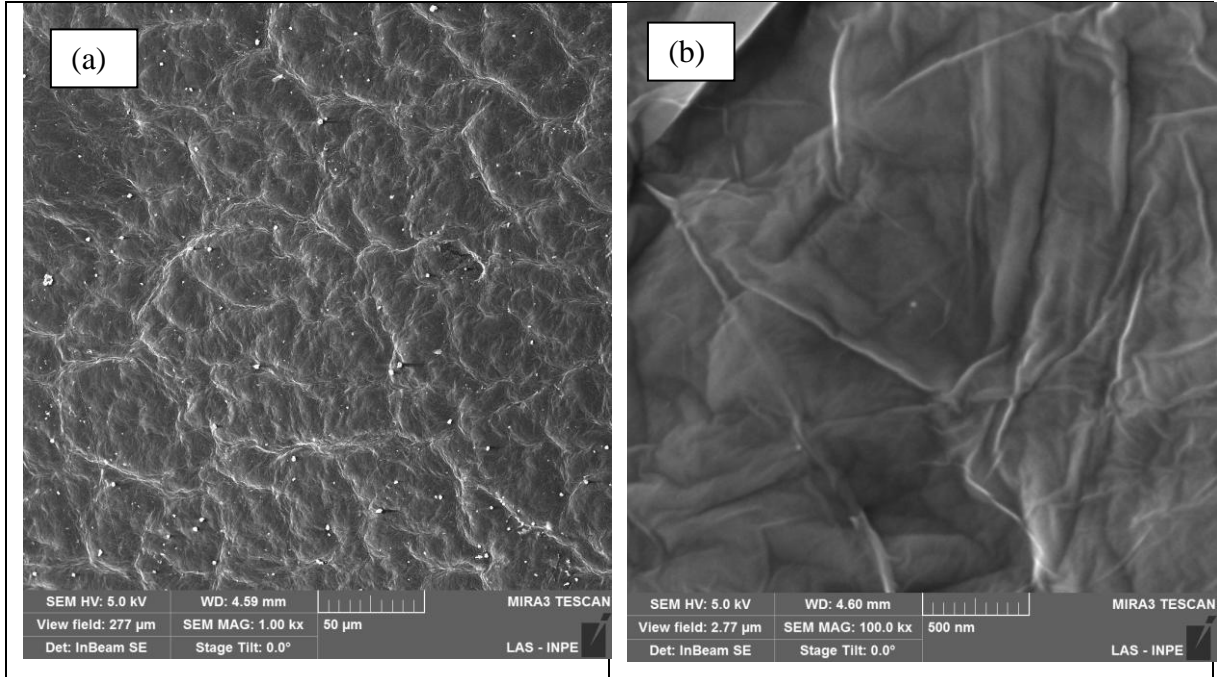


Figura 4.14: FEG do óxido de grafeno reduzido termicamente a 400°C/ 5°C minuto. (a) Detalhe da superfície da amostra - 50µm, (b) Detalhe da superfície da amostra - 500 nm.

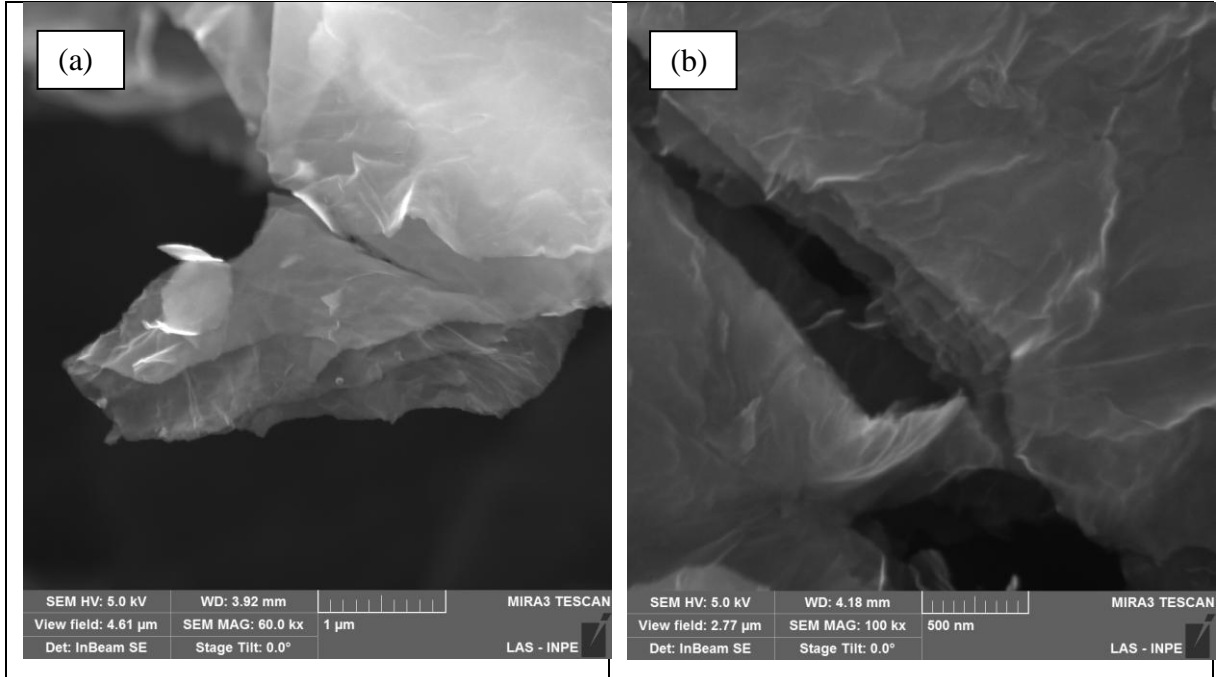


Figura 4.15: FEG do óxido de grafeno reduzido termicamente a 400°C/ 10°C minuto. (a) Detalhe das folhas de grafeno - 1 μm, (b) Detalhe das monolâminas de grafeno- 500 nm.

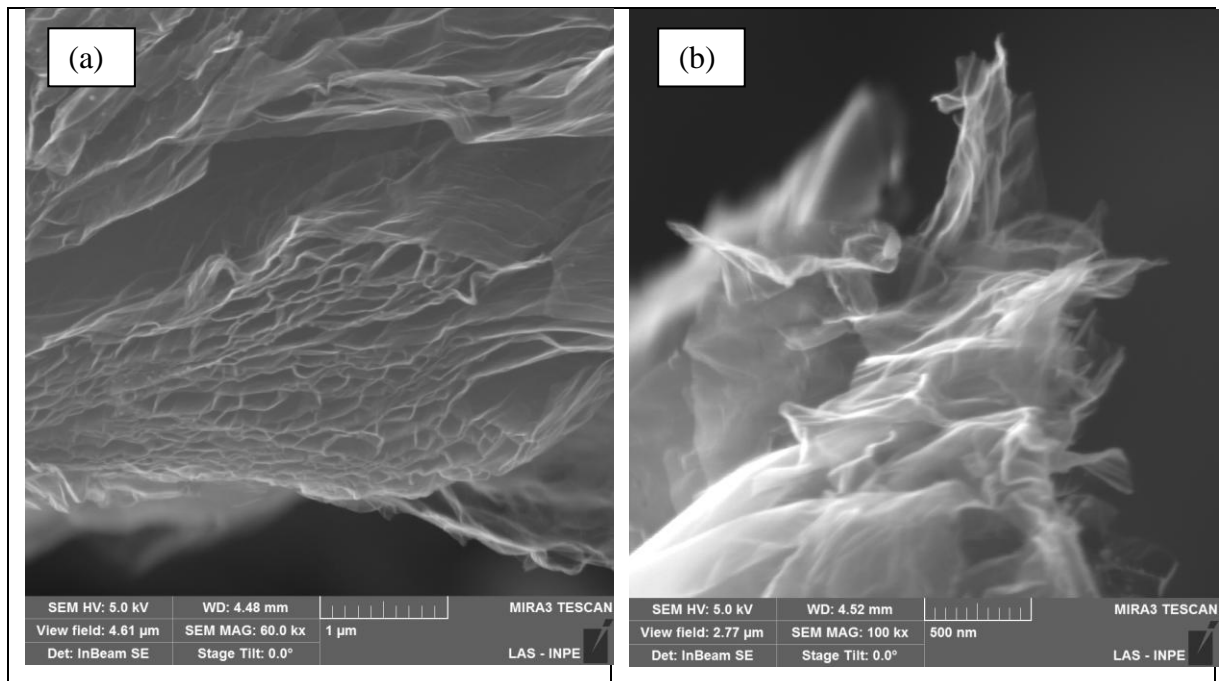


Figura 4.16: FEG do óxido de grafeno reduzido termicamente a 1000°C/ 5°C minuto. (a) Detalhe da superfície lateral da amostra contendo várias monolâminas - 1 μm , (b) Detalhe de folhas de grafeno - 500 nm.

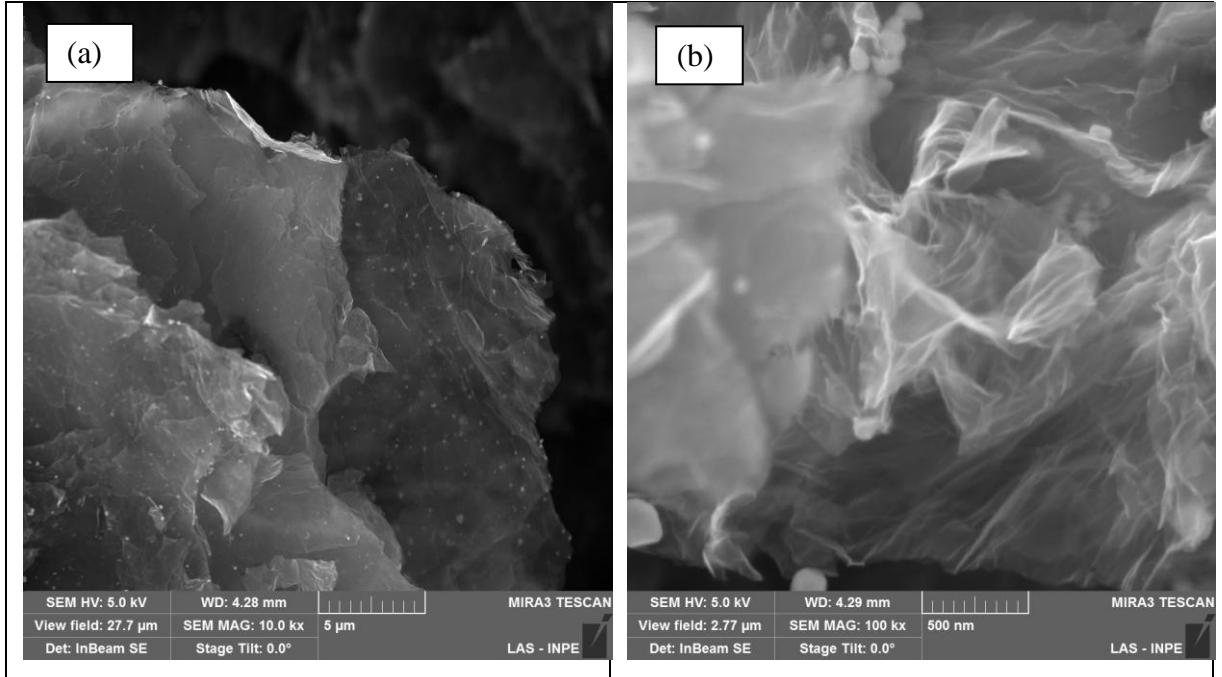


Figura 4.17: FEG do óxido de grafeno reduzido termicamente a 1000°C/ 10°C minuto. (a) Detalhe de monolâminas de grafeno - 5μm, (b) Detalhe de folhas de grafeno - 500 nm.

4.4 Comparação de Espectros RAMAN de amostras reduzidas termicamente e por sonificação

No espectro RAMAN a seguir, apresentado na figura 3.25, é mostrada uma comparação entre a amostra sonificada a uma amplitude de 50%, e entre o óxido de grafeno reduzida termicamente a 1000°C/5°C minuto.

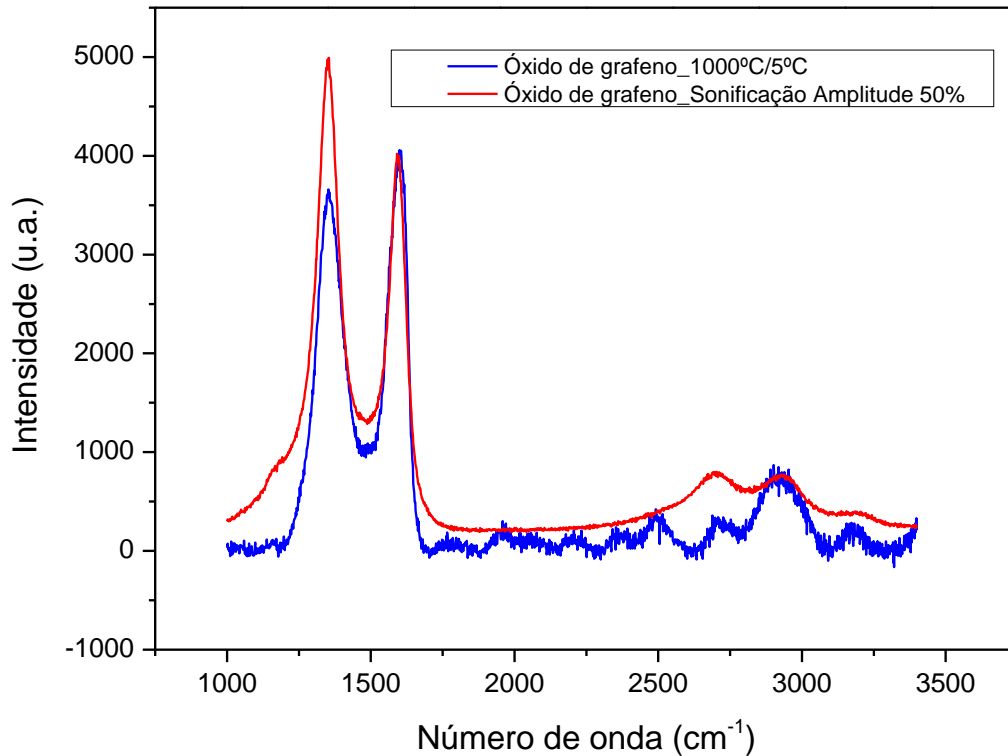


Figura 4.18: Espectro RAMAN comparando a amostra sonificada a uma amplitude de 50%, e o óxido de grafeno reduzida termicamente a 1000°C/5°C minuto.

Como já foi exposto, a banda G pode ser relacionada com as vibrações C-C do grafite. A banda D tem relação com a desordem da estrutura hexagonal do grafite.

Os espectros Raman apresentados na Figura 3.24 mostram uma diferença na intensidade de pico e na largura da meia altura das bandas D e G, que esta relacionado com a desorganização na estrutura do material. No caso da amostra reduzida termicamente a 1000°C/5°C minuto, o sinal Raman referente a banda D é mais baixo comparado ao da banda G, o que caracteriza como sendo um material mais cristalino. Por outro lado, o sinal Raman da banda D referente a amostra sonificada a 50% de amplitude é mais intenso

indicando um material estruturalmente mais desorganizado. Este fato é característico do processo de esfoliação

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, e de se obter o óxido de grafeno a partir de duas rotas diferentes: Sonificação e Redução/Tratamento térmico. 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 e redução/tratamento térmico do óxido de grafite se mostrou eficiente para a obtenção do óxido de grafeno.

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

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. A redução térmica também se mostrou bastante eficiente na obtenção do óxido de grafeno.

As imagens MEV foram de extrema importância visual, mostrando como é a aparência do material obtido, especialmente das monofolhas de grafeno obtida.

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, e aplicando na obtenção de novos materiais compósitos.

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] Sampaio, J. A.; Braga, P. F. A.; Dutra, A. J. B. (2008). GRAFITA - CTEM - Centro de Tecnologia Mineral. Ministério da Ciência e Tecnologia, Rio de Janeiro. Dezembro, p. 13 - 14.
- [3] 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.*
- [4] Mehl. H, Matos. C. F., Neiva. E. G. C., Domingues. S.H, e Zarbin. A. J. G. EFEITO DA VARIAÇÃO DE PARÂMETROS REACIONAIS NA PREPARAÇÃO DE GRAFENO VIA OXIDAÇÃO E REDUÇÃO DO GRAFITE. *Química Nova*, 2014.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] M. G. R. Carvalho. Desenvolvimento e caracterização de nanocompósitos Híbridos modificados com estruturas de grafeno. Belo Horizonte, 2011.

[8] 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.