

SÍNTESE QUÍMICA E CARACTERIZAÇÃO DE GRAFENO

G.L. Cordeiro; R.R. Oliveira; N.A.M. Ferreira; G.L. Xavier; W.K. Yoshito; N.B. Lima; D.R.R. Lazar; V. Ussui.

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN
Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais – CCTM
Av. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária – CEP: 05508-000 – São Paulo

RESUMO

Grafeno é o nome dado aos compostos planares de carbono na forma de monocamadas, arranjadas em estrutura hexagonal, cujo destaque deve-se às excelentes propriedades mecânicas, térmicas, ópticas e elétricas. No presente trabalho, o grafeno foi sintetizado por meio de um processo químico, conhecido como método de Hummers aperfeiçoado, inicialmente na forma de óxido de grafeno, que foi posteriormente reduzido a grafeno utilizando ácido ascórbico. Os produtos envolvidos no processo foram caracterizados por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS). Os resultados mostram a formação de camadas monoatômicas de carbono e as diferenças estruturais entre as formas do grafite original, do óxido de grafeno e do grafeno reduzido.

Palavras Chaves: Grafeno, óxido de grafeno, síntese, método de Hummers

INTRODUÇÃO

O grafeno tem sido considerado, na última década, uma das formas alotrópicas do carbono mais promissoras para aplicações tecnológicas. Constituído por uma estrutura bidimensional empacotada em uma rede hexagonal, formada por ligações sp^2 dos átomos de carbono, em uma configuração ideal, representa uma monocamada isolada de grafite^{1,2}. Desta forma, sua denominação provém da palavra grafos (do grego escrever) e do sufixo *eno*, usada na nomenclatura dos hidrocarbonetos aromáticos, também de rede hexagonal³.

Estudos experimentais e teóricos relativos à síntese e das propriedades de grafeno têm sido realizados desde meados do século XIX, mas sua popularidade foi motivada, em parte pelo desenvolvimento dos nanotubos de carbono, a partir da década de 1990², e pelo trabalho de Novoselov et al.⁴, publicado em 2004, no qual foram confirmados experimentalmente os efeitos físicos previstos em estudos teóricos. Utilizando um método simples de exfoliação mecânica de folhas de grafite por fitas adesivas, obtiveram filmes de grafeno que foram transferidos para um substrato de silício com superfície oxidada, para caracterização por microscopia ótica, microscopia de força atômica e medidas elétricas, tendo sido verificado que o material produzido apresentava valores elevados de mobilidade de portadores de carga à temperatura ambiente. A repercussão na comunidade científica das propriedades eletrônicas excepcionais desse material, relatadas no citado artigo, culminaram na outorga, aos pesquisadores russos Novoselov e Geim, do Nobel em Física de 2010¹.

Além dos notáveis valores de condutividade elétrica que o tornam um grande candidato para substituir o silício na microeletrônica, o grafeno também apresenta propriedades físicas superlativas, tais como: condutividade térmica superior à do diamante ($5000\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), módulo de elasticidade de aproximadamente 1TPa, resistência à fratura de 130 GPa, flexibilidade e extensibilidade de até 20% do seu comprimento inicial, área superficial de $2600\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, capacidade de adsorção e dessorção de gases como hidrogênio e monóxido de carbono e transparência de até 97,7% na luz do visível^{5,6,7}. Com base nessas propriedades e características, o grafeno apresenta potencialidade para aplicação em diversos campos tecnológicos das áreas de física, química e materiais. Além da fabricação de componentes microeletrônicos como os transistores, pode-se citar a fabricação de componentes para células solares, células a combustível e baterias de lítio, próteses biomédicas, inibidores de corrosão, telas flexíveis de cristal líquido (LCD), fotodetectores e sensores químicos e biológicos^{1, 2, 5}.

Dentre os vários métodos de síntese de grafeno apresentados na literatura, existem diferenças quanto à qualidade do produto obtido. Deve-se considerar, portanto, os requisitos necessários para a aplicação requerida na

seleção do método a ser empregado ². Um dos exemplos dessa correlação, refere-se à dimensão do filme de grafeno obtido, que pode variar na escala de micrometros a centímetros, de acordo com o método adotado ^{1,8}. Além desse fato, a viabilidade de ampliação de escala de produção, reprodutibilidade das propriedades obtidas em laboratório e custo de processamento são fatores que irão definir a implantação industrial do processo.

O método de exfoliação mecânica foi empregado no trabalho experimental publicado em 2004 por Novoselov et al. ⁴. Neste método, utiliza-se uma fita adesiva para destacar camadas de grafite que sofrem clivagem preferencial nos planos cristalinos, deixando expostos os planos atômicos. Para obter uma única camada de grafeno, esse procedimento deve ser realizado várias vezes. A caracterização do filme é realizada após transferência do grafeno para um substrato de silício com superfície oxidada. Visando a ampliação de escala, não permitida no método de exfoliação mecânica com fita adesiva, a exfoliação com surfactantes passou a ser estudada. Neste último caso, as energias de superfícies que são geradas pela dispersão do grafeno no solvente permitem a exfoliação, embora fatores que também limitam a ampliação de escala tenham sido observados : (a) concentração de sólido na suspensão não deve ser superior a 1-3% em massa e (b) apenas 10% do grafeno é obtido na forma de monocamadas. Para estudos em escala de laboratório, no entanto, os métodos citados são atrativos devido ao baixo custo, simplicidade operacional, elevada pureza do grafeno obtido e à possibilidade de isolamento de domínios cristalinos únicos na ordem de micrômetros, condições essas que permitem a obtenção de materiais eletrônicos de alto desempenho ^{1, 4, 9, 10}.

A primeira observação relativa à reatividade química do grafite data de 1859 quando Benjamin Brodie ¹¹ realizava experimentos com o objetivo de medir a massa atômica do carbono. Esse pesquisador notou que o grafite pode ser oxidado após alguns dias de exposição a uma mistura de ácido nítrico e clorato de potássio. No final de seu experimento obteve uma substância de coloração amarelo claro constituída por placas transparentes e brilhantes, a qual ele chamou de ácido grafítico, atualmente denominada óxido de grafite. Staudenmaier ¹² aprimorou o procedimento de Brodie, atualmente denominado

de exfoliação química ou síntese química, substituindo do ácido nítrico fumegante por ácido sulfúrico concentrado e adicionado clorato de potássio em proporções variadas, modificação essa que permitiu que a reação fosse realizada em uma única etapa. Um século depois, em 1958, Hummers e Offeman¹³ realizaram um trabalho pioneiro de síntese de óxido de grafite a partir da mistura de grafite com nitrato de sódio, ácido sulfúrico e permanganato de potássio. O método de Hummers apresenta três vantagens importantes em relação aos métodos anteriores: (a) a reação pode ser realizada em algumas horas, (b) a liberação explosiva de ClO_2 é evitada com a substituição do clorato de potássio por permanganato de potássio e (c) a formação de névoa ácida é eliminada com o uso de nitrato de sódio em substituição ao ácido nítrico fumegante. Entretanto, algumas deficiências devem ainda ser sanadas: a dificuldade de eliminação de íons residuais como Na^+ e NO_3^- por lavagem com água e a liberação de gases tóxicos (NO_2 e N_2O_4) no processo de redução do grafeno. Neste sentido, Marcano et al¹⁴ apresentaram recentemente um estudo visando o aprimoramento do método de Hummers. O reagente nitrato de sódio foi excluído do sistema de reação aumentando-se a quantidade de permanganato de potássio e o ácido fosfórico foi incluído. A busca por processos ambientalmente seguros ainda continua sendo motivação de várias pesquisas.^{1, 15, 16, 17.}

O óxido de grafite assemelha-se ao grafite pela sua estrutura lamelar e carbonácea, mas a oxidação confere ao plano basal do grafite diferentes grupos funcionais tais como hidroxilas, carboxilas e carbonilas. O material, geralmente amorfo e heterogêneo, perde sua cor acinzentada e sua condutividade, tornando-se um isolante vermelho alaranjado que pode ser disperso em água¹⁸.

Considerando-se o custo relativamente baixo dos reagentes, o emprego de técnicas simples de processamento e o fato de que a síntese do grafeno por métodos químicos ter sido estudada por mais de um século, esta rota tem grande potencialidade para comercialização. Deve-se ponderar, no entanto, que muitos defeitos são introduzidos durante a etapa de oxidação, que não são eliminados na etapa subsequente de redução, degradando as propriedades eletrônicas, mas não interferindo nas propriedades mecânicas, térmicas e de

adsorção química. Por este motivo muitos pesquisadores denominam esse material como sendo óxido de grafeno reduzido¹.

O presente trabalho tem por objetivo a síntese de óxido de grafeno através do processo de exfoliação química, baseada no processo de Hummers aprimorado por Marcano et al¹⁴, a redução do óxido a grafeno reduzido utilizando como agente redutor o ácido ascórbico¹⁹ e a caracterização das principais propriedades, tanto do grafeno como dos produtos obtidos em etapas intermediárias.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O processo empregado é detalhado no trabalho de Marcano e colaboradores¹⁴, e em descrição sucinta, consiste na preparação de uma mistura de H₂SO₄/H₃PO₄ (Merck) na proporção de 9:1, que é adicionado sobre grafite em flocos (Sigma -Aldrich) e KMnO₄ (Merck) e a mistura é aquecida, sob agitação, a 50°C por 12 horas. Após esta etapa, a mistura é resfriada à temperatura ambiente e adiciona-se 03 ml de H₂O₂ (30% V/V). O sólido é separado por decantação e a suspensão é lavada com H₂O e separada por centrifugação, sendo então lavado com 200 ml de solução aquosa de HCl a 30% e finalmente com etanol. O sólido castanho obtido, quando seco em estufa a 70°C, é duro e de difícil desagregação em almofariz, mas forma facilmente suspensões em meio aquoso ou em solvente orgânico. O processo de redução foi realizado adicionando-se 50mg de ácido ascórbico (Merck) a uma solução aquosa contendo 0,05 mg de GO (óxido de grafeno) e agitando-se por 06 horas. Os produtos obtidos foram então caracterizados por difração de raios X - DRX (Rigaku - Multiflex), microscopia eletrônica de transmissão - MET (JEOL - JEM 2100), espectroscopia de reflectância difusa do Infravermelho com transformada de Fourier - DRIFTS (Thermo Nicolet - Nexus 670). A nomenclatura adotada para as amostras é apresentada na tabela 01.

Tab. 01. Codificação das amostras utilizadas.

| Amostra | Descrição |
|---------|-------------------|
| GO | Óxido de grafeno |
| RGO | Grafeno reduzido |
| GRF | Grafite em flocos |

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os padrões de difração de raios X das amostras produzidas, com intensidade normalizada, é apresentada no gráfico da figura 01. Observa-se que o difratograma referente ao grafite apresenta um pico intenso e estreito em $2\theta = 26,5^\circ$, com distancia interplanar de $3,3 \text{ \AA}$. No perfil do GO observa-se uma reflexão com menor intensidade e contornos alargados em $10,3^\circ$. Esta nova posição indica uma expansão da distância interplanar, que passa a ser de $8,6 \text{ \AA}$, causado pela inserção de grupos funcionais contendo oxigênio à estrutura de planos do carbono, durante o processo de oxidação que compõe a síntese química. No perfil do RGO pode-se observar uma banda entre 15 a 25° , aqui acentuada pela normalização das curvas, mas que é de baixa intensidade, que indica que o procedimento utilizado para a redução foi efetivo.

O espectro do infravermelho com transformada de Fourier das amostras de grafite, GO e RGO são apresentados na figura 02. Observa-se que as curvas, são basicamente similares ao do composto original, o grafite, e que diferem-se entre si pela proporção dos componentes, principalmente dos grupos funcionais contendo oxigênio, incluindo H_2O . A proporção destes grupos acentua-se no GO e diminui no RGO, embora não tenham sido totalmente eliminados deste último, mostrando que o processo de redução é lento e que tempos de contato maiores com o ácido ascórbico devem ser estudados.

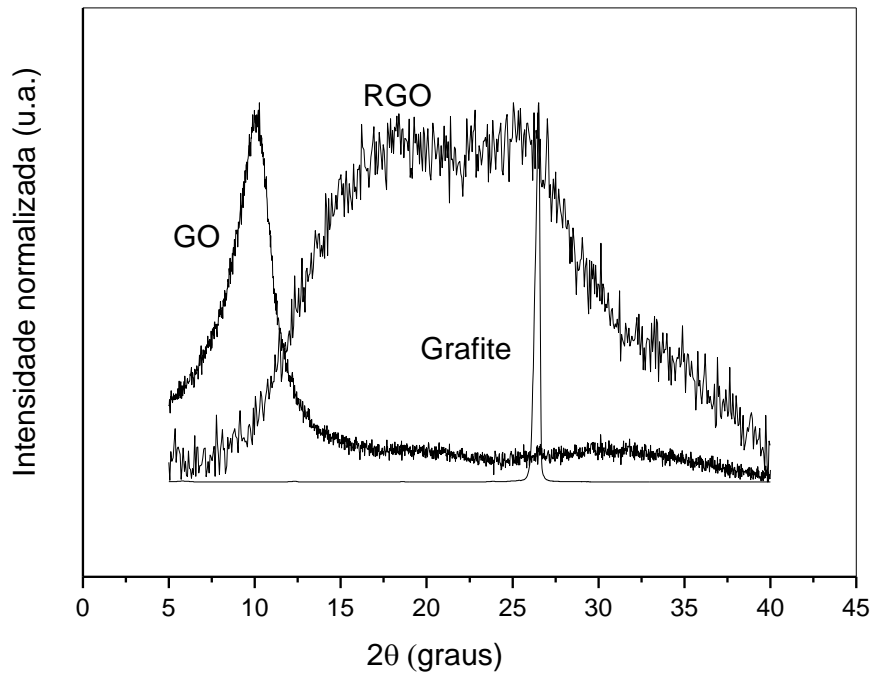


Fig.01 Difratogramas normalizados de raios X das amostras de grafite, GO e RGO.

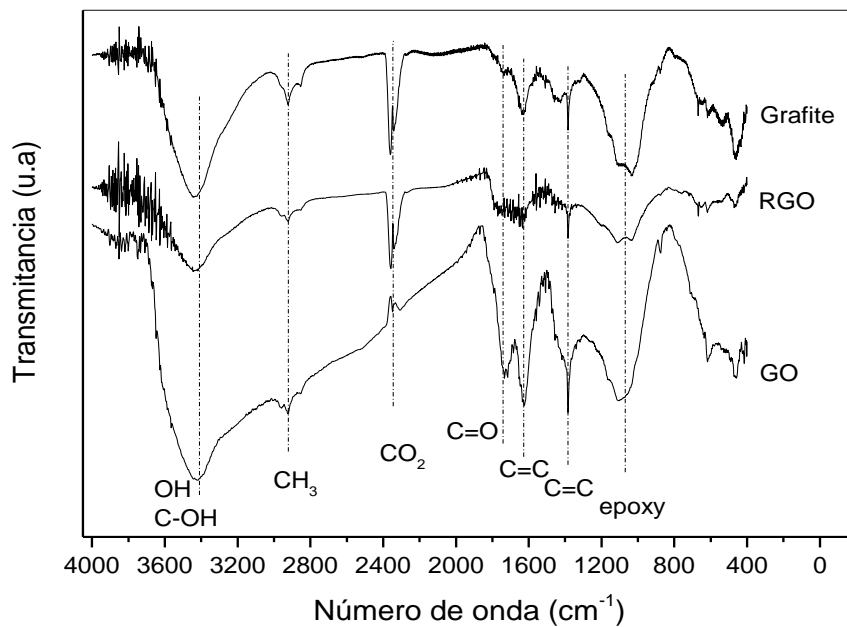


Fig.02 Espectros DRIFT de grafite, GO e RGO.

As micrografias MET do GO e RGO são apresentados na figura 03. Em (a) pode-se observar, o aspecto do GO é o de uma película fina, transparente, flexível e amarrotada, e a micrografia do RGO (b) é bastante semelhante. A escala das imagens permite estimar sua espessura em alguns nanômetros e sua largura/comprimento em alguns micrômetros. Com base nestes resultados, pode-se afirmar que o processo de síntese de grafeno a partir de grafite em flocos é efetivo. É um processo que pode ser implementado com custo relativamente baixo em termos de reagentes e infraestrutura e suas desvantagens são ainda o meio fortemente ácido e oxidante e que gera efluentes potencialmente danosos, embora seja um processo aprimorado no sentido de diminuir seu impacto ambiental. Estão previstas as utilizações do grafeno produzido como reforço estrutural de materiais cerâmicos, como suporte catalítico em processos de fabricação de componentes para células a combustível de membranas poliméricas (PEMFC), como biomaterial formando compósitos com hidroxiapatita ou quitosana, entre outras aplicações.

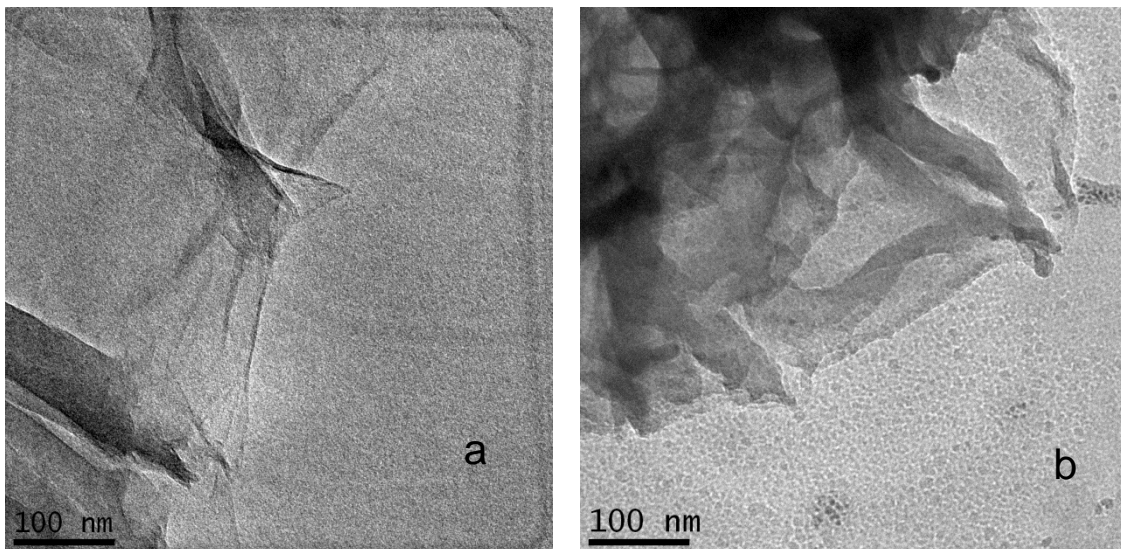


Fig.03 Micrografias MET do óxido de grafeno GO (a) e do grafeno reduzido RGO (b).

CONCLUSÕES

A síntese de grafeno a partir de grafite em flocos empregando o processo de exfoliação química conhecido como método de Hummers

aprimorado mostrou-se efetivo. A análise por difração de raios X mostrou que durante o processo de síntese ocorre a inserção de grupos funcionais contendo oxigênio entre planos atômicos do grafite, e que estes grupos podem ser eliminados por redução química, no presente estudo, com ácido ascórbico, formando o grafeno reduzido. Os espectros de DRIFTS comprovaram estas observações e as micrografias MET mostraram a formação do grafeno na forma de películas finas, na ordem de poucos nanômetros de espessura e poucos micrômetros de comprimento/largura.

Agradecimentos: Os autores agradecem a A.C. Silva pelo apoio na caracterização em DRIFTS e ao CNPq pela bolsa de estudo concedida a G. L. Cordeiro.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Whitener Jr., K.; Sheehan, P. E. Graphene synthesis. **Diamond Relat. Mater.**, v. 46, p.25-34, 2014
- 2 Randvirr, E. P.; Brownson, D.A.C.; Banks, C.E. A decade of graphene research: production, applications and outlook. **Mater. Today**, v.17, n.9, p. 426-432, 2014
- 3 Boehm, H. P.; Setton, R.; Stumpp, E. Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds. **Synthetic Met.**, v. 11, p. 363 – 371, 1985.
- 4 Novoselov, K.S.; Geim, A.K.; Morosov, S.V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S.V.; Grigorieva, I.V.; Firsov, A.A. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v.306, p. 666-669, 2004.
- 5 Novoselov, K.S.; Fal'ko, V.I.; Colombo, L.; Gellert, P.R.; Schwab, M.G.; Kim, K. A roadmap for graphene. **Nature**, v.490, p.192-199, 2012.
- 6 Brownson, D.A.C.; Kampouris, D.K.; Banks, C.E. An overview of graphene in energy production and storage applications. **J. Power Sources**. v.196, p.4843-4885, 2011.
- 7 Singh, V.; Joung, D.; Zhai, L.; Das, S.; Khondaker, S.I.; Seal, S. Graphene based materials: Past, present and future. **Prog. Mater. Sci.**, v. 56. p. 1178–1271, 2011.
- 8 Bae, S.; Kim, S.J.; Shin, D.; Ahn, J-H.; Hee-Hong, B. Towards industrial applications of graphene electrodes. **Phys. Scr.**, T146, 014024, 2012.
- 9 Lotya, M.; Hernandez, Y.; King, P.J.; Smith, R.J.; Nicolosi, V.; Karsson, L.S.; Blighe, F.M.; De, S.; Wang, Z.; McGovern, I.T.; Duesberg, G.S.; Coleman, J.N. Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 131, n.10, p. 3611–3620, 2009.
- 10 Lotya, M.; King, P.J.; Khan, U.; De, S.; Coleman, J.N. High-concentration, surfactant-stabilized graphene dispersions. **ACS Nano**, v. 4, p. 3155-3162, 2010.

- 11 Brodie, B.C. On the atomic weight of graphite. *Phil. Trans. R. Soc.*, v.149, p. 249-259, 1859.
- 12 Staudenmaier, L. Verfahren zur darstellung der graphitsaure. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*; v.31, n.2, p.1481-7, 1898.
- 13 Hummers, W.S.; Offeman, R.E. Preparation of graphitic oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, v.80, n.6. p.1339, 1958.
- 14 Marcano, D.C., Kosynkin, D.V., Berlin, J.M.; Sinitskii, A., Sun, Z.; Slesarev, A., Alemany, L. B., Lu, W.; Tour, J. M. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, v.4, n.8, p. 806-814, 2010.
- 15 Chen, J.; Yao, B., Li, C.; Shi, G. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Carbon*, v.64, p. 225-229, 2013.
- 16 Ahn, W.; Song, H.S.; Parka, S-H.; Kima K.-B., Shin, K.-H.; Lim, S.N.; Yeon S.-H. Morphology-controlled graphene nanosheets as anode material for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, v. 132, p. 172-179, 2014.
- 17 Johra, F. T.; Lee, J.-W.; Jung, W.G. Facile and safe graphene preparation on solution based platform. *J. Ind. Eng. Chem.*, v.20, p.2883-2887, 2014.
- 18 Dreyer, D.R.; Park, S.; Bielawski, C.W.; Ruoff, R.S. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.*, v, 39, n.1, p.228-240, 2010.
- 19 Zhang, J.; Yang, H.; Shen, G.; Cheng, P.; Zhang, J.; Guo, S. Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid. *Chem. Commun.*, v. 46, p. 1112-1114, 2010.

GRAPHENE CHEMICAL SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION

ABSTRACT

Graphene is the name given to the planar carbon compounds in the form of monolayers arranged in hexagonal structure, that are remarkable due to its excellent mechanical, thermal, optical and electrical properties. In this study, graphene was synthesized by a chemical process, known as the Hummer improved method, initially in the form of graphene oxide, which was subsequently reduced to graphene using ascorbic acid. The products involved in the process were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and infrared spectroscopy with Fourier transform (DRIFTS). Results showed the formation of monoatomic carbon layers and differences between the structures of original graphite, the graphene oxide and reduced graphene.

Key words: graphene, graphene oxide, synthesis, Hummers method