

ESTUDO DE FILME DE GRAFENO/ÓXIDO DE GRAFENO OBTIDO POR REDUÇÃO QUÍMICA PARCIAL DO ÓXIDO DE GRAFITE

J. L. S. Gascho¹, S. F. Costa¹; J. C. Hoepfner¹; S. H. Pezzin¹.

juliagascho@hotmail.com

Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UDESC –
Joinville

RESUMO

Este trabalho investigou a morfologia de filme de grafeno/óxido de grafeno obtido por redução química parcial do óxido de grafite (OG), bem como sua resistência à solventes. Filmes de grafeno/óxido de grafeno são grandes candidatos à substituição do óxido de índio dopado com estanho (ITO) em dispositivos fotoelétricos. O OG foi obtido a partir do grafite natural, pelo método Hummers modificado, e sua redução se fez através da utilização de borohidreto de sódio. Foram realizadas análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV/FEG) para a caracterização do filme de grafeno/óxido de grafeno obtido. Este filme se mostrou quimicamente resistente, não dissolvendo em nenhum dos vários solventes testados (tais como etanol, acetona e THF), mesmo com sonicação, sendo esta resistência uma importante propriedade para a aplicação do mesmo. Além disso, teve uma morfologia semelhante àquelas obtidas por outros métodos de preparação.

Palavras-chave: óxido de grafite, grafeno/óxido de grafeno, filmes de grafeno.

INTRODUÇÃO

Os nanomateriais de carbono são materiais alótropos do carbono na escala nanométrica, que podem ser fulerenos, nanotubos de carbono ou grafeno. O grafeno é uma monocamada plana de átomos de carbono que possui duas dimensões (2D) sendo uma delas de apenas um átomo. Os átomos de carbono estão ligados em sp^2 e arrançados numa estrutura cristalina hexagonal que se assemelha ao favo de mel⁽¹⁻²⁾. O grafeno foi descoberto em 2004 por Novoselov⁽³⁾ e, dentre todas as novas formas alótropas de carbono em nanoescala, está atraindo mais atenção devido às suas propriedades mecânicas, térmicas e eletrônicas únicas⁽⁴⁻⁶⁾. Além disso, outra principal vantagem deste material é que ele pode ser obtido através da oxidação do grafite, que por sua vez, é abundante e tem baixo custo⁽⁷⁾.

A alta transparência do grafeno, juntamente com a sua elevada condutividade elétrica e resistência mecânica, permitem seu uso como condutores transparentes (TCs) em dispositivos optoeletrônicos⁽⁸⁾, sendo assim um possível candidato para a substituição do óxido de índio e estanho (ITO) que é o material mais utilizado até hoje como TC em displays eletrônicos e células solares⁽⁹⁻¹⁰⁾.

Porém, existem várias desvantagens da utilização do ITO nesse tipo de dispositivos, uma delas é que o custo do índio vem aumentando continuamente, conseqüentemente elevando o custo do ITO. Outra desvantagem é que por ser um material de natureza frágil, o ITO não pode ser utilizado em novas aplicações tais como dispositivos (displays de cristal líquido e células orgânicas solares) flexíveis⁽¹¹⁾. Devido à isto, novos materiais estão sendo estudados para a substituição do ITO, sendo que um deles é o grafeno, que é muito mais flexível do que o ITO, sendo visto como um facilitador em eletrônica flexível, em particular de células solares orgânicas⁽¹²⁾.

Vários métodos de se produzir filmes de grafeno que podem substituir o ITO já estão sendo estudados. Assim, este trabalho busca investigar algumas características de um filme de grafeno/óxido de grafeno produzido a partir da redução do óxido de grafite, que por sua vez será obtido pela oxidação do grafite pelo método de hummers modificado.

MATERIAIS E MÉTODOS

Oxidação do grafite

O óxido de grafite (OG) foi produzido a partir do grafite natural, utilizando o método de Hummers, no qual foram modificados os tempos de processo e as proporções dos reagentes utilizados, como sugerido por Hirata *et al.* (2004) e realizado por Hack (2013)^(7; 13; 14).

Redução do óxido de grafite

Cerca de 150mg de óxido de grafite foram dispersas em 150g de água destilada, por sonicação (Sonics VCX 750) a amplitude de 40% por 20 minutos. A solução foi então aquecida até 80°C sob agitação magnética, com subsequente adição de 30mL de uma solução de borohidreto de sódio 4%, sendo a mistura mantida a 80°C por 1 hora. Após, foi feita a filtração da mistura com papel filtro faixa

branca (26 L/s.m). Durante a filtração foi feita a lavagem do material até que um pH próximo de 7 fosse atingido.

Preparação do filme de grafeno/óxido de grafeno

O grafeno/óxido de grafeno, material retido no filtro após a redução do óxido de grafite, foi dissolvido em cerca de 40mL de álcool etílico absoluto e foi realizada a sonicação com amplitude de 40% por 10 minutos. A solução resultante foi despejada numa placa de petri e mantida por 24h em câmara exaustora para evaporação do solvente. Após, o filme obtido na placa de Petri foi seco em estufa (Quimis 0819V2) a 60°C sob vácuo por 24h.

Caracterização do filme

Testes com alguns solventes orgânicos foram realizados afim de se conhecer a resistência à solventes do filme produzido. Cerca de 5 mg de OG foram colocados em 20 mL de solvente e submetido à sonicação de 40% de amplitude por 20, 30 e 40 minutos. Os solventes utilizados foram etanol, acetona e tetraidrofurano (THF).

Para uma melhor caracterização do filme de grafeno/óxido de grafeno obtido foram realizadas as análises de FTIR (Espectro One Perkin Elmer), utilizando um total de 16 varreduras na região espectral de 4000-600 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} , utilizando o acessório de refletância total atenuada (ATR) e Difração de Raios-X (DRX, Shimadzu XRD 6000). A microestrutura do filme obtido foi avaliada por Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV/FEG, Jeol 6701F).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Resistência à solventes

O filme de grafeno/óxido de grafeno produzido se mostrou resistente à todos os solventes orgânicos testados, nos quais o óxido de grafite, antes da redução, dispersa-se facilmente. Mesmo nos testes em que a solução permaneceu 40 minutos sob sonicação, não houve dispersão do material no solvente. Isto resulta numa boa resistência do filme produzido à solventes orgânicos, o que indica que os nanoplateletes de grafeno estão fortemente ligados no filme, o tornando mais resistente, que é uma característica extremamente importante dependendo da aplicação do material.

Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Fig. 1 mostra espectros no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) referentes ao óxido de grafite (OG) utilizado para a preparação do filme de grafeno/óxido de grafeno e ao filme preparado (FILME).

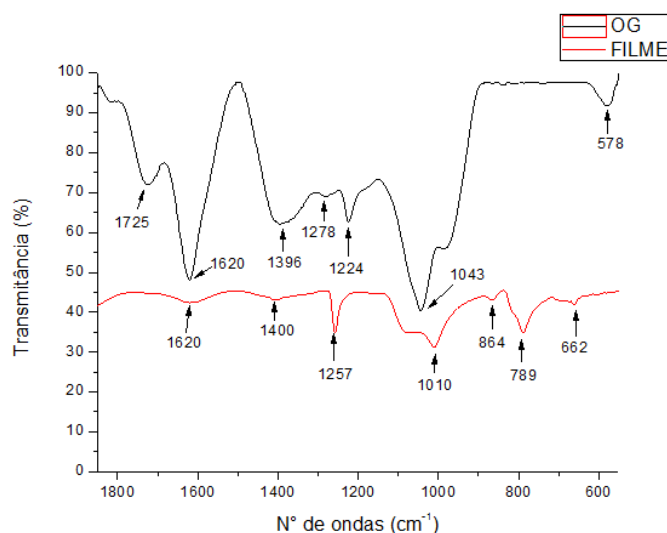


Fig. 1: Espectro de FTIR para o óxido de grafite (OG) e para o filme de grafeno/óxido de grafeno.

Nas tabelas Tab. 01 e Tab. 02, respectivamente, estão apresentadas as principais bandas presentes no espectro referente ao OG e referente ao FILME, com suas respectivas atribuições.

Tab. 01: Principais bandas apresentadas no espectro de FTIR para o óxido de grafite.

Bandas (cm-1)	Atribuições
1725	Deformação axial da ligação C=O (carbonila e cetona)
1620	Deformação axial da ligação C=C de anel aromático
1396	Deformação angular da ligação C–O–H
1278 e 1224	Deformação axial assimétrica da ligação C–O–C
1043	Deformação axial simétrica da ligação C–O–C

Tab. 02: Principais bandas apresentadas no espectro de FTIR para o filme de grafeno/óxido de grafeno.

Bandas (cm-1)	Atribuições
1620	Deformação axial da ligação C=C de anel aromático
1400	Deformação angular da ligação C–O–H

1257	Deformação axial assimétrica da ligação C–O–C
1010	Deformação axial normal de C–O de alcoóis
864 e 789	Deformação angular de C–H fora do plano do anel
662	Deformação C–H de alceno

Comparando os espectros pode-se perceber que a banda em 1725 cm^{-1} deixou de existir após a redução, ou seja, as ligações C=O foram totalmente reduzidas. Porém as bandas referentes às ligações C=C, C–O–H e C–O–C se mostraram presentes nos dois espectros, sendo que para o filme de grafeno/óxido de grafeno tiveram uma transmitância (%) consideravelmente menor do que para o óxido de grafite antes de ser reduzido. Ou seja, o desaparecimento da carbonila, mas a presença ainda de C-O-C e C-O-H, indica que os grupos carboxilados são reduzidos mais facilmente que as hidroxilas e os lactatos, confirmando a redução parcial do óxido de grafite e a formação de um filme de grafeno/óxido de grafeno.

Difração de Raios-X (DRX)

A Fig. 2 mostra os espectros de DRX referentes ao óxido de grafite (OG) utilizado para a preparação do filme de grafeno/óxido de grafeno e ao filme preparado (FILME).

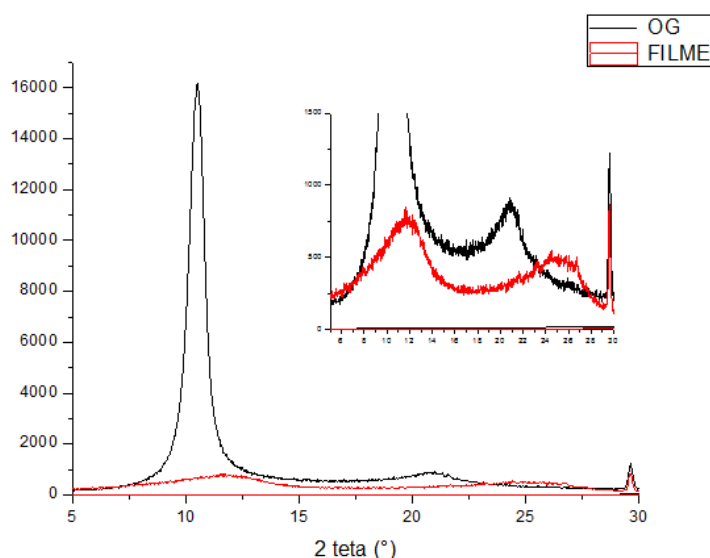


Fig. 2: Diagrama de DRX para o óxido de grafite (OG) e para o filme de grafeno/óxido de grafeno (FILME).

Pode-se perceber que a principal diferença entre os espectros do óxido de grafite e do filme de grafeno/óxido de grafeno é que no filme a intensidade do pico

em 10° é diminuída porém o pico ainda aparece, mesmo que numa intensidade bem menor. E os picos de 25-30° são referentes ao grafite (óxido de grafite reduzido). Portanto os espectros indicam que obteve-se um filme de OG parcialmente reduzido. Resultados semelhantes de redução parcial do óxido de grafite por borohidreto de sódio foram encontrados por Silva (2011)⁽¹⁵⁾.

Morfologia

A Fig. 3 (a) mostra uma imagem de MEV/FEG da superfície do filme de grafeno/óxido de grafeno onde pode-se perceber um aspecto enrugado com vários dobramentos. Na Fig. 3 (b) tem-se a imagem do corte transversal do filme, onde pode-se observar uma estrutura em camadas, sendo que a distância entre elas é aumentada quanto maior o grau de oxidação. Nesta, é possível também perceber que apesar da redução química do OG causar a eliminação parcial dos grupos funcionais presentes após a oxidação, isto não restaura a estrutura gráfica do material. Silva (2011) e Hack (2014) obtiveram imagens de bastante semelhantes às encontradas neste trabalho^(14; 15).

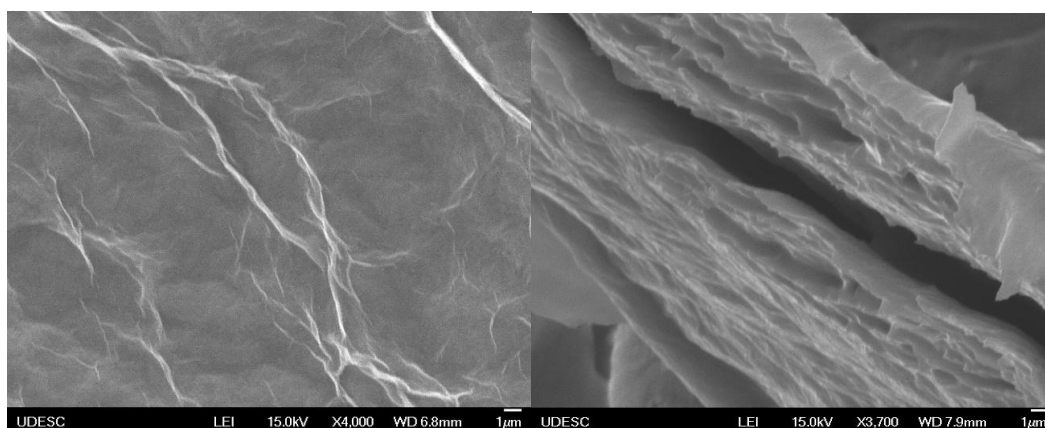


Fig. 3: Imagens de MEV/FEG. (a) superfície do filme de grafeno/óxido de grafeno. (b) corte transversal do filme de grafeno/óxido de grafeno.

CONCLUSÕES

Através do trabalho realizado pode-se concluir que o método utilizado para a produção do filme de grafeno/óxido de grafeno foi eficaz, produzindo um filme uniforme. Além disso, o filme se mostrou bastante resistente à todos os solventes testados. A caracterização espectroscópica confirmou a redução parcial do OG por borohidreto de sódio. Porém, outros testes serão feitos, com alguns ajustes no método de produção apresentado neste trabalho, afim de se produzir filmes de grafeno/óxido de grafeno condutores e transparentes.

REFERÊNCIAS

1. ZHOU, C.; CHEN, S.; LOU, J.; WANG, J.; YANG, Q.; LIU, C.; HUANG, D.; ZHU, T. Graphene's cousin: the present and future of graphene. **Nanoscale Research Letters**, **9:26**, 2014.
2. CASTRO NETO, A. H.; GUINEA, F.; PERES, N. M. R.; NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K. The electronic properties of graphene. **Reviews of Modern Physics**, v. **81**, january–march, 2009.
3. NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Sci**, **306:666**, 2004.
4. KATSNELSON, M. I. Graphene: carbon in two dimensions. **Materials Today**, v. **10**, Issue 1-2, p. **20-27**, 2007.
5. MANN, J. A.; DICHTEL, W. R. Improving the Binding Characteristics of Tripodal Compounds on Single Layer Graphene. **ACS Nano**, v. **7 (8)**, p. **7193–7199**, 2013.
6. ZHU, Y.; CAI, W.; PINER, R. D.; VELAMAKANNI, A.; RUOFF, R. S. Transparent self-assembled films of reduced graphene oxide platelets. **APPLIED PHYSICS LETTERS**, v. **95**, 103104, 2009.
7. HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. **80**, p. **1339**, 1958.
8. PARK, H.; CHANG, S.; SMITH, M.; GRADECAK, S.; KONG, J. Interface engineering of graphene for universal applications as both anode and cathode in organic photovoltaics. **Scientific Reports**, **3:1581**, 2013.
9. COX, A. M.; GORODETSKY, A.; KIM, B.; KIM, K. S.; JIA, Z.; KIM, P.; NUCKOLLS, C.; KYMISSIS, I. Single-layer graphene cathodes for organic photovoltaics. **Appl. Phys. Lett.**, v. **98**, n. **12**, p. **123303**, Mar. 2011.
10. JO, G.; CHOE, M.; LEE, S.; PARK, W.; KAHNG, T. H.; LEE, T. The application of graphene as electrodes in electrical and optical devices. **Nanotechnology**, v. **23**, n. **11**, p. **112001**, Jan. 2012.
11. WANG, S. J.; GENG, Y.; ZHENG, Q.; KIM, J. Fabrication of highly conducting and transparent graphene films. **Carbon**, v. **48**, p. **1815-1823**. Editora Elsevier, 2010.

12. KOH, W. S.; GAN, C. H.; PHUA, W. K.; AKIMOV, Y. A.; BAI, P. The Potential of Graphene as an ITO Replacement in Organic Solar Cells: An Optical Perspective. **IEEE Journal of selected topics in Quantum Electronics**, v. 20, n. 1, january/february, 2014.
13. HIRATA, M.; GOTOU, T.; HORIUCHI, S.; FUJIWARA, M.; OHBA, M. Thin-film particles of graphite oxide 1: High-yield synthesis and flexibility of the particles. **Carbon**, v. 42, p. 2929-2937, 2004.
14. HACK, R. **Nanocompósitos Poliméricos Multifuncionais Reforçados com Grafeno**. Dissertação de mestrado, Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC, 2013.
15. SILVA, D. D. **Produção de reforços a partir do grafite natural para aplicação em nanocompósito poliméricos de matriz epóxi**. Dissertação de mestrado, Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC, 2011.

STUDY OF FILM GRAPHENE/GRAPHENE OXIDE OBTAINED BY PARTIAL REDUCTION CHEMICAL OF OXIDE GRAPHITE

This study investigated the morphology of graphene/graphene oxide film obtained by partial chemical reduction of graphite oxide (OG) as well as its resistance to solvents. Films of graphene/graphene oxide are great candidates for replacement of indium oxide doped with tin (ITO) in photoelectric devices. The OG was obtained from natural graphite, by Hummer's method modified, and its reduction is made by using sodium borohydride. Infrared spectroscopy analysis of Fourier transform (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy, high-resolution (SEM/FEG) for the characterization of graphene/graphene oxide film obtained were performed. This film proved to be resilient, not dispersing in any of the various tested solvents (such as ethanol, acetone and THF), even under tip sonication, this resistance being an important property for the applications. Furthermore, the film had a morphology similar to that obtained by other preparation methods.

Keywords: graphite oxide, graphene/graphene oxide, graphene films.