

PREPARAÇÃO DE FILMES FINOS DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO POR UMA ROTA DE SÍNTESE QUÍMICA ECO-AMIGÁVEL

G. L. Cordeiro¹, R. R. de Souza¹, W. K. Yoshito¹, N. B. de Lima¹, A. O. Neto²,
V. Ussui¹, D. R. R. Lazar¹

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN
Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais – CCTM¹
Centro de Células a Combustível e Hidrogênio – CCCH²

Av. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária – CEP: 05508-000 – São Paulo

gcordeiro@usp.br

RESUMO

O uso de óxido de grafeno reduzido como suporte catalítico em células a combustível poliméricas tem sido considerado uma alternativa ao carbono ativado devido às propriedades aperfeiçoadas, sobretudo a área superficial e condutividade elétrica. Contudo, o desempenho de catalisadores suportados é afetado pelas condições de preparação. Como a dispersão destes, durante a impregnação, depende das características do suporte, avaliou-se a síntese, por uma rota de preparação eco-amigável, de filmes finos de óxido de grafeno reduzido. Os filmes foram sintetizados em fase líquida por processos químicos usando ácido ascórbico como agente redutor. Os produtos, após lavagem e secagem, foram caracterizados por difração de raios X, espectroscopias no infravermelho e Raman, análise térmica e microscopia eletrônica de varredura e transmissão. Os resultados indicaram a formação de filmes finos com uma estrutura com menor concentração de defeitos.

Palavras-chave: óxido de grafeno, síntese, Hummers modificado, óxido de grafeno reduzido, ácido ascórbico

INTRODUÇÃO

O crescente consumo energético e os impactos socioambientais, agravados pela demanda de combustíveis fósseis, têm motivado o desenvolvimento de fontes de energia alternativas e pouco poluentes. Neste contexto, o uso de células a combustível, alimentadas diretamente por alcoóis, tem sido considerado visto a capacidade de geração de elevadas eficiência e densidade energéticas com baixa emissão de gases do efeito estufa, como CO₂, NO_x e SO_x. Basicamente, as células são dispositivos eletroquímicos que convertem a energia química de um combustível e um oxidante, na presença de um catalisador, em eletricidade, calor e água. Dentre a grande variedade destes sistemas, as células a combustível de membrana de troca protônica (*PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) têm sido muito estudadas devido às diversas possibilidades de aplicações, incluindo automóveis, geradores (APU), e dispositivos portáteis como celulares e laptops. Contudo, tanto a produção quanto a expansão comercial destas tecnologias têm sido vinculadas à necessidade de desenvolvimento de materiais para eletrodos que apresentem baixo custo, elevado desempenho e boa durabilidade¹.

Materiais catalíticos constituídos por aglomerados nanométricos de platina metálica dispersos em suporte de carbono ativado são comumente utilizados como eletrodos em células *PEMFC*. A platina é amplamente empregada como fase ativa devido à capacidade de fornecer a melhor relação entre entalpia de adsorção e geração de corrente de troca (i_0), enquanto o carbono promove a dispersão das partículas ativas. Diversas propostas têm sido avaliadas com o intuito de minimizar custos e aumentar o desempenho da célula. Dentre estas, a busca por suportes com elevadas mobilidade eletrônica e área de superfície específica tem direcionado o foco dos estudos para o desenho de filmes finos de carbono, como o grafeno^{1,2}.

Considerando esta última abordagem, novos processos de síntese de grafeno com as propriedades desejadas têm sido desenvolvidos, o mais comum envolvendo a oxidação–esfoliação química do grafite seguida por redução para obtenção de grafeno quimicamente convertido (*CCG – chemically converted graphene*), terminologia que abrange compostos como o óxido de grafeno (*GO – graphene oxide*) e o óxido de grafeno reduzido (*rGO – reduced graphene oxide*)^{3,4}. O método mais comumente utilizado para síntese de óxido de grafeno foi desenvolvido por Hummers e Offeman⁵, o qual é caracterizado por um processo em duas etapas

envolvendo oxidação do grafite e esfoliação do óxido correspondente para GO. No procedimento de Hummers, o grafite é oxidado por meio de tratamento com permanganato de potássio e nitrato de sódio em meio concentrado de ácido sulfúrico, enquanto a esfoliação é alcançada por tratamento ultrassônico do óxido de grafite, seguido de centrifugação. Apesar da elevada eficiência, o método de Hummers leva à produção de gases tóxicos, como NO_2 e N_2O_4 . Neste contexto, Marcano *et al.*⁶ substituíram o nitrato de sódio por ácido fosfórico a fim de aumentar a segurança, eliminando a formação de produtos perigosos. Por sua vez, a conversão química do GO para um material carbonáceo condutor tem sido alcançada utilizando uma ampla variedade de agentes redutores⁷, dos quais o ácido ascórbico tem sido bastante empregado devido ao caráter ambientalmente seguro⁸.

O presente estudo tem por objetivo a síntese de pós de óxido de grafeno reduzido (*rGO*) por uma rota de oxidação–esfoliação do grafite, a qual foi adaptada do processo aprimorado por Marcano *et al.*⁶, e redução química utilizando como agente redutor o ácido ascórbico, além da caracterização físico-química do material obtido.

MATERIAIS E MÉTODOS

A produção de pós de óxido de grafeno reduzido (*rGO*) por oxidação–esfoliação do grafite em flocos (99,99% Aldrich, EUA) foi realizada em meio de permanganato de potássio (99% Aldrich, EUA) e uma mistura concentrada de ácidos fosfórico (85% Synth, Brasil) e sulfúrico (95-98% Synth, Brasil), seguida de redução com ácido ascórbico (99,7% Merck, EUA). O processo de oxidação–esfoliação foi adaptado do método de Hummers aprimorado por Marcano *et al.*⁶.

Em um procedimento geral de síntese, uma mistura 6:1 grafite/ KMnO_4 (m/m) foi adicionada a uma mistura 9:1 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ (v/v) sob agitação. A suspensão obtida foi aquecida a 45 °C em banho-maria e mantida sob agitação por 8 h. Subsequentemente, a suspensão foi naturalmente resfriada por 16 h seguida de adição de 30 mL de peróxido de hidrogênio (29-32% Synth, Brasil) em banho de gelo com o intuito de suprimir a reação de oxidação⁹. A mistura obtida foi centrifugada a 2000 rpm por 1 h e o sobrenadante descartado. O óxido de grafite resultante foi disperso em água deionizada seguido de tratamento em banho ultrassônico por 10 min. A suspensão foi novamente centrifugada e este processo de lavagem repetido até que o pH do sobrenadante estivesse na faixa 2–3. Neste

estágio da síntese, a esfoliação do óxido de grafite para óxido de grafeno (GO) foi alcançada com o auxílio de tratamento em ultrassom de banho e centrifugação, a qual foi confirmada por meio da mudança de coloração da suspensão de amarelo claro para marrom^{3,6}. O sólido remanescente foi redisperso em água deionizada e a suspensão resultante ($1,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) foi novamente tratada em banho ultrassônico por 1 h e estocada. Para posterior caracterização do GO sintetizado, uma alíquota desta suspensão foi retirada, filtrada e lavada com uma solução $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de metanol (99,8% Synth, Brasil) até pH neutro, seca por 16 h ao ar e desaglomerada em almofariz de ágata.

Em um procedimento típico de redução, $8,5 \text{ mmol}$ de ácido ascórbico foi adicionado a uma suspensão de GO ($1,5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$), sob agitação, após ajuste de pH em 6–7 pela adição de uma solução $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de hidróxido de amônio (28-30% Synth, Brasil). A mistura foi aquecida a $95 \text{ }^\circ\text{C}$ e a reação mantida por 1 h seguido de resfriamento¹⁰. A suspensão obtida foi centrifugada a 2000 rpm por 30 min e o sobrenadante descartado. O precipitado foi disperso em solução $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de ácido clorídrico (37% Synth, Brasil), seguido de tratamento ultrassônico por 10 min e centrifugação por 30 min. Procedeu-se a lavagem com o uso de água deionizada e centrifugação, este processo sendo repetido até pH neutro. Finalmente, o gel foi lavado com uma solução $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de metanol, seco a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 16 h e desaglomerado em almofariz de ágata.

As seguintes técnicas foram empregadas para caracterização dos pós após lavagem e secagem:

- Mudanças estruturais provocadas pelos processos de oxidação–esfoliação e redução foram avaliadas por difração de raios X (Rigaku, Multiflex, EUA). Utilizou-se radiação Cu-K α e a coleta dos dados foi realizada na faixa angular 2θ de 5 a 50° com passo de varredura de 1° e tempo de contagem de 1 min. Para identificação das fases, os dados obtidos foram comparados às fichas do banco de dados ICDD (*International Center for Diffraction Data*);

- Alterações químicas provocadas pela etapa de redução foram investigadas por espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (Thermo Nicolet Nexus 670 FTIR, EUA). As medidas foram realizadas em modo transmitância em uma faixa de número de onda $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ e as amostras foram preparadas pelo método de pastilhas de KBr.

- Informações adicionais sobre a estrutura do *rGO* foram obtidas com o auxílio de espectroscopia Raman (Renishaw inVia Raman Microscope, EUA). Os espectros foram registrados usando um laser de excitação com comprimento de onda igual a 532 nm na faixa de número de onda 4000–500 cm^{-1} . Lentes objetivas com abertura numérica de 0,75 e aumento de 50x foram empregadas para concentrar o feixe sobre a amostra. A potência do laser incidente foi cuidadosamente ajustada para evitar a queima do pó e, portanto, as medidas foram realizadas com 1% da potência total.

- O comportamento de decomposição dos filmes obtidos após etapa de redução foi avaliado por análise térmica, a qual foi realizada em termobalança (Setaram Labsys Instrumentation, TG-DTA, EUA) da temperatura ambiente até 1000 °C com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, sob atmosfera de ar e N₂;

- A microestrutura das amostras de grafeno quimicamente convertido (CCG) foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG, JSM 6701S, JEOL, EUA) e de transmissão (MET, JEM-2100, JEOL, EUA). Para análise, os pós foram dispersos em álcool isopropílico em banho ultrassônico, secos à temperatura ambiente sob vácuo e depositados em porta amostra metálico.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de difração de raios X do grafite em flocos (*G*), do óxido de grafeno sintetizado (*GO*) e óxido de grafeno reduzido (*rGO*) são apresentados na FIG. 1. Em relação ao grafite (FIG. 1A) e conforme comparação dos dados de difração com a ficha ICDD 25-0284, verificou-se a presença de um pico intenso em 26,3°, correspondendo ao plano atômico (002). Comparativamente ao grafite de partida, observou-se um deslocamento do plano (002) para um menor ângulo ($2\theta = 9,1^\circ$) no caso do óxido de grafeno. Esta mudança ocorreu como resultado de uma expansão da estrutura do grafite devido à funcionalização química causada pelo processo de oxidação, o qual promoveu a inserção de variados grupos funcionais contendo oxigênio às camadas lamelares e moléculas de água conseqüentemente levando ao rompimento de parte das ligações de van der Waals do tipo π - π entre as camadas gráficas^{10,11}.

Em relação ao *GO* (FIG. 1B), a análise de difração de raios X também revelou a presença de um pico alargado entre 15 e 35°, o qual não é considerado

característico do óxido de grafeno. Este pico pode estar relacionado à formação inicial de óxido de grafeno reduzido (*rGO*), que ocorreu possivelmente por influência da capacidade de redução do metanol¹² e, portanto, demonstra a influência da etapa de lavagem com a solução 1,0 mol·L⁻¹ de metanol na funcionalização do GO. Após redução do GO com ácido ascórbico, verificou-se um novo deslocamento do plano (002) para um ângulo maior ($2\theta = 24,5^\circ$) devido à remoção de parte dos grupos funcionais contendo oxigênio, o que tem sido atribuído a uma restauração parcial da estrutura lamelar do grafite^{6,11,13}. O maior alargamento do pico relativo ao plano (002) pode estar relacionado à presença de defeitos na estrutura das camadas. Em relação ao óxido de grafeno reduzido, a análise de raios X ainda revelou a presença de um pico em $42,5^\circ$, característico do *rGO*¹³.

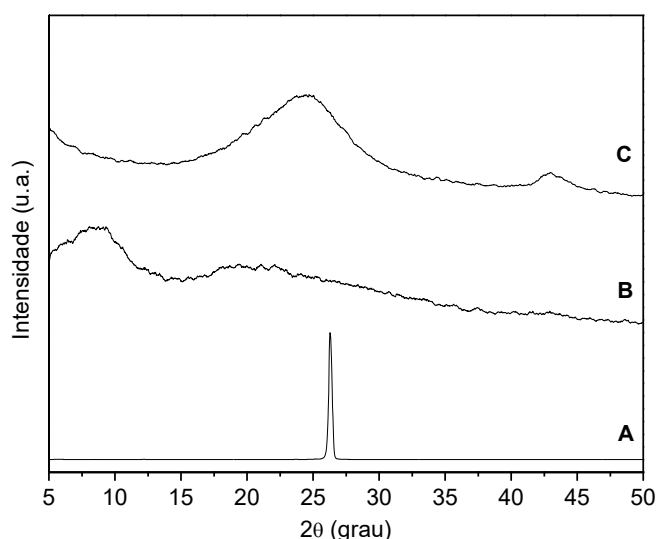


FIG. 1: Difratomogramas de raios X do grafite (A), do óxido de grafeno sintetizado (B) e óxido de grafeno reduzido (C).

A remoção de parte dos grupos funcionais contendo oxigênio durante o estágio de redução foi investigada por espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho com transformada de Fourier, como apresentado na FIG. 2. Verificou-se pelo espectro de absorção do óxido de grafeno (FIG. 2A) a presença de uma banda alargada com centro em 3423 cm^{-1} , correspondendo às vibrações de estiramento entre átomos de oxigênio e hidrogênio em moléculas de água adsorvidas. As bandas de baixa intensidade em 2966 e 2923 cm^{-1} foram atribuídas às vibrações assimétrica e simétrica, respectivamente, entre átomos de carbono e hidrogênio em grupos C–H com hibridização sp^3 . As bandas na região $2400\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ podem ser associadas às vibrações de estiramento S–H e/ou P–H.

A banda de fraca intensidade assinalada em 1716 cm^{-1} foi relacionada às vibrações O–H em grupos carboxílicos. Uma banda de média absorção centrada em 1637 cm^{-1} foi interpretada como sendo uma vibração de estiramento entre átomos de carbono e oxigênio em C=O, enquanto o pico intenso em 1384 cm^{-1} foi associado às vibrações de deformação relacionadas ao movimento de aproximação e afastamento entre átomos de hidrogênio ligados a um átomo de carbono, como em grupos metil ($-\text{CH}_3$) e/ou metileno ($-\text{CH}_2-$). A presença de bandas relativas aos grupos C–H pode ser indicativo de uma mudança na hibridização dos átomos de carbono que compõem a rede hexagonal das camadas. A banda centrada em 1025 cm^{-1} pode estar relacionada às vibrações simétricas entre átomos de carbono e oxigênio (C–O) em grupos epóxido, ao passo que a região entre 900 e 400 cm^{-1} tem sido atribuída às vibrações de deformação entre átomos de grupos =C–H em anéis aromáticos^{10,12}.

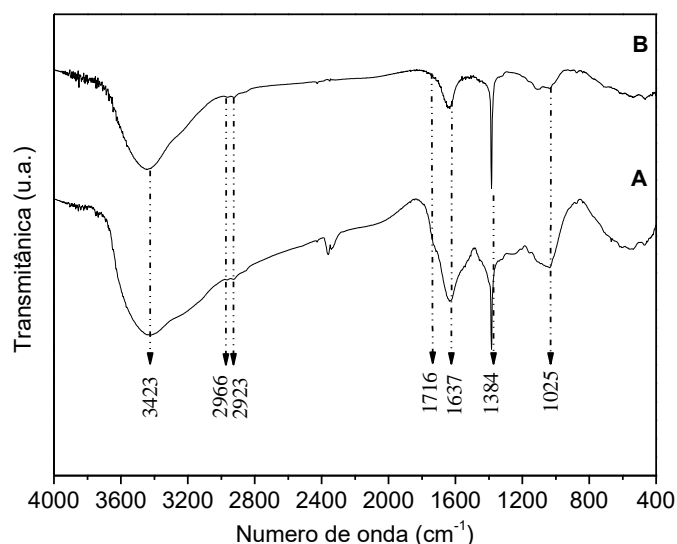


FIG. 2: Espectros no infravermelho do óxido de grafeno sintetizado (A) e óxido de grafeno reduzido (B).

Após redução do GO por 1 h a 95°C com ácido ascórbico, as intensidades das bandas de absorção referentes aos grupos funcionais contendo oxigênio, tais como O–H, C=O e C–O, diminuíram consideravelmente conforme apresentado pelo espectro do óxido de grafeno reduzido (FIG. 2B), confirmando a remoção de parte dos grupos funcionais ligados à estrutura do GO. Diversos estudos têm apontado a eficiência de redução de suspensões de óxido de grafeno por ácido ascórbico^{7,8,10} e o mecanismo proposto de reação tem envolvido a dissociação do ácido ascórbico em ânions com capacidade de promover ataques nucleofílicos aos grupos contendo

oxigênio presentes na estrutura do GO^7 . Em contrapartida, a alteração nas intensidades do pico em 1384 cm^{-1} e das bandas na região $900\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, comparativamente às respectivas intensidades no espectro do GO , sugere que o processo de redução é insuficiente para restaurar completamente a hibridização sp^2 dos átomos de carbono na rede hexagonal.

A presença destes defeitos na estrutura do material reduzido, os quais foram introduzidos durante o processo de oxidação do grafite, também foi indicada pelo espectro Raman (FIG. 3), corroborando os resultados de difração (FIG. 1) e infravermelho (FIG. 2).

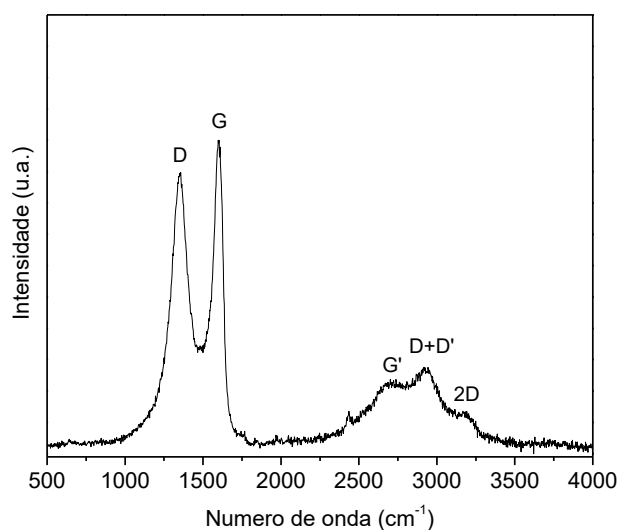


FIG. 3: Espectro Raman dos filmes de óxido de grafeno reduzido. O espectro registrado correspondeu a uma média de três medidas.

Em geral, o espectro Raman de filmes de grafeno compostos por uma monocamada de átomos de carbono é constituído por duas bandas típicas: uma centrada em torno de 1580 cm^{-1} , chamada de banda G, e outra de superior intensidade localizada na região $2500\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$, conhecida como G'. A primeira tem sido relacionada às vibrações de estiramento entre átomos de carbono, sendo comum aos materiais carbonáceos com hibridização sp^2 , e, portanto, pode ser usada na investigação de modificações na estrutura geométrica das camadas, as quais foram induzidas, por exemplo, por tensões devido à interação com outras substâncias. Em contrapartida, a segunda tem sido associada a processos de ressonância nas ligações carbono-carbono e pode ser usada, por exemplo, para diferenciar entre estruturas de grafeno contendo uma ou mais camadas^{14,15}.

Diante destas considerações, o espectro mostrado pela FIG. 3 apresentou características esperadas de grafeno. Contudo, o material reduzido não é constituído

por uma única monocamada de átomos de carbono considerando-se três aspectos observados: (1) o deslocamento da banda G para uma menor frequência, isto é, maior número de onda (em torno de 1610 cm^{-1}), (2) a relação entre intensidades das bandas G e G' ($I_{G'}/I_G$) e o (3) alargamento da banda G^{14,15}. Em particular, a banda G' apresentou formato típico de grafeno de poucas camadas¹⁴. Além disso, observou-se uma banda com centro em torno de 1357 cm^{-1} , comumente nomeada banda D. A presença desta banda tem sido associada a defeitos na estrutura do material¹⁴, conforme sugeriram os resultados de difração (FIG. 1) e infravermelho (FIG. 2). O valor médio da razão entre as intensidades das bandas D e G tem sido bastante usado na avaliação do grau de defeitos introduzidos em grafenos quimicamente convertidos (CCGs). Em comparação com estudo semelhante desenvolvido por Hu *et al.*¹⁶, o valor calculado a partir do espectro da FIG. 3 ($b/I_G = 0,91$) é indicativo de uma menor concentração de defeitos na estrutura do material reduzido mesmo considerando a condição altamente oxidante empregada durante a síntese do óxido de grafite precursor.

Os resultados de análise termogravimétrica (FIG. 4) demonstraram baixa estabilidade térmica do rGO mediante tratamento em atmosfera de ar sintético.

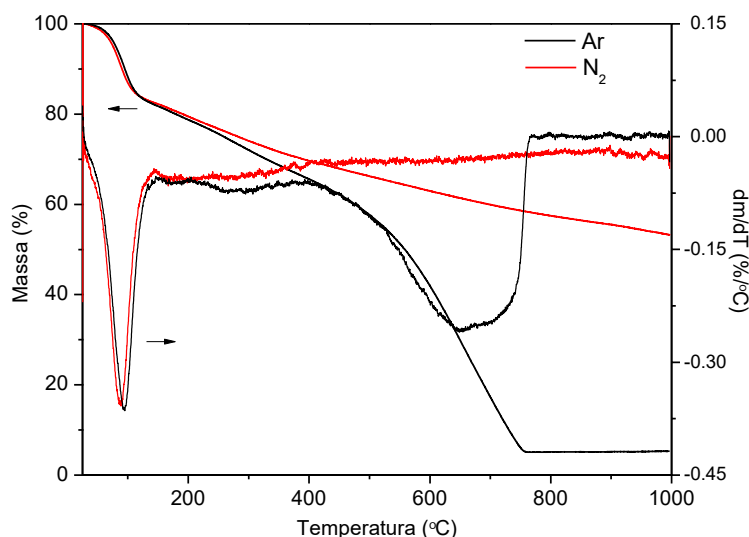


FIG. 4: Curvas de variação mássica e respectivas derivadas do pó seco de óxido de grafeno reduzido. A análise termogravimétrica foi realizada ao ar e em atmosfera de nitrogênio com taxa de aquecimento de $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Verificou-se uma perda de massa significativa ($\sim 15\%$) com uma rápida taxa de decomposição em torno de 90 °C (FIG. 4), que tem sido atribuída à evaporação de moléculas de água fisicamente adsorvidas às superfícies das camadas lamelares. A perda de massa mais lenta na região entre 100 e 400 °C pode ser atribuída à

decomposição de grupos oxigenados fracamente ligados e envolve, por exemplo, processos de descarboxilação, enquanto a variação mássica em temperaturas superiores a 400 °C está relacionada tanto à decomposição de grupos oxigenados mais estáveis, como epóxidos, quanto à degradação da estrutura carbonácea dos filmes^{10,17}. Por outro lado, a estabilidade térmica do *rGO* aumentou durante tratamento em atmosfera de nitrogênio, indicativo da menor espontaneidade da reação de combustão. É possível que um processo de dopagem dos filmes com átomos de nitrogênio tenha ocorrido durante o tratamento térmico, minimizando a concentração de defeitos facilmente oxidáveis¹⁸.

Imagens representativas dos grafenos quimicamente convertidos (*CCGs*) são apresentadas na FIG. 5.

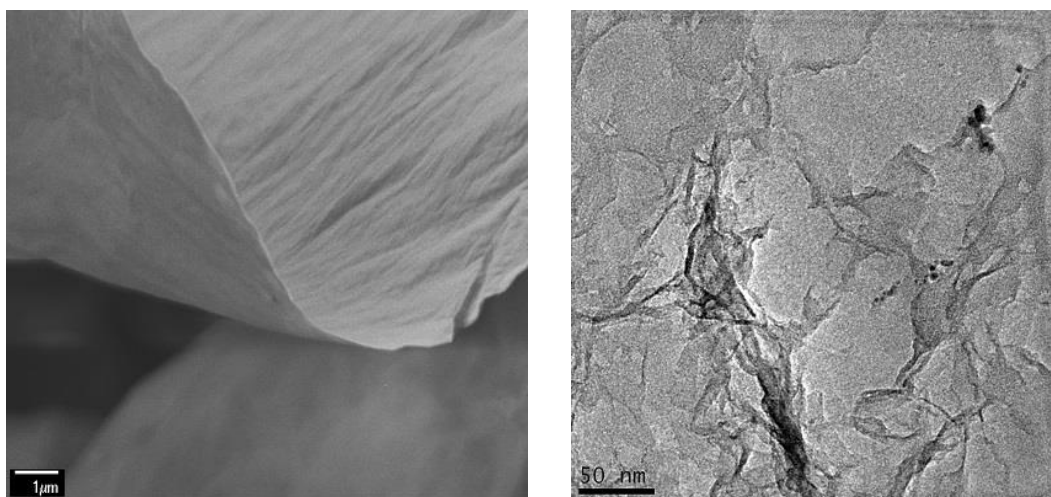


FIG. 5: Imagens das amostras de grafeno quimicamente convertido (*CCG*) sintetizadas a partir dos processos de oxidação–esfoliação do grafite e redução química do óxido de grafeno: à esquerda, micrografia obtida por MEV-FEG de GO e, à direita, micrografia obtida por MET de *rGO*.

Conforme a FIG. 5, o GO apresentou aspecto de um filme flexível e amassado. O *rGO* também apresentou características similares, porém constituiu-se de um filme bastante fragmentado. É possível que o uso de tratamento ultrassônico e centrifugação nas etapas de lavagem tenham resultado nesta característica. Ademais, a transparência do material reduzido é consequência de uma boa esfoliação, a qual pode ter resultado na formação de filmes com poucas camadas de átomos de carbono¹⁰.

CONCLUSÕES

A rota de redução química do óxido de grafeno com ácido ascórbico mostrou-se efetiva para preparação de filmes finos de óxido de grafeno reduzido. Como evidenciado, a remoção de grupos contendo oxigênio ocorreu de forma incompleta, indicativo da necessidade de aumento do tempo de reação para obtenção de filmes com menor quantidade de grupamentos orgânicos ligados. Ademais, foi possível produzir filmes com uma estrutura com menor concentração de defeitos mesmo considerando a condição altamente oxidante empregada durante a síntese dos precursores.

AGRADECIMENTOS

Os autores são gratos ao CNPq pelas bolsas concedidas e aos integrantes dos Laboratórios de Difração de Raios X do CCTM/IPEN, de Reologia do CCTM/IPEN, de Espectroscopia Vibracional do IQ/USP-SP, de Análises Térmicas do CCCH/IPEN e de Microscopia e Microanálise do CCTM/IPEN pelo apoio técnico.

REFERÊNCIAS

1. SHARMA, S.; POLLET, B. G. Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts – A review. **J. Power Sources**, v. 208, p. 96–119, 2012.
2. ANTOLINI, E. Graphene as a new carbon support for low-temperature fuel cell catalysts. **Appl. Catal., B**, v. 123–124, p. 52–68, 2012.
3. Jr., K. E. W.; SHEEHAN, P. E. Graphene synthesis. **Diam. Relat. Mater.**, v. 46, p. 25–34, 2014.
4. MARTÍN, A.; ESCARPA, A. Graphene: The cutting–edge interaction between chemistry and electrochemistry. **Trend Anal. Chem.**, v. 56, p. 13–26, 2014.
5. HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 80, p. 1339, 1958.
6. 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, p. 806–814, 2010.
7. CHUA, C. K.; PUMERA, M. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. **Chem. Soc. Rev.**, v. 43, p. 291–312, 2014.
8. 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.
9. BOWMAN, M. I. The reaction between potassium permanganate and hydrogen peroxide. **J. Chem. Educ.**, v. 26, p. 103–104, 1949.
10. ABDOLHOSSEINZADEH, S.; ASGHARZADEH, H.; KIM, H. S. Kim. Fast and fully-scalable synthesis of reduced graphene oxide. **Nature**, v. 5, p. 1–7, 2015.
11. MOON, I. K.; LEE, J.; RUOFF, R. S.; LEE, H. Reduced graphene oxide by chemical graphitization. **Nat. Commun.**, v. 1, p. 1–6, 2010.

12. PENDOLINO, F.; CAPURSO, G.; MADDALENA, A.; RUSSO, S.L. The structural change of graphene oxide in a methanol dispersion. **RSC Adv.**, v. 4, p. 32914–32917, 2014.
13. STOBINSKI, L.; LESIAK, B.; MALOLEPSZY, A.; MAZURKIEWICZ, M.; MIERZWA, B.; ZEMEK, J.; JIRICEK, P.; BIELOSHAPKA, I. Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by XRD, TEM and electron spectroscopy methods. **J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.**, v. 195, p. 145–154, 2014.
14. DRESSELHAUS, M. S.; JORIO, A.; HOFMANN, M.; DRESSELHAUS, G.; SAITO, R. Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy. **Nano Lett.**, v. 10, p. 751–758, 2010.
15. DRESSELHAUS, M. S.; JORIO, A.; SAITO, R. Characterizing graphite, graphene, and carbon nanotubes by Raman spectroscopy. **Annu. Rev. Condens. Matter Phys.**, v. 1, p. 89–108, 2010.
16. HU, Y.; SONG, S.; LOPEZ-VALDIVIESO, A. Effects of oxidation on the defect of reduced graphene oxides in graphene preparation. **J. Colloid Interf. Sci.**, v. 450, p. 68–73, 2015.
17. HANIFAH, M. F. R.; JAAFAR, J.; AZIZ, M.; ISMAIL, A. F.; OTHMAN, M. H. D.; RAHMAN, M. A. Effects of reduction time on the structural, electrical and thermal properties of synthesized reduced graphene oxide nanosheets. **Bull. Mater. Sci.**, v. 38, p. 1569–1576, 2015.
18. SANDOVAL, S.; KUMAR, N.; SUNDARESAN, A.; RAO, C. N. R.; FUERTES, A.; TOBIAS, G. Enhanced thermal oxidation stability of reduced graphene oxide by nitrogen doping. **Chem. Eur. J.**, v. 20, p. 11999–12003, 2014.

PREPARATION OF REDUCED GRAPHENE OXIDE THIN FILMS BY AN ECO-FRIENDLY CHEMICAL SYNTHESIS ROUTE

ABSTRACT

Reduced graphene oxide has been considered as a new carbon support for low-temperature fuel cell electrocatalysts due to its high surface area and conductivity. Nevertheless, catalytic performance has been affected by the conditions of support preparation. In this study, the production of reduced graphene oxide films was investigated by means of an eco-friendly chemical synthesis route. Obtained films were produced from liquid-phase chemical processes with ascorbic acid as a reducing agent. After washing and drying, powders were characterized by X-ray diffraction, infrared and Raman spectroscopy, thermal analyses and electron microscopy. Results have pointed to the formation of thin films with a minor concentration of structural defects.

Key-words: graphene oxide, synthesis, improved Hummers' method, reduced graphene oxide, ascorbic acid