

Influência do tratamento térmico na redução do óxido de grafeno

Filho, J.C.S.; Soares, E.P.; Venancio, E. C.; Silva, S.C.; Takiishi, T

1 Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, Brasil.

2 Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas, Universidade Federal do ABC, Santo André, Brasil.

* e-mail: jorgecsilvaf@gmail.com / jorge.silva@ipen.br

Resumo

A redução térmica de óxido de grafeno (GO) para o óxido de grafeno reduzido (rGO) é um passo importante no processamento para fabricar muitos materiais e dispositivos à base de grafeno. Neste trabalho, o GO foi sintetizado a partir do método de Hummers modificado, e as amostras foram tratadas termicamente à temperatura de 200°C, com uma rampa de aquecimento de 10°/min, e pressão de 10 kPa, durante o tempo de 15 e 30 minutos. A caracterização de GO pelo DRX exibiu apenas um pico em 10°, do conjunto de planos GO (002), e a TGA demonstrou que o GO possui 10% de moléculas de água, voláteis e 26,77% de grupos com oxigênio. As amostras de rGO indicaram a perda de massa em 100 e 200°C na TGA e uma menor intensidade na absorção em 3489 cm⁻¹ na FTIR.

Abstract

Thermal reduction of graphene oxide (GO) to reduced graphene oxide (rGO) is an important step in processing to manufacture many graphene based materials and devices. In this work, the GO was synthesized from the modified Hummer method, and samples were thermally treated at 473 K at heating rate of 10°/min and 10 kPa, during 15 and 30 minutes. The characterization of GO by XRD exhibited only a 10° peak of the set of GO (002) planes, and the TGA shows that GO has 10% of water molecules, volatile and 26.77% of groups with oxygen. The rGO samples indicated mass loss at 100 and 200°C in TGA and a lower intensity of absorption at 3489 cm⁻¹ in FTIR.

Keywords (Palavras chaves): óxido de grafeno reduzido, óxido de grafeno, tratamento térmico.

1. Introdução

Os nanocompósitos funcionais os quais são constituídos com grafeno, são de grande interesse para o campo científico [1]. A possibilidade de reduzir efetivamente óxido de grafeno (GO), mantendo ao mesmo tempo propriedades eletrônicas, é uma questão desafiadora para a ciência na qual necessita o entendimento para se utilizar toda a versatilidade do grafeno para a produção de nanocompósitos em eletrônica e optoeletrônica [2]. Este sucesso em aplicações comerciais dos nanomateriais está relacionado com a eficácia em sinterizar, caracterizar e

produzir materiais de elevada performance e qualidade em escala industrial [3].

É de conhecimento de que o grafeno apresenta excelentes propriedades eletrônicas, mecânicas e térmicas [4] e um dos métodos para a obtenção do grafeno é pela redução do óxido do grafeno (GO) [5] o qual pode ser realizado por reagentes químicos, radiação ionizante ou tratamento térmico. A reação de redução do GO para óxido de grafeno reduzido (rGO) é incompleta, e a partir disto, leva-se a formação do rGO, o qual possui a vantagem de conter grupos com oxigênio, ou seja, epóxi, hidroxilas e carboxilas os quais fornecem hidrofiliabilidade do material, com isto, favorecem a dispersão em solventes polares, e a

possibilidade de funcionalizá-los com diferentes e diversos materiais [6]. Neste trabalho foi realizada a síntese do GO através do método de Hummers modificado, e o tratamento térmico para redução GO em rGO foi realizado em atmosfera inerte, temperatura de 200°C, pressão de 10 kPa, variando o tempo de tratamento. As amostras foram caracterizadas através das Análises Termogravimétricas (TGA), por Difração de raios-X (DRX), Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG).

2. Metodologia

2.1 Preparação do GO

O óxido de grafeno foi sintetizado a partir do pó do grafite (Merck Millipore com 99,99% de pureza) utilizando o método de Hummers modificado [8]. O grafite foi adicionado em um balão contendo H_2SO_4 e $NaNO_3$. A mistura foi mantida sob agitação e, em seguida, adicionado, 18 g $KMnO_4$. Logo após, adiciona-se água destilada e a mistura é aquecida, sob agitação. Ao final da reação são adicionados 100 ml de água deionizada e H_2O_2 .

Posteriormente são realizadas: a lavagem, centrifugação, esfoliação e secagem da amostra.

2.2 Preparação para o tratamento térmico de GO

Foram separadas 2 amostras de óxido de grafeno em pó para o experimento na seguinte sequência: $rGO_1 = 0,055$ g e $rGO_2 = 0,050$ g., onde foi realizado o tratamento térmico com a temperatura de 200°C, rampa de aquecimento de 10°/min, pressão de 10 kPa, respectivamente, e os tempos de 15 e 30 minutos para as amostras rGO_1 e rGO_2 .

3 Métodos de caracterização

As Análises termogravimétricas (TGA), utilizou-se 3 mg de cada amostra (GO, rGO_1 e rGO_2), e os materiais foram submetidos ao aquecimento a uma taxa de 20°C/min até atingir 800°C.

4. Resultados e discussões

4.1 Síntese de GO

Análise Termogravimétrica (TGA) foi utilizada para medir a quantidade de perda de massa e porcentagem de perda de massa da amostra de GO, na Figura 1.

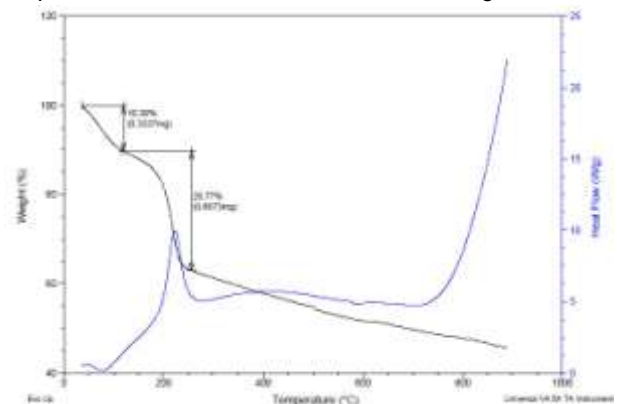


Figura 1: Análise de TGA do GO

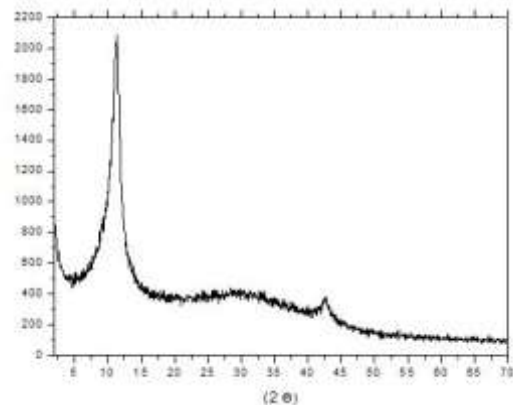


Figura 2: Difratograma de raios-X de GO

O difratograma de raios-X da amostra de GO (Figura 2) exhibe apenas um pico em aproximadamente 10° correspondente ao conjunto de planos GO (002) [8]. Este perfil de gráfico é esperado segundo a literatura [8,9], pois o GO nesta síntese contém 10,33% de moléculas de água e voláteis e 26,77% de grupos com oxigênio, estas características demonstram que a síntese de do GO foi realizada com sucesso quando comparada com a literatura [9].

4.2 Tratamento térmico rGO

As Figuras 3 apresentam os resultados das análises termogravimétricas das amostras rGO_1 e rGO_2 , comparando-as com amostra de GO.

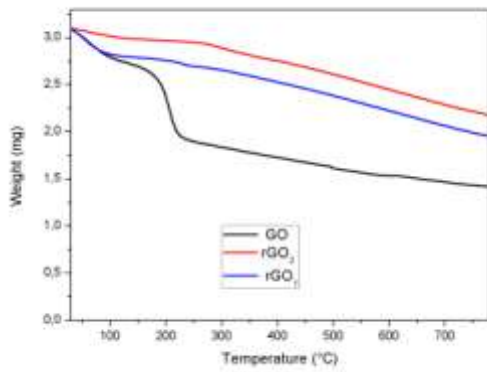


Figura 3: TGA das amostras: GO, rGO₁ e rGO₂

As análises termogravimétricas das Figura 1 e Figura 3, demonstram que o GO é termicamente instável, e a partir do tratamento térmico, começa a perder massa à 100°C devido à evaporação de voláteis e moléculas de água adsorvida nas camadas da folha GO [10]. A maior perda de massa ocorre a 200° devido à remoção de grupos funcionais contendo oxigênio tais como: -OH, Epóxi e COOH, ou seja, a perda de massa maior pode ser observado, juntamente com um sinal exotérmico da taxa de perda de massa (dw/dt , a Figura 1) a cerca de 200°C, obtendo-se o CO, o CO₂ e vapor de água como subprodutos do processo de redução [11]. Com estes resultados, observamos que o tempo de tratamento térmico, ou seja, o tempo que amostra ficará exposta ao tratamento, influenciará significativamente nas propriedades do material, em vista que a quantidade de massa de água, voláteis e grupos com oxigênio, mudará dependendo do tratamento térmico, isto é observado pela mudança no perfil do gráfico da Figura 3, e também é confirmado na Espectroscopia do Infravermelho.

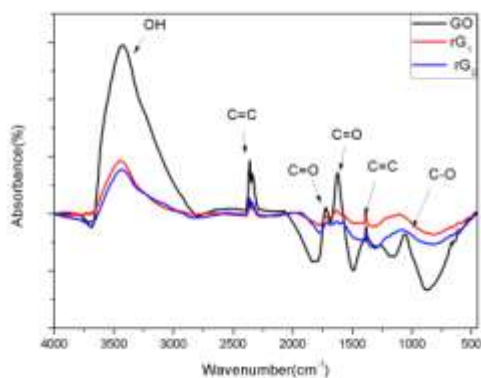
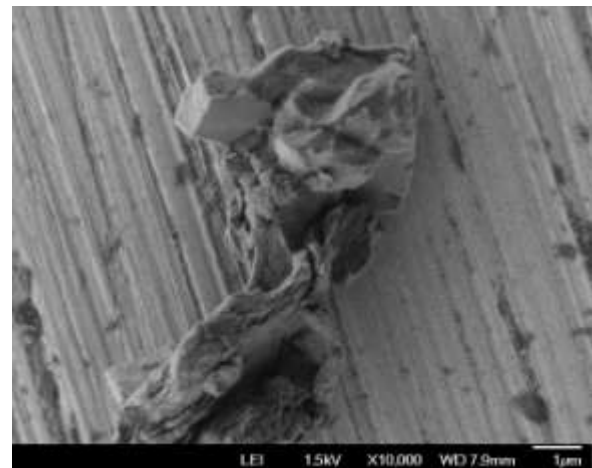


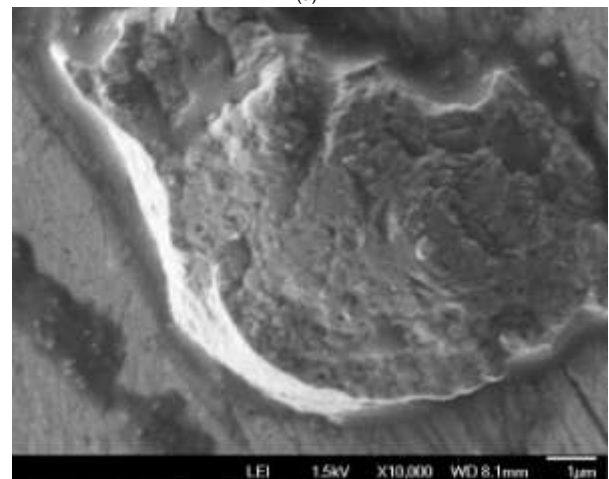
Figura 4: FTIR das amostras : GO, rGO₁ e rGO₂

Pela análise de FTIR (Figura 4), o GO demonstra os picos de absorção em: 3.681-3.489 cm^{-1} - OH (hidroxila), 1.797 cm^{-1} - C=O (carbonila), 1.652 cm^{-1} - C=C (anel aromático), 1.300 cm^{-1} C-O (álcool), 1.130 cm^{-1} (epóxi) [12]. Após o tratamento térmico a intensidade da absorção a 3489 cm^{-1} (hidroxila) diminui para as amostras de rGO, ou seja, a intensidade relacionada a este pico característico da hidroxila reduz, comprovando a redução térmica do GO [13].

As Figuras 5(a) e 5(b) apresentam as micrografias obtidas utilizando Microscopia eletrônica de varredura (ampliação de 10000 vezes), tanto em relação ao GO e rGO₁. O tamanho dos grãos de ambos é semelhante, embora a superfície do óxido de grafeno reduzido contenha menores imperfeições [14].



(a)



(b)

Figura 5: MEV-FEG (a) GO e (b) rGO

A micrografia do filme fino GO tem uma estrutura esponjosa, esta é uma indicação de que a grafite foi esfoliada durante o processo de oxidação. Isto é devido

ao oxigênio e aos grupos de funcionais anexados ao óxido de grafite para formar GO [15].

5 Conclusões

A síntese de GO através do método de Hummer modificado foi confirmada através dos métodos de caracterizações (TGA, DRX e FTIR) e a redução térmica das amostras de GO em ambientes inertes sob aquecimento pode ocorrer em modo contínuo e controlado. Os resultados de TGA e FTIR, demonstram o processo de redução térmica do GO em rGO foi satisfatório, pois diminuiu-se os grupos funcionais contendo oxigênio no espectro FTIR de rGO e também confirmou a redução de GO para rGO.

6. Agradecimentos

Ao CNPQ (Processo Universal 800837/2014-2), o Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM), o Centro de Combustível Nuclear (CCN), a Mariana Araujo do laboratório de vidros e o IPEN-CNEN/SP para o suporte financeiro e a infra-estrutura disponibilizada para a realização deste projeto .

7. Referências

[1] OLOWOJOBA, GB. ESLAVA, S. GUITIERREZ, ES. KINLOCH, AJ. MATTEVI, C. ROCHA, VG. TAULOR, AC. In situ thermally reduced graphene oxide/epoxy composites/ thermal and mechanical properties. Springer, v.6, p.1015-1022, 2016.

[2] LARCIPRETE, R. FABRIS, S. SUN, T. LACOVIG, P. BARALDI, A. LIZZIT, S. Dual Path Mechanism in the Thermal Reduction of Graphene Oxide. J. Am. Chem. Soc., v.133, p. 17315-17321, 2011.

[3] MARASCHIN, TG. Preparação de óxido de Grafeno e Óxido de Grafeno Reduzido e dispersão em matriz polimérica Biodegradável. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2016.

[4] ZHANG, Y. MA, HL. ZHANG, Q. PENG, J. LI, J. ZHAI, M. YU, ZZ. Facile synthesis of well-dispersed graphene by y-ray induced reduction of graphene oxide. Journal of Materials Chemistry, v.22, p.13064-13069, 2012.

[5]. SERESHT, RJ. JAHANSCHAH, M. RASHIDI, AM. GHORESYSYHI, AA. Synthesis and Characterization of Thermally-Reduced Graphene. Iranica J. Energy & Environ. v.4, p.53-59, 2013.

[6]. YIN, K. LI, H. XIA, Y. BI., H. SUN, J. LIU, Z. SUN, L. Thermodynamic and Kinetic Analysis of Low-temperature Thermal Reduction of Graphene Oxide. Nano-Micro Lett. v.3, p.51-55, 2011.

[8]. NAMVARI, M. BISWAS, CS. GALLUZZI, M. WANG, Q. DU, B. STADLER, FJ. Reduced graphene oxide composites with soluble copolymers having tailored lower critical solution temperatures and unique tube-like structure. Sci.Rep. v.7, p.44508, 2017.

[9]. HU, C. YU, T. LI, Y. Novel DOPO-Modified Graphene: Synthesis and Characterization. Journal of Nanoscience and Nanotechnology. v17, p.4894-4900, 2017.

[11]. GANGULY, A. SHARMA, S. PAPAKONSTANTINO, P. HAMILTON, J. Probing the Thermal Deoxygenation of Graphene Oxide using High-Resolution In Situ X-ray-Based Spectroscopies. J.Phys. Chem. C. v.115(34), p.17009-17019, 2011.

[12]. FIM, FC. Síntese e propriedades de nanocompósitos de polietileno/nanolâminas de grafeno obtidos através de Polimerização In Situ. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

[13]. OSSONON, BD. BÉLANGER, D. Synthesis and characterization of sulfophenyl-functionaized reduced graphene oxide sheets. RSC ADV. v.7, p.27224, 2017.

[15]. DREWNIK, S. MUZYKA, R. STOLARCZYK, A. PUSTELNY, T. MORANSKA, MK. SETKIEWICZ, M. Studies of Reduced Graphene Oxide and Graphite Oxide in the Aspect of Their Possible Application in Gas Sensors. Sensors. v.16, p.103, 2016.

[16] LIU, F. CAO, Y. Yi, M. XIE, L. HUANG, W. TANG, N. ZHONG, W. DU, Y. Thermostability, Photoluminescence, and Electrical Properties of Reduced Graphene Oxide-Carbon Nanotube Hybrid Materials. Crystals. v. 3, p.28-37, 2013.