

**Universidade Federal do ABC**

Davila Karine de Almeida

**Estudo da redução térmica em óxidos de grafite**

**Santo André**

**2015**

Davila Karine de Almeida

**Estudo da redução térmica em óxidos de grafite**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação

apresentado para obtenção do título de

Bacharel em Química.

Universidade Federal do ABC.

Orientadora: Profa. Dra. Ana Melva Champi Farfan.

**Santo André**

**2015**

Davila Karine de Almeida

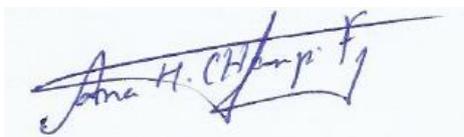
## Estudo da redução térmica em óxido de grafite

Resultados de pesquisa apresentados como requisito para a conclusão da disciplina: Trabalho de Conclusão de Curso do Bacharelado em Química na Universidade Federal do ABC.

*Davila K. Almeida*

---

Davila Karine de Almeida



*Ana H. Champi Farfan*

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Melva Champi Farfan

CCNH – UFABC

## Introdução

O grafite é uma forma alotrópica do carbono com hibridização  $sp^2$ , onde cada átomo está ligado a outros três por meio de uma estrutura hexagonal que se assemelha a uma colmeia de abelhas. Uma característica dos elétrons em ligações  $\pi$  é a capacidade de interação com outros elétrons  $\pi$ , no caso do grafite são estas interações que fazem com que os carbonos deste material se arranjam em hexágonos formando clusters [1]. Os clusters do grafite se organizam em nano cristais e o tamanho destes pode ser alterado por meio de processos químicos como a oxidação e a redução.

O óxido de grafite (GO) pode ser obtido através de diversas técnicas, dentre elas a de Hummers-Offeman, ou variações desta. Nesta metodologia, o grafite sofre reação com permanganato de potássio e ácido sulfúrico concentrado, com a finalidade de adicionar grupos oxigenados a sua estrutura [2, 3].

Neste processo de oxidação outros grupos que não são de interesse, como epóxidos, hidroxilas e carboxilas que acabam sendo adicionados ao grafite [2]. Para eliminar estes grupos pode-se realizar uma redução por meio químico ou térmico do GO, obtendo-se assim o óxido de grafite reduzido (RGO). Neste trabalho serão estudadas reduções térmicas a diferentes temperaturas e será utilizada a técnica da espectroscopia Raman para determinação do tamanho dos nano cristais de grafite resultantes.

No estudo de materiais carbonosos a espectroscopia Raman é uma técnica muito utilizada para os estudos por ser não destrutiva, além de permitir a caracterização estrutural de substâncias [4, 5]. Este tipo de espectroscopia mensura os modos de vibração dos fônons do material após a excitação com fótons de luz na região do visível.

O efeito Raman é ocasionado pelos acoplamentos Stokes – anti-Stokes, onde o equipamento pode mensurar as vibrações causadas pelos espalhamentos inelásticos dos fótons incidentes. A diferença de energia entre os fótons incidentes e os dissipados corresponde à energia dos modos de vibração dos fônons em uma determinada localização da amostra [5].

Assim, analisando os espectros Raman de materiais carbonosos é possível observar que em torno de  $1580\text{ cm}^{-1}$  ocorre a chamada banda G, já perto de  $1300\text{ cm}^{-1}$  ocorre a banda D relacionada com os defeitos do material [6,4].

A banda G é causada pelo estiramento da ligação carbono-carbono, nos átomos com hibridização  $sp^2$ , fazendo com que materiais como o diamante formado apenas por carbonos  $sp^3$  não possuam esta banda [7]. O processo de oxidação promove a adição de grupos oxigenados ao grafite, causando um deslocamento para a direita da banda G que passa de  $1580\text{ cm}^{-1}$  para  $1600\text{ cm}^{-1}$  [6,4].

A banda D origina-se do modo de vibração de “breathing” do anel aromático e só é ativada com a existência de defeitos no material [6]. A densidade de defeitos em grafites pode ser definida como a razão entre as intensidades das bandas D e G,  $I(D)/I(G)$  [6, 7]. Seu valor tende a aumentar conforme aumenta o grau de desordem do material.

Diversos trabalhos experimentais verificaram que o valor da densidade de defeitos da amostra  $I(D)/I(G)$  é proporcional ao comprimento de onda dos fótons utilizados para realização de medidas e inversamente proporcional ao comprimento dos nano cristais  $L_a$  que compõem a amostra.

Os carbonos com hibridização  $sp^2$  possuem um par de elétrons  $\pi$  desemparelhados, e estes podem interagir com outros elétrons de ligações  $\pi$  formando conjugados. Em materiais carbonosos isto pode formar de nano cristais em formato de anéis aromáticos em “clusters”, onde  $La$  é a extensão deste nano cristal.

Tuinstra e Koenig foram os pioneiros a propor uma equação que relacionasse as variáveis  $I(D)/I(G)$  e o comprimento de onda utilizado pelo espectroscópio Raman para obtenção do valor de  $La$  [8, 9, 10].

$$\frac{I(D)}{I(G)} = \frac{C(\lambda)}{La} \quad (1)$$

**Equação 1:** Equação de Tuinstra-Koenig,  $La$  em função das intensidades das bandas D e G e a constante  $C(\lambda)$  depende do comprimento de onda utilizado pra excitação.

Com a desoxigenação causada pela redução térmica, pode ser observada a restauração da rede de ligações  $sp^2$  do grafite oriundas da transição das ligações  $sp^3$  para  $sp^2$  [8, 11]. Desta forma, espera-se que com os dados de deslocamento da posição da banda G (POS(G)) e pelo grau de clusterização da amostra obtido pela equação de Tuintra-Koenig, seja possível compreender a influência da temperatura nas reduções térmicas.

Existem muitas aplicações tecnológicas para o GO e o RGO como a obtenção de grafeno, filtração de impurezas, fotocatalise entre outras, porém todas elas são dependentes de bons métodos de obtenção e da confiabilidade do GO e RGO produzidos. A proposta deste trabalho de caracterização de óxido de grafite e óxido de grafite reduzido é justamente compreender como estes processos de oxidação alteram a

estrutura cristalina do grafite mediante as técnicas citadas.

Particularmente a obtenção de grafeno, o qual consiste na obtenção de apenas uma única folha de grafite com espessura de aproximadamente 4Å, sendo um material completamente 2D (bidimensional) e que pode ser obtido por diversas técnicas como a de micro esfoliação mecânica [12]. Neste tipo de material, o par de elétrons  $\pi$  disponível nos carbonos de hibridização  $sp^2$  é responsável por algumas de suas propriedades como condução térmica e de eletricidade.

Este trabalho faz parte de um projeto binacional CNPq processo 490571/2013-1, no qual a orientadora (Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Melva Champi Farfan) é a coordenadora do projeto. Este já está em andamento em colaboração com o grupo da química da Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Quintana e o seu orientando Antony Bazan da Universidade Nacional de Ingenieria, Lima – Peru, quem fez um estágio em nosso laboratório e com o qual foram feitas as variações da técnica de Hummer-Offerman.

## **Objetivos**

Explorar uma variação da técnica de Hummers-Offerman para a obtenção de óxidos de grafite e posteriormente realizar reduções térmicas a diferentes temperaturas. Utilizar a espectroscopia Raman para quantificar o efeito da temperatura na estrutura dos óxidos de grafite reduzidos através da mensuração das intensidades das bandas D e G do material. Determinar o valor de  $I(D)/I(G)$  e o tamanho dos nano cristais de grafite de cada uma das amostras.

## **Metodologia**

A metodologia foi dividida em três partes, a saber: síntese do óxido de grafite a

partir dos flocos de óxido de grafite (GO); redução térmica do óxido de grafite para obtenção do óxido de grafite reduzido (RGO) e caracterização com auxílio da espectroscopia Raman.

## 1. Síntese do óxido de grafite

Neste trabalho foram utilizados flocos de grafite em pó 99%, Graflake 9950 da empresa Nacional Grafite Ltda. para obtenção do óxido de grafite.

Para síntese do óxido de grafite nós utilizamos uma variação do método de Hummers-Offeman, adequada aos reagentes disponíveis no Laboratório didático 605 bloco B, local onde foram feitos também os procedimentos a seguir. Foi usado a menor quantidade possível de reagentes e processos adicionais descritos na técnica Hummers-Offeman, para não incorporar outros elementos além do oxigênio na fase final do processo. Na técnica original é utilizada uma mistura de permanganato de potássio, ácido sulfúrico e nitrato de sódio para obtenção do óxido de grafite. Para etapa de lavagem são utilizados 14 litros de água quente com peróxido de hidrogênio 3% para cada 100g de grafite. A amostra seria então diluída em 32 litros de água que continha aproximadamente 0,5% de óxido de grafite [3].

Em nossa variação da metodologia a amostra passará por uma etapa de lavagem com hidróxido de sódio, ácido clorídrico e etanol antes da etapa de secagem reduzindo a quantidade de água a ser utilizada.

### **Procedimentos que foram utilizados para obtenção de óxidos de grafite:**

#### **1.1 Síntese do óxido de grafite sem lavar utilizando uma solução ácida.**

Foram pesados 1g de flocos de grafite e 0,5g de nitrito de sódio em um béquer. Após isto foram adicionados 23ml de ácido sulfúrico. A solução foi deixada em constante agitação com auxílio de um agitador magnético por 5 minutos em temperatura ambiente. A solução foi resfriada até a temperatura de 5°C, ainda sob agitação.

Foram adicionados 3g de permanganato de potássio, tomando-se cuidado para que a temperatura do béquer não ultrapassasse 20°C. Este procedimento foi feito com a solução ainda no gelo e em constante agitação.

O béquer foi então transferido do gelo para uma chapa térmica a 40°C onde este foi deixado por 30 minutos. Aumentou-se o nível da agitação térmica e adicionou-se devagar 46ml de água deionizada, tomando sempre o cuidado de não deixar a temperatura ultrapassar 50°C. Após este processo aumentou-se a temperatura da chapa térmica até que a amostra atingisse 98°C e a deixou-se aquecendo por 15 minutos. Então a amostra foi deixada em agitação, com auxílio do agitador magnético por 30 minutos.

## **1.2 Lavagem**

Nesta etapa a modificação da técnica de Hummers-Offerman reduzirá consideravelmente a necessidade de água de 46 litros para apenas 20 ml, isto por que serão inseridas etapas de lavagem com 100 ml de ácido clorídrico, hidróxido de sódio e etanol.

A solução obtida na parte 1 foi dividida em 4 tubos falcon e centrifugada por 15 minutos a 7000 rpm. Após isto retirou-se o sobrenadante, tomando-se cuidado para não eliminar o precipitado, o sobrenadante foi transferido para um béquer onde foram

adicionados 5ml de água deionizada. A mistura foi aliqotada em quatro tubos que foram novamente centrifugados a 7000 rpm, e então foi feita a medida do pH, verificou-se que estava ácido.

Repetiu-se duas vezes o procedimento de lavagem descrito logo acima, contudo utilizando 100ml de HCl 30% para cada lavagem, ao invés de água deionizada.

Repetiu-se duas vezes o procedimento de lavagem como descrito anteriormente, contudo utilizando 100ml de etanol absoluto para cada lavagem, ao invés de água deionizada.

Com o auxílio de um filtro de papel e de uma bomba de vácuo, amostra foi filtrada e seca. Guardou-se este material em um local seco, a temperatura ambiente e fora do alcance da luz. Foram adicionados 30 ml de NaOH (Solução com pH 12) para cada 10 mg de GO, após isto a amostra foi posta no ultrassom por 1 hora e posteriormente a amostra foi posta em tubos falcon e centrifugada por 5 minutos a 1200 rpm.

## **2 Redução térmica**

As amostras obtidas na seção 1.2 foram secas em estufa a 200°C por 30 minutos até a obtenção um pó de cor marrom escuro ou negro.

Após isto foram levados alguns flocos de óxido de grafite em cadinhos de porcelana à mufla marca Jung, modelo LF00613, localizada no laboratório didático 601 da UFABC por 1 hora para serem reduzidos nas temperaturas de 200, 250, 300, 350, 400, 500, 550, 600 e 1000°C. Após esta etapa as amostras foram caracterizadas utilizando a espectroscopia Raman na Central multiusuário da Universidade Federal do

ABC.

### **3 Caracterização das amostras de óxido de grafite**

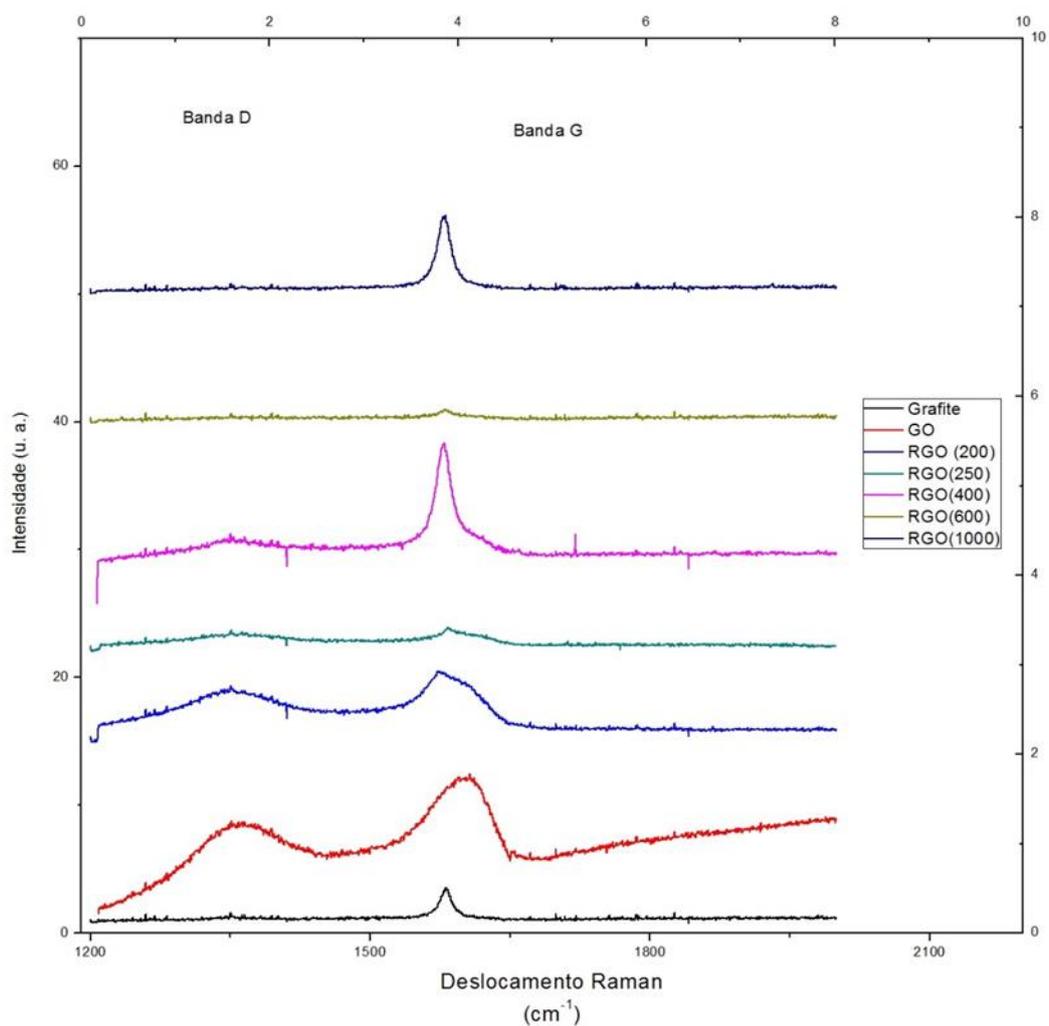
A caracterização das amostras foi feita com auxílio da espectroscopia Raman, analisando-se as intensidades das bandas das bandas D e G com auxílio do software Origin Pro 8. Para a determinação da eficiência das reduções foi utilizado o coeficiente da divisão das intensidades das bandas D e G  $I(D)/I(G)$  que possui seu valor dependente da densidade de defeitos do material [8]. Ou seja, quanto menor este valor, menor é quantidade de impurezas no material e mais eficaz foi a redução térmica.

Os espectros foram obtidos a temperatura ambiente utilizando-se o comprimento de onda de 532 nm no espectrofotômetro Raman da marca Horiba Jobin-Yvon, modelo T64000 localizado na central multiusuário da UFABC. Foram feitos cinco espectros de diferentes regiões de cada amostra.

### **Resultados e Discussão**

As amostras de óxido de grafite foram levadas para redução térmica na mufla a diferentes temperaturas por uma hora a fim de estudar o efeito da redução térmica no grau de desordem do grafite. Após isto as amostras foram levadas ao espectrofotômetro Raman na central multiusuário (CEM) da UFABC. Foi utilizado comprimento de onda de 532 nm a temperatura ambiente para realização das medidas. Foram feitos 5 espectros de diferentes regiões de cada amostra. Posteriormente as respectivas médias destes valores foram utilizadas para a obtenção dos espectros, sendo que alguns deles são exibidos na figura 1 e os dados das médias das intensidades das bandas D e G de

todas as amostras são exibidos na tabela 1.



**Figura 1:** Espectro Raman de algumas das amostras de grafite.

**Tabela 1:** Valores obtidos para o Raman Shift das bandas D (I(D)), G (I(G)) e para o quociente entre as bandas D e G (I(D)/I(G)).

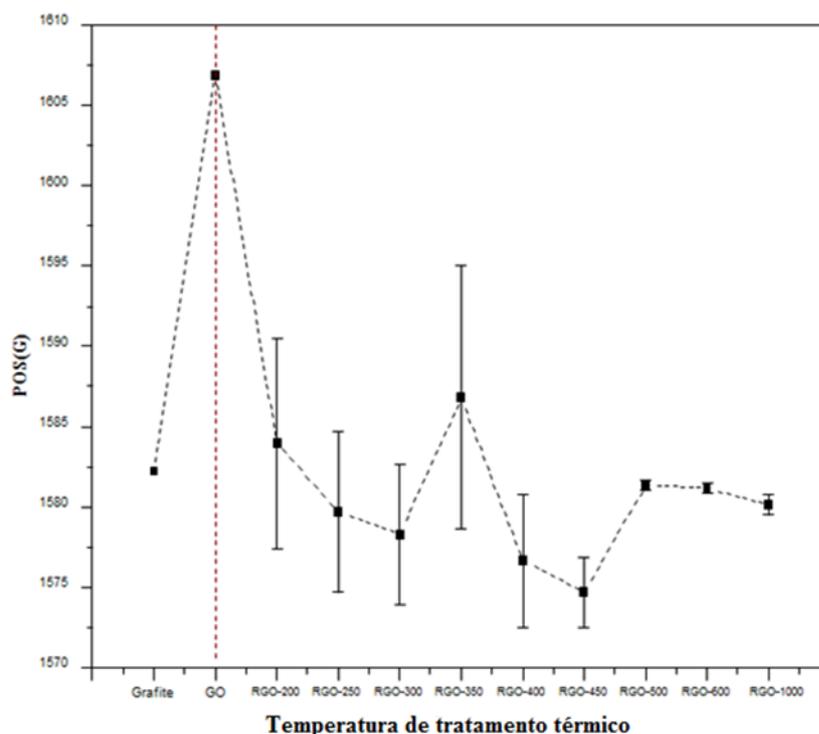
Amostra	I(D)	I(G)	I(D)/I(G)
Flocos de Grafite	1,27	3,23	0,39
Flocos de Óxido de Grafite	12,52	16,19	0,77
Grafite Reduzido 200 °C	3,95	5,03	0,79

Grafite Reduzido 250 °C	29,39	29,55	0,99
Grafite Reduzido 300 °C	36,94	36,96	1,00
Grafite Reduzido 350 °C	9,36	21,22	0,44
Grafite Reduzido 400 °C	5,74	12,32	0,47
Grafite Reduzido 450 °C	12,45	11,61	1,07
Grafite Reduzido 500 °C	2,49	3,27	0,76
Grafite Reduzido 600 °C	0,36	0,76	0,47
Grafite Reduzido 1000 °C	0,63	5,64	0,11

Com base na tabela 1 verifica-se que ocorreu um aumento do valor de  $I(D)/I(G)$  devido ao processo de oxidação do grafite, sendo esta uma evidência de que houve um aumento na densidade de defeitos da amostra, o que também foi verificado na redução a 200°C, porém em uma taxa menor. O processo de reorganização das ligações  $sp^2$  provavelmente esta relacionado às mudanças na largura e intensidade de banda. Entretanto, ao analisar a tendência ao longo das reduções percebe-se que estas foram eficientes para diminuir os defeitos do material quando se verifica os valores de  $I(D)/I(G)$  e da posição da banda G POS(G) das amostras de 500, 600 e 1000°C.

Não foi observada uma diminuição linear de  $I(D)$  com a temperatura, pois a matriz de vibração da banda D sofre interferência dos modos de vibração da banda G, graças à ineficiência de espalhamento dos fótons no grafite. Logo analisando as mudanças nas ligações causadas pelas reduções vê-se que primeiramente elas ocorrem nas ligações  $sp^2$ , assim analisaremos os valores de posição da banda G e não da banda D [4]. Os valores para a posição da banda G em função da temperatura são

mostrados graficamente na figura 2.



**Figura 2:** Valor de ocorrência da Banda G (POS(G)) em  $\text{cm}^{-1}$  para as amostras de grafite, óxido de grafite (GO) e óxido de grafite reduzido (RGO) de 200 a 1000°C.

A partir da figura 2 infere-se que a introdução de grupos oxigenados causou um deslocamento da posição da banda G para  $1587 \text{ cm}^{-1}$ , conforme as referências 4 e 6 causada por uma transição de grafite para grafite nano-cristalino. Após a primeira redução ocorre novamente diminuição em seu valor da posição da banda G, porém não é possível obter informações exatas do seu valor nas amostras entre 200 e 450°C, pois as transições  $\text{sp}^2 \rightarrow \text{sp}^3$  que estão ocorrendo aumentam a dispersão dos resultados obtidos nas amostras.

O valor de  $I(D)/I(G)$  é um indicativo da densidade média de defeitos [11], pode-se observar que seu valor aumenta nas reduções que ocorreram entre 200°C e 300°C. As bandas D e G em 200°C ocorrem respectivamente em 3,95 e 5,03  $\text{cm}^{-1}$ , seus valores aumentam em 250°C e em 300°C suas bandas respectivamente ocorrem em 36,94 e 36,96  $\text{cm}^{-1}$ . Esta mudança de valores ocorre devido às transições  $sp^3 \rightarrow sp^2$ , que começam a ocorrer no material devido a eliminação de grupos oxigenados do grafite. Em 400° C foi observado uma redução que permanece como tendência nas amostras obtidas entre 500°C a 1000°C, onde este quociente possui o menor valor da série.

As amostras de 500, 600 e 1000°C apresentaram um valor para a posição de banda G próxima a inicial dos flocos de grafite e isto combinado com o fato de seus valores de  $L_a$  serem os maiores da série nos leva a concluir que nestas amostras a redução térmica foi mais eficiente para aumentar o tamanho dos nano-cristais de grafite pela reestruturação das redes de ligações  $sp^2$ .

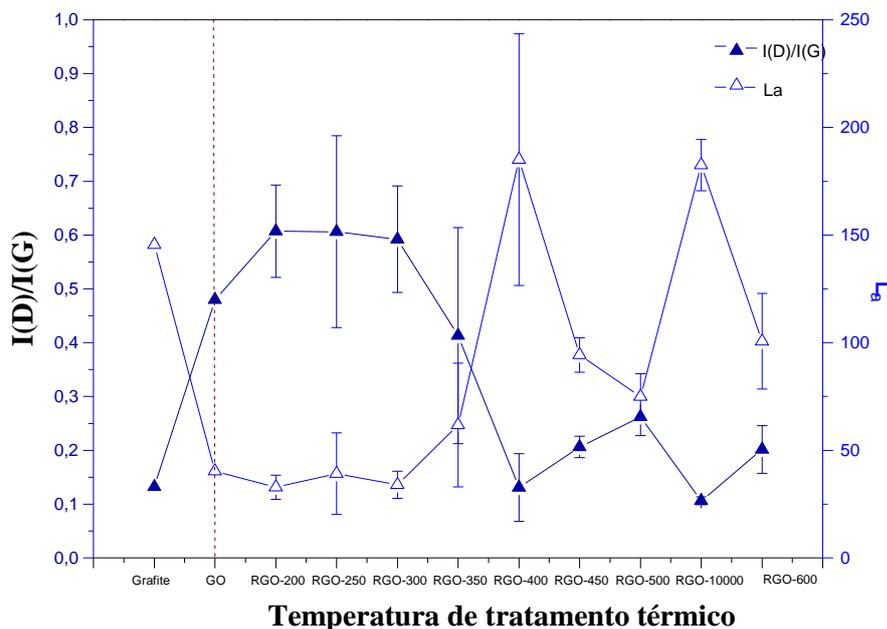
A redução térmica foi especialmente eficiente na amostra de 1000°C, pois esta teve seu valor de tamanho do nano cristal (172,41) maior que o valor do grafite inicial (158,30).

Neste trabalho adotamos o valor de  $C(\lambda)$  igual a  $(2,4 \pm 0,5) * 10^{-10} \lambda^4$ , citado pelas referências 8 e 9. O comprimento de onda utilizado foi de 532 nm. Com isto conseguimos determinar os valores do tamanho do cristal de grafite  $L_a$  com auxílio da equação de Tuintra-Koenig de cada amostra exibidos na tabela 2.

**Tabela 2:** Valores obtidos *La*.

<b>Amostra</b>	<b><i>La</i></b>
Flocos de Grafite	158,30
Flocos de Óxido de Grafite	24,86
Grafite Reduzido 200 °C	24,46
Grafite Reduzido 250 °C	19,33
Grafite Reduzido 300 °C	19,22
Grafite Reduzido 350 °C	43,58
Grafite Reduzido 400 °C	41,24
Grafite Reduzido 450 °C	17,47
Grafite Reduzido 500 °C	25,29
Grafite Reduzido 600 °C	41,32
Grafite Reduzido 1000 °C	172,41

Pode-se observar o aumento da relação  $I(D)/I(G)$  conforme a temperatura de redução da amostra é elevada, isto ocorre por que este quociente representa a distância média entre os defeitos do material e conforme ocorre diminuição do grau de desordem do grafite ocasionada pela liberação dos grupos oxigenados e consequente reestruturação da rede de ligações  $sp^2$ . Na figura 3 pode-se observar a relação entre  $I(D)/I(G)$  com *La*.



**Figura 3:** I(D)/I(G) e  $La$  obtidos para as amostras.

Observa-se uma relação indiretamente proporcional entre I(D)/I(G) e  $La$ , assim como previsto nas referências 8, 9 e 10, significando que quanto menor a densidade de defeitos maior é o grau de clusterização da amostra. Indicando assim sua maior cristalização em seus valores mais altos de  $La$ , sendo esta uma evidência indireta do aumento de ligações  $sp^2$  nas amostras. Sendo assim esta restauração foi mais eficiente nas amostras obtidas por redução térmica nas temperaturas de 500, 600 e 1000°C.

Na amostra de óxido de grafite reduzido a 1000°C foi obtido um valor de tamanho de nano cristal ( $La$ ) (172,41 nm) maior que o do grafite inicial (158,30 nm), com isto nota-se a eficiência da redução térmica nesta temperatura aumentar o grau de clusterização da amostra. O valor de I(D)/I(G) para a amostra obtida na redução térmica a 1000°C (0,11) também foi menor que para a amostra de grafite (0,39), isto significa que ocorreu uma diminuição nos defeitos da amostra tratada a 1000°C em comparação

com a amostra inicial sem tratamento.

### **Conclusão e Perspectivas**

A adição de grupos oxigenados nas amostras causou distorções na sua estrutura cristalina, o que pôde ser confirmado com a utilização da espectroscopia Raman. Analisando as 4 e 5 observa-se que o deslocamento da banda G de 1580 para 1600  $\text{cm}^{-1}$  implica em uma transição de grafite para grafite nano cristalino, que ocorre com um aumento da densidade de defeitos do material, isto foi observado com a oxidação do grafite para a obtenção de óxido de grafite reduzido. Todas as medidas Raman foram feitas sobre diversas regiões e flocos da mesma amostra submetida a cada temperatura, o desvio padrão dos valores mostrados nas Figs, 2 e 3, mostra que a partir dos 450C as amostras ficam mais homogêneas e uniformes.

As reduções térmicas se mostraram eficazes para o tamanho dos clusters grafiticos com respeito a matriz , os resultados confirmam a hipótese de que os grupos oxigenados foram eliminados, restituindo as ligações  $\text{sp}^2$ . Isto foi mais evidente na amostra de 1000°C na qual observou-se o maior tamanho dos clusters entre as amostras estudadas.

Este trabalho ainda está em andamento, no qual serão testadas novas amostras expostas as mesmas temperaturas e serão verificadas a não homogeneidade destas quando tratadas termicamente. Estudos adicionais como raios X e AFM estão sendo realizados para estudar melhor as propriedades estruturais. Também será realizado um estudo das propriedades magnéticas recentemente reportadas nestas matrizes que são um dos temas de interesse do nosso grupo. A iniciação científica (IC) e como consequência o trabalho de conclusão de curso (TCC) tem por fim o desenvolvimento

do tema de pesquisa seguido em um possível mestrado na química, além das colaborações internacionais que estão sendo feitas neste momento.

### **Referências**

[1] ROBERTSON, J.; O'REILLY, E. P. **Electronic and atomic Structure of amorphous carbon.** Physical Review B. v. 35, n. 6, p. 2946 – 2957, 1987.

[2] DREYER, D. R.; et al. **The chemistry of graphene oxide.** Chemical Society Reviews. v. 39, p. 228 – 240, 2009.

[3] HUMMERS JÚNIOR, W. S.; OFFEMAN, R. E. **Preparation of Graphitic Oxide.** Journal of the American chemical society, v. 80, n. 6, p.1339 -1339, 1958.

[4]. FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. **Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon.** Physical Review B. v. 61, n. 20, p. 14095 – 14107, 2000.

[5] FARIA, D.L.A.; SANTOS, L.G.C., GONÇALVES, N.S. **Uma Demonstração Sobre o Espalhamento Inelástico de Luz: Repetindo o Experimento de Raman.** Química Nova. v. 20, n. 3, p. 319 - 323, 1997.

[6] LOBO, A. O.; et al. **Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman.** Nano Letters. v. 11, n. 8, p. 3190 – 3196, 2011.

- [7] SHEN, Y.; et al. **Evolution of the band-gap and optical properties of graphene oxide with controllable reduction level.** Carbon. v. 62, p. 157 – 164, 2013.
- [8] CANÇADO, L. G., et al. **General equation for the determination of the crystallite size  $L_a$  of nanographite by Raman spectroscopy.** Applied Physics Letters. v.88, p. 1-3, 2006.
- [9] MASLOVA, O. A. **Determination of crystallite size in polished graphitized carbon by Raman spectroscopy.** Physical Review B. v.86, p. 1- 5, 2012.
- [10] CANÇADO, L. G.; et al. **Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies.** Nano Letters. v. 11, n. 8, p. 3190–3196, 2011.
- [11] SCHWAN, J., et al. **Raman spectroscopy on amorphous carbon films.** Journal of applied Physics. v. 80, n. 1, p. 440-447, 1996.
- [12] GAVELÁN, R.N.B.; MOREIRA, F. M. A. **Estudo das propriedades estruturais através de espectroscopia Raman de amostras de grafite de poucas camadas (GPC) obtidas por clivagem mecânica.** 2012. 57 f. Tese (Mestrado em Física) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.

## Apêndice

Os dados deste trabalho foram utilizados para a elaboração de um pôster, exibido a seguir, no congresso “17<sup>th</sup> Brazilian Workshop on Semiconductor Physics-BWSP”. E neste momento esta servindo de base para a elaboração de um artigo científico.



### The role of the thermal reduction in the chemical process to obtain graphene oxides.

Thais Fernandes<sup>1</sup>, Davila de Almeida<sup>1</sup>, Antony Bazan<sup>2</sup>, Maria Quintana<sup>2</sup>, Ana Champi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do ABC, São Paulo - Brasil.

<sup>2</sup>Universidade Nacional de Ingeniería, Lima - Perú.

**ABSTRACT:** In this work we study the role of thermal reduction of graphite oxide chemically treated to obtain graphene oxide and the influence of this treatment on the electronic properties [1] and structural properties of graphene oxide. Using a variation of the method of Hummer-Offeman we obtain graphene oxide, and after this process, we reduce thermally the material obtained. After this, we use the technique of exfoliation by micromechanical cleavage for obtain graphene multilayer (pure, oxide and reduced oxide), and we deposit graphene oxide reduced (from 200°C until 1000°C) and unreduced on substrates of Si/SiO<sub>2</sub>. We use optical microscopy and spectroscopy Raman to characterize these samples, keeping the focus on the peaks D and G and, thereafter, we seek to determine whether, after thermal reduction there was or there wasn't recovery of the electrical conductivity [2] and structural quality of the samples studied.

**INTRODUCTION:** Graphene can be obtained by exfoliation of graphite and has been widely studied due to their unique properties, but is still difficult to find samples of good size. One attempt to get bigger or graphene (or a material near the graphene) is through the exfoliation of graphite oxide. Graphite oxide may be obtained from the variation of the method Hummer-Offeman where graphite is chemically treated with strong oxidizing incorporating oxygen functional groups in its structure and structures of the graphene, but the material obtained becomes an electrical insulator, due to breakage of sp<sup>2</sup> bonds in its crystal lattice, so, to try to recover the original hexagonal structure of graphene, carried out its thermal reduction[3], in order to also recover its electrical conductivity.

#### RESULTS:

An important tool for studying carbon structures is Raman spectroscopy. Observing the peaks D (~1350 cm<sup>-1</sup>) and G (~1580 cm<sup>-1</sup>) of Raman spectra, we can verify the effectiveness of the methods used to obtain graphene oxide and thermal reduction of the same. **Figure 1** shows the Raman spectrum (using the laser with a wavelength of 532nm) of graphite flakes of graphite oxide Graphite oxide and thermally and **Figure 2** the position of G band in function of the samples obtained.

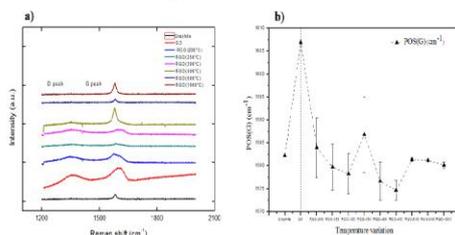


Figure 1 – (a) Raman spectra of the samples studied; (b) Position of band G in function of thermal reduction

Using equation (1) (ref. 3) it was possible to calculate the distance between the defects (La), where λ is the wave length of the laser Raman (~534 nm) and ID and IG are the intensities of peaks D and G.

$$La (nm) = (2.4 \times 10^{-10}) \lambda_i^4 \left( \frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (1)$$

Table1: Values for the D peak intensity (I<sub>D</sub>) and the G peak (I<sub>G</sub>), the peak width D (FWHM<sub>D</sub>) and the G peak (FWHM<sub>G</sub>) and relative intensity of the peaks D and G.

Sample	T(°C)	ID	IG	FWHM <sub>D</sub> (cm <sup>-1</sup> )	FWHM <sub>G</sub> (cm <sup>-1</sup> )	ID/IG	La (nm)
Graphene multilayer	30,00	2,60	21,41	3,40	15,95	0,12	158,30
Graphene oxide multilayer	30,00	1,57	22,97	45,87	21,71	0,07	282,17
Reduced graphene oxide multilayer	200,00	3,51	27,59	54,79	19,48	0,13	151,09
Graphite Flakes	30,00	1,27	3,23	32,03	18,63	0,39	48,75
Graphite oxide flakes	30,00	12,52	16,19	82,58	70,94	0,77	24,86
Reduced graphite oxide flakes	200 °C	3,95	5,03	86,39	86,99	0,79	24,46
	250 °C	29,39	29,55	83,14	73,55	0,99	19,33
	300 °C	36,94	36,96	97,43	84,11	1,00	19,24
	400 °C	5,74	12,32	53,54	25,34	0,47	41,24
	600 °C	0,36	0,76	55,22	36,54	0,47	41,32

**CONCLUSION:** The addition of oxygenated groups in the sample has caused distortions in its crystalline structure, what can be confirmed with Raman spectroscopy. Instead it is possible to see that thermal reductions have shown efficient for minimizing the material's density of defects. This confirms the hypothesis that the oxygenated groups were eliminated restituting the sp<sup>2</sup> bonds. In the sample reduced at 1000°C this was more evident because it's nano crystals size bigger than any other studied sample.

#### ACKNOWLEDGMENTS

We thank UFABC (the availability of equipment), all administrative technicians of CEM, and all administrative laboratory technicians (in particular: Fernanda Bertuchi, Dr. Johnson D. Angelo, Osmando Cardoso and Rogério Menezes). By financial support to Cnpq Process: 490571/2013-1, binacional Perú-Brasil.

#### REFERENCES:

- [1] ROBERTSON, J.; O'REILLY, E. P. **Electronic and atomic Structure of amorphous carbon**. Physical Review B. v. 35, n. 6, p. 2946 – 2957, 1987.
- [2] DREYER, D. R.; et al. **The chemistry of graphene oxide**. Chemical Society Reviews. v. 39, p. 228 – 240, 2009.
- [3] MASLOVA, O. A. **Determination of crystallite size in polished graphitized carbon by Raman spectroscopy**. Physical Review B. v.86, p. 1- 5, 2012.