

# AVALIAÇÃO DO TAMANHO DE CRISTALITO EM ÓXIDO DE GRAFENO POR DIFERENTES TÉCNICAS\*

Andreza Menezes Lima<sup>1</sup>  
Géssica Seara Faria<sup>2</sup>  
Jhonny Oswaldo Huertas Flores<sup>3</sup>  
Leila Rosa de Oliveira Cruz<sup>4</sup>  
Wagner Anacleto Pinheiro<sup>5</sup>

## Resumo

Dispersões de óxido de grafeno foram caracterizadas com respeito ao tamanho de cristalito e número de camadas, a partir do emprego das técnicas de difração de raios X, espectroscopia Raman e microscopia de força atômica. Todas as análises forneceram valores menores que dez camadas de carbono e concordantes com o reportado por outros autores. Os métodos de difração de raios X e microscopia de força atômica permitiram obter valores mais próximos, em comparação ao obtido por espectroscopia Raman.

**Palavras-chave:** óxido de grafeno; tamanho de cristalito; número de camadas.

## EVALUATION OF CRYSTALLITE SIZE IN GRAPHENE OXIDE BY DIFFERENT TECHNIQUES

## Abstract

Graphene oxide dispersions were characterized with respect to the crystallite size and number of layers, using the techniques of X-ray diffraction, Raman spectroscopy and atomic force microscopy. All the analyses provided values lower than ten layers of carbon, which are also reported by other authors. The methods of X-ray diffraction and atomic force microscopy allowed to obtain values closer, in comparison to that obtained by Raman spectroscopy

**Keywords:** graphene oxide; crystallite size; number of layers.

<sup>1</sup> Engenheira Mecânica, doutoranda em Ciências dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ – Brasil.

<sup>2</sup> Engenheira Metalúrgica, mestranda em Ciências dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ - Brasil.

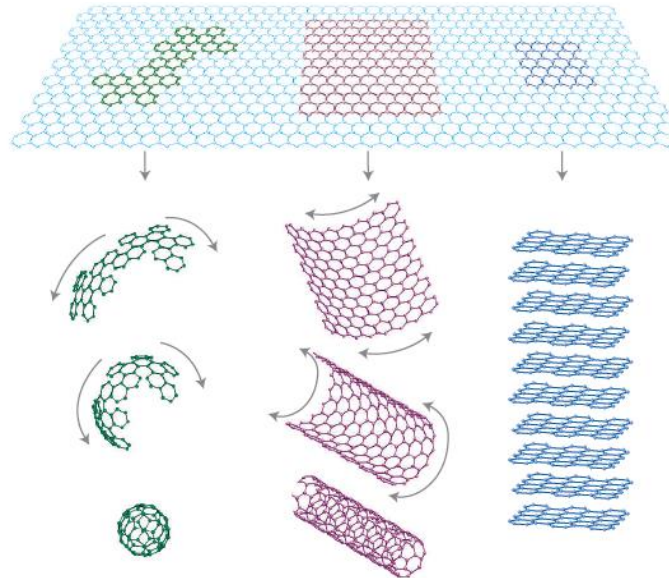
<sup>3</sup> Engenheiro Químico, doutor em Química Inorgânica, professor adjunto da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico, Nova Friburgo, RJ - Brasil.

<sup>4</sup> Física, doutora em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, professora associada do Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ – Brasil.

<sup>5</sup> Engenheiro Metalúrgico, doutor em Ciências dos Materiais, professor do Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ - Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

Grafeno é definido como uma monocamada atômica de carbono com hibridização  $sp^2$ , em uma estrutura hexagonal bidimensional. É, assim, o bloco de construção básico para materiais alótropos de carbono em qualquer dimensionalidade, tais como fulereno, nanotubo de carbono e grafite, conforme visto na Figura 1 [1,2,3].



**Figura 1.** Estrutura bidimensional de átomos de carbono (grafeno), dando origem a outras estruturas: fulereno, nanotubos de carbono e grafite [3].

Esta estrutura hexagonal do grafeno é composta por duas sub-redes equivalentes de átomos de carbono, unidos entre si por ligações  $\sigma$ . Cada átomo de carbono que compõe a rede possui uma ligação orbital  $\pi$ , que contribui para a rede deslocalizada de elétrons [4].

Já o óxido de grafeno (GO) é o material obtido através da produção pelo método de esfoliação de óxido de grafite em fase líquida. Define-se como um composto com estrutura bidimensional, constituído por menos de dez camadas de carbono. A distância interplanar entre as camadas pode ser variável de 0,62 até 1,2 nm [1,5]; Chen et al., 2013 [6] mensuraram a espessura destas monocamadas em 0,8 nm.

O GO apresenta uma estrutura superficialmente funcionalizada, com ligações com átomos de carbono hibridizado  $sp^2$ , muito semelhantes às ligações presentes no grafeno; também observa-se uma região altamente oxigenada, onde predominam ligações atômicas de carbono hibridizado  $sp^3$ . Grupos funcionais hidroxila e epóxi encontram-se nos planos basais, estando segregados em regiões pontuais. Grupos carboxila também são representados, ligados às extremidades das folhas de GO [7]. Um dos principais desafios é caracterizar este composto, certificando-se que, de fato, é bidimensional com menos de 10 monocamadas. Por isso, este trabalho tem como objetivo caracterizar as dispersões de GO com respeito ao tamanho de cristalito e número de camadas de carbono, com o auxílio de diversas técnicas e confrontar os resultados obtidos.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Dispersões de óxido de grafeno foram produzidas com grafite Sigma-Aldrich 332461, pelo método de Hummers modificado [8], intercalando-se ácido sulfúrico e nitrato de

sódio ao grafite. Adições de permanganato de potássio foram realizadas para promover a oxidação da mistura. A esfoliação dos flocos de óxido de grafite foi obtida por meio da introdução de solução diluída de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio. O processo foi concluído com a realização de lavagem e centrifugação da mistura, a fim de eliminar excesso de reagentes e finalizar a esfoliação.

O tamanho de cristalito e, conseqüentemente, o número de camadas do óxido de grafeno foram analisados através das técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman e microscopia de força atômica (MFA).

Os difratogramas foram obtidos pelo emprego do equipamento X'Pert pro MPD PANalytical, com fonte Cu K $\alpha$ , tensão 45 kV e corrente de 40 mA. Através da equação de Bragg (Equação 1) e da equação de Scherrer (Equação 2) é possível estimar a distância interplanar ( $d$ ) e o tamanho de cristalito ( $\tau$ ), em função da largura à meia-altura ( $\beta_r$ ), conforme Equação 3 (Suryanarayana e Grant Norton, 1998 [9]), em que  $\beta_0$  é a largura à meia-altura medida diretamente no difratograma do GO enquanto  $\beta_i$  é a largura à meia-altura devido ao instrumento e que nesse caso foi determinada a partir da análise de uma amostra de silício monocristalino. Por fim, o número de camadas das folhas ( $n$ ) foi calculado por meio da Equação 4. Neste caso, considera-se a espessura de uma monocamada como 0,8 nm, de acordo com Chen et al., 2013 [6].

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (1)$$

$$\tau = \frac{0,9\lambda}{\beta_r \cos\theta} \quad (2)$$

$$\beta_r^2 = \beta_0^2 - \beta_i^2 \quad (3)$$

$$\tau = n \times 0,8 + (n - 1)d \quad (4)$$

A espectroscopia Raman foi realizada com o auxílio do espectrômetro NT-MDT NTEGRA, laser com comprimento de onda ( $\lambda$ ) 473 nm e tempo de radiação de 100 s. O tamanho de cristalito ( $\tau$ ), foi obtido com o auxílio da Equação 5, conforme observado por Guerrero-Contreras et al., 2015 e Tuinstra e Koenig, 1970 [10, 11]. O número de camadas ( $n$ ) foi novamente adquirido pela Equação 4.

$$\tau = (2,4 \times 10^{-10}) \lambda^4 (I_D / I_G)^{-1} \quad (5)$$

A microscopia de força atômica foi realizada com o auxílio do equipamento Nanosurf 3000, por meio do modo contato intermitente, com ponteira de nitreto de silício e amplitude de vibração de 0,5 V. A imagem foi tratada com o software *Gwyddion*. Para aferição do número de camadas ( $n$ ), emprega-se mais uma vez a Equação 4, onde a espessura das camadas foi considerada igual ao tamanho de cristalito ( $\tau$ ).

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 apresenta o difratograma de raios X da amostra de GO. Nota-se o surgimento do pico referente ao plano (002) em  $2\theta$  igual a  $10,05^\circ$ . Segundo Pruna et al., 2013 [12], o pico de difração do plano (002), referente ao grafite puro, é observado em  $2\theta$  igual a  $26^\circ$ . Esse deslocamento é possivelmente associado ao

aumento da distância interplanar em relação ao material original, causado pela intercalação de grupos funcionais de oxigênio, característica do processo de oxidação.

A Figura 3 exibe o espectro Raman do GO e o respectivo valor de  $I_D/I_G$  para a amostra. Observa-se o surgimento da banda D em  $1355\text{ cm}^{-1}$  e da banda G em  $1590\text{ cm}^{-1}$ . Segundo Chen et al. 2013 [6], a banda D é associada aos defeitos estruturais, consequentes do método de produção, e a banda G é referente a carbono  $sp^2$ , identificando assim a estrutura do grafeno.

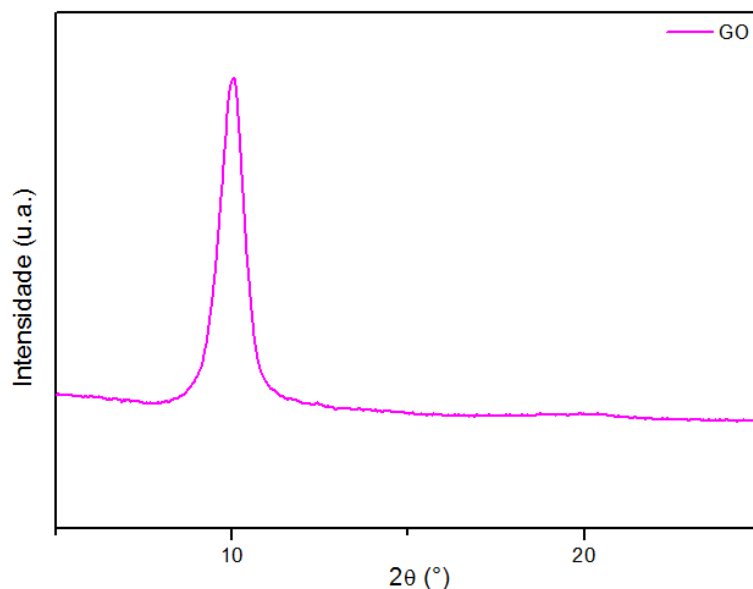


Figura 2. Difratograma da amostra de GO estudada neste trabalho.

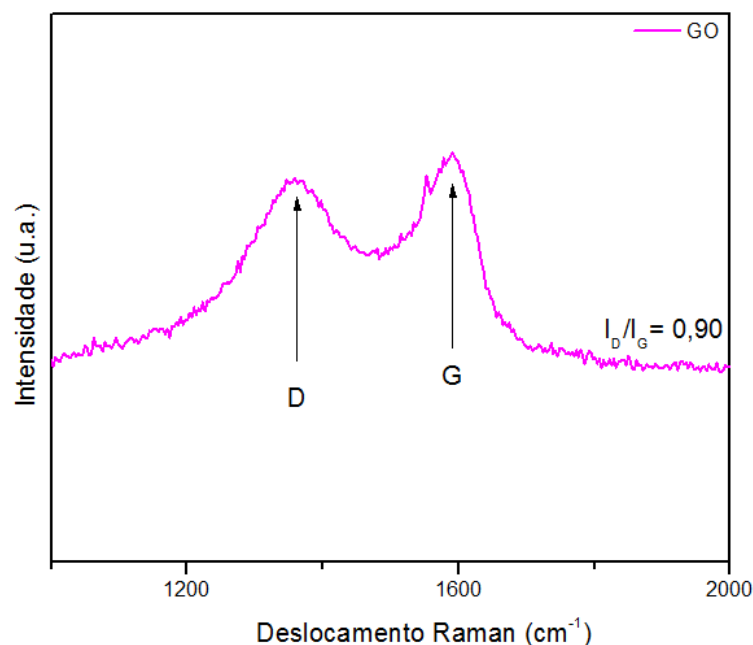


Figura 3. Espectro Raman da amostra de GO estudada neste trabalho.

A Figura 4 apresenta a imagem em 2D para as folhas de GO (a), obtida por MFA, e os perfis de espessura (b) de três regiões distintas (1, 2 e 3). A folha no centro da imagem apresentou espessura em torno de 10 nm. Observa-se que várias

outras folhas mais translúcidas estão dispostas ao redor, sendo encontrada espessura de 4 nm neste caso. A rugosidade mensurada foi de 3,01 nm.

Ainda segundo Paredes et al., 2008 [13] e Chen et al., 2013 [6], enquanto folhas de grafeno puro apresentam aproximadamente 0,34 nm de espessura, folhas de óxido de grafeno são mais espessas, apresentando espessuras de 0,8 até 1,4 nm para monocamadas. Isso indica que o material apresenta folhas com muitas camadas.

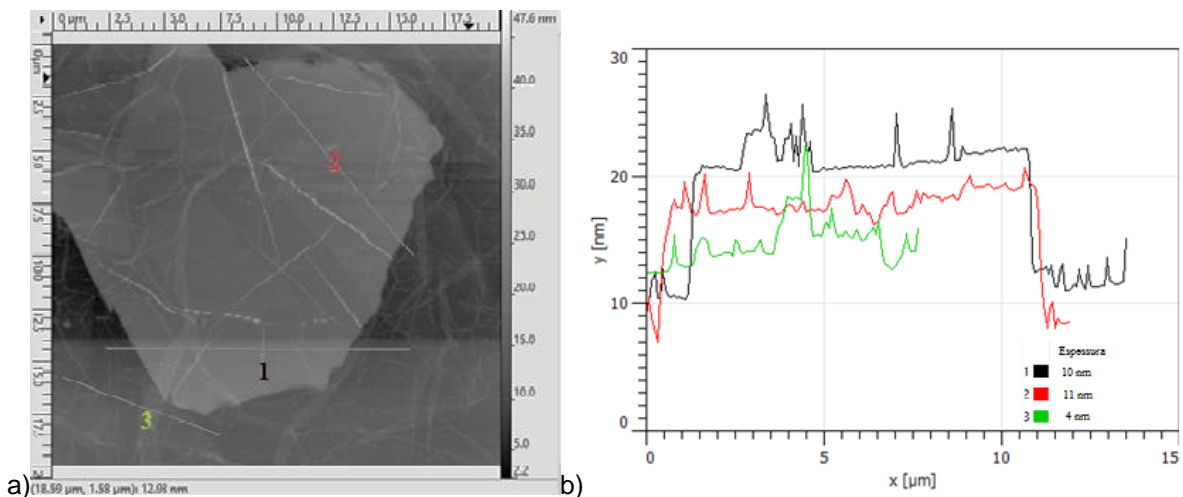


Figura 4. Microscopia de força atômica para GO a) imagem 2D e b) perfis de espessura.

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos das Equações 1, 2, 3 e 4 para distância interplanar ( $d$ ), tamanho de cristalito ( $\tau$ ), largura a meia-altura ( $\beta$ ) e número de camadas ( $n$ ); promovendo-se a análise pelos três métodos descritos.

Tabela 1. Análise do tamanho de cristalito e número de camadas para GO.

Método	$2\theta$ (°)	$d$ (nm)	$\beta_o$ (°)	$\beta_i$ (°)	$\beta_r$ (°)	$\tau$ (nm)	$n$
DRX	10,05	0,875	0,80	0,13	0,79	10,10	6
Raman	-	0,875	-	-	-	13,35	9
MFA	-	0,875	-	-	-	8,33	5

Observa-se que a distância interplanar é obtida apenas com o auxílio da difração de raios X, sendo o mesmo valor utilizado para os demais métodos para cálculo do número de camadas, de acordo com a Equação 4.

Os métodos empregados forneceram resultados similares, com destaque para difração de raios X e microscopia de força atômica, demonstrando-se satisfatórios para tal fim.

Neste estudo, todos os métodos apresentaram valores de espessura acima dos citados por Pruna et al., 2013 [12] e Paredes et al., 2008 [13] para óxido de grafeno, indicando que o GO produzido neste trabalho apresenta várias camadas, mas em número inferior a 10. Isto provavelmente está associado a um maior grau de esfoliação, após as etapas de lavagem/centrifugação, que pode ser atingido por meio de etapas posteriores de sonicação ou agitação em altas taxas de cisalhamento.

## 4 CONCLUSÃO

Comparando-se os três métodos propostos para determinação do tamanho de cristalito e número de camadas em folhas de óxido de grafeno, a difração de raios X e a microscopia de força atômica permitiram obter valores mais próximos, em relação ao obtido por espectroscopia Raman. A análise por espectroscopia Raman indicou um maior valor de camadas de carbono, presumidamente pelo fato de a equação empregada ser proposta para grafeno puro e não para óxido de grafeno. As dispersões estudadas neste trabalho apresentaram folhas com mais de 5 camadas de carbono, indicando um material com menor grau de esfoliação, mas ainda caracterizado como óxido de grafeno.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório de Difração de Raios X (IME), ao Laboratório de Revestimentos Protetores e Materiais Nanoestruturados (PUC-Rio) e ao Laboratório de Ensaio Mecânicos e Metrologia (IPRJ/UERJ) pela contribuição nas análises, à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

- 1 Gao, X.; Jiang, D.; Zhao, Y.; Nagase, S.; Zhang, S.; Chen, Z. Theoretical insights into the structures of graphene oxide and its chemical conversions between graphene. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*. 2011; v (8) : 1-17.
- 2 Konios, D.; Stylianakis, M.; Stratakis, E.; Kymakis, E. Dispersion behavior of graphene oxide and reduced graphene oxide. *Journal of Colloid and interface Science*. 2014; v (430) : 108-112.
- 3 Geim, A.; Novoselov, K. The rise of graphene. *Nature*. 2007; v (6) : 183-191.
- 4 Zhu, B.; Murali, S.; Cai, W.; Li, X.; Suk, J.; Potts, J.; Ruoff, R. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties and applications. *Advanced Materials*. 2010; v (22) : 3906 – 3924.
- 5 Zhong, Y.; Tian, Z.; Simon, G.; Li, D. Scalable production of graphene via wet chemistry: progress and challenges. *Materials Today*. 2014; v (0) : 1-6.
- 6 Chen, J.; Yao, B.; Li, C.; Shi, G. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Carbon*. 2013; v (64) : 225-259.
- 7 Dreyer, D.; Todd, A.; Bielawski, C. Harnessing the chemistry of graphene oxide. *The Royal Society of Chemistry*. 2014; v (43) : 5288-5301.
- 8 Rourke, J.; Pandey, P.; Moore, J.; Bates, M.; Kinloch, I.; Young, R.; Wilson, N. The real graphene oxide reveals: stripping the oxidative debris from the graphene-like sheets. *Angewandte Chemie International Edition*. 2011; v (50) : 3173-3177.
- 9 Suryanarayana C; Grant Norton M. *X-Ray Diffraction – A Practical Approach*. New York: Springer Science+Business; 1998.
- 10 Guerrero-Contreras, J.; Caballero-Briones, F. Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method. *Materials Chemistry and Physics*. 2015; v (153) : 209 – 220.
- 11 Tuinstra, F.; Koenig, J. Raman spectrum of graphite. *The Journal of Chemical Physics*. 1970; v (53) : 1126–1130.
- 12 Pruna, A.; Pullini, D.; Busquets, D. Influence of synthesis conditions on properties of green-reduced graphene oxide. *Journal of Nanoparticle Research*. 2013; v (15) : 1-11.
- 13 Paredes, J.; Villar-Rodil, S.; Martínez-Alonso, A.; Táscon, J. Graphene oxide dispersions in organic solvents. *Langmuir*. 2008; v (24) : 10560–10564.