

## CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MORFOLÓGICA DE COMPÓSITOS COBRE-GRAFENO \*

Géssica Seara Faria<sup>1</sup>  
Andreza Menezes Lima<sup>2</sup>  
Wagner Anacleto Pinheiro<sup>3</sup>  
Luiz Paulo Mendonça Brandão<sup>4</sup>

### Resumo

O óxido de grafeno, que tem sido amplamente estudado, tem a sua caracterização dificultada quando empregado em materiais compósitos, pois em grande parte das aplicações é adicionado em teores muito baixos. Neste trabalho foram caracterizados compósitos com matriz de cobre, reforçados com óxido de grafeno reduzido termicamente durante a sinterização, utilizando as técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Por DRX foram identificados os picos referentes a estrutura do cobre, no entanto o pico associado a estrutura hexagonal do GO não foi observado. Por espectroscopia Raman foram identificadas as bandas D e G dos compósitos (em uma superfície de fratura) indicando a presença do GO na matriz de cobre. A presença de óxido de grafeno reduzido foi confirmada por MEV.

**Palavras-chave:** óxido de grafeno; compósitos com matriz de cobre; espectroscopia Raman; difração de raios X

### PHYSICAL AND MORPHOLOGICAL CHARACTERIZATION OF COPPER-GRAPHENE COMPOSITES

#### Abstract

Graphene oxide, which has been widely studied, is difficult to characterize when used in composite materials, since in most applications is added at very low contents. In this work, copper matrix composites reinforced with graphene oxide, thermally reduced during sintering, were characterized using X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM) techniques. By XRD, the peaks related to the copper structure were identified, however the peak associated with the GO hexagonal structure was not observed. By Raman spectroscopy, the D and G bands of the composites were identified (on a fracture surface) indicating the presence of the GO in the copper matrix. The presence of reduced graphene oxide was confirmed by SEM.

**Keywords:** graphene oxide; copper matrix composites; Raman spectroscopy; X ray diffraction

<sup>1</sup> Engenheira Metalúrgica, doutoranda em Ciências dos Materiais, SE/4 - Seção de ensino de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Engenheira Mecânica, doutoranda em Ciências dos Materiais, SE/4 - Seção de ensino de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>3</sup> Engenheiro Metalúrgico, doutor em Ciências dos Materiais, professor/coordenador, SE/4 - Seção de ensino de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

<sup>4</sup> Engenheiro Metalúrgico, doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, professor decano, SE/4 - Seção de ensino de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

O óxido de grafeno (GO) é um derivado do grafeno que possui até dez camadas de carbono [1, 2], e que tem sido utilizado para diversas aplicações, com destaque em materiais compósitos, podendo ser caracterizado por diversas técnicas.

Por meio da difração de raios X (DRX) pode ser identificado um pico, o qual é deslocado para menores valores de  $2\theta$  quando comparado ao o grafite ( $2\theta$  igual  $26,5^\circ$ ). O deslocamento ocorre devido ao aumento da distância interplanar resultante da oxidação e esfoliação entre as camadas de carbono [3, 4]. Por meio da espectroscopia Raman é possível identificar a impressão digital do grafeno a partir das bandas D e G, sendo a primeira relacionada aos domínios de hibridização  $sp^3$  e a segunda associada aos domínios de hibridização  $sp^2$  [5].

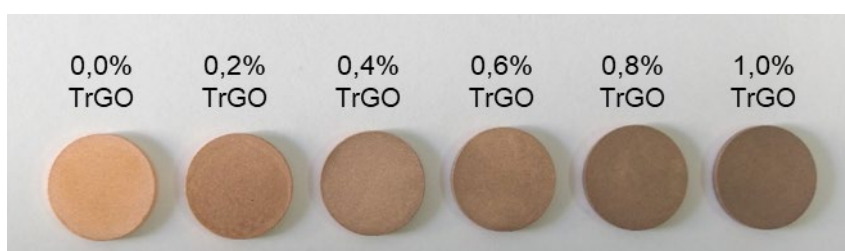
O GO é muito utilizado em aplicações práticas associado a outros materiais. Em materiais compósitos muitas vezes a identificação do GO é dificultada, seja pelo baixo teor adicionado ou mesmo devido à absorção do sinal deste reforço pela matriz.

Neste trabalho foram analisados por DRX, espectroscopia Raman e MEV compósitos com matriz de cobre reforçados com óxido de grafeno reduzido termicamente.

## 2 DESENVOLVIMENTO

### 2.1 Materiais e Métodos

Foram fabricados compósitos pelo processo de metalurgia do pó, misturando-se pó de cobre, tamanho de partícula médio de  $25\ \mu\text{m}$ , a diferentes teores de GO (0,2%, 0,4%, 0,6%, 0,8% e 1,0%). Os corpos verdes foram compactados por prensagem uniaxial a frio, em uma matriz cilíndrica com 20 mm de diâmetro, utilizando uma pressão de 87 MPa. A sinterização foi realizada à  $820^\circ\text{C}$ , patamar de 2 horas e em alto vácuo ( $10^{-6}$  Torr) para promover a redução do GO, sendo denominado em seguida como óxido de grafeno termicamente reduzido (TrGO). A título de comparação foram fabricadas amostras de cobre puro sob as mesmas condições. As amostras obtidas são mostradas na Figura 1.



**Figura 1.** Amostras de cobre puro e compósitos após sinterização.

A superfície das amostras foi analisada por difração de raios X em um difratômetro modelo X'Pert Pro MPD da PANalytical com fonte de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54\ \text{Å}$ ), tensão de 45 kV e corrente de 40 mA, passo angular de  $0,03^\circ$  e tempo por passo de 2,5 s.

A espectroscopia Raman foi realizada na seção transversal em uma região fraturada das amostras contendo 0,8 e 1,0% de TrGO em um espectrômetro confocal NT-MDT NTEGRA, com comprimento de onda do laser de 473 nm, faixa de varredura entre  $198$  e  $3326\ \text{cm}^{-1}$  e tempo de radiação de 100 s.

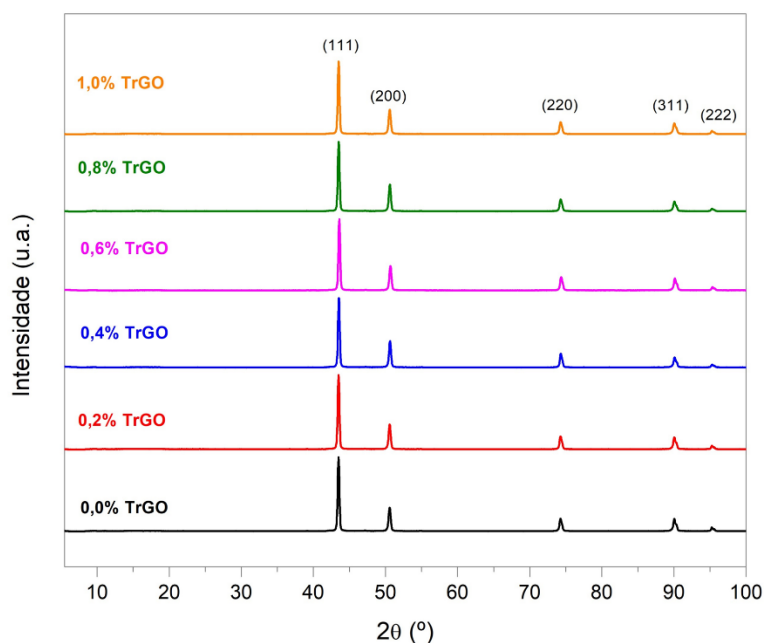
Foram obtidas imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no modo de análise de elétrons secundários, em um microscópio modelo QUANTA FEG 250 da marca FEI, com tensão de 25 kV.

## 2.2 Resultados e Discussão

Na Figura 2 são mostrados os difratogramas obtidos a partir das amostras de Cu puro e dos compósitos de acordo com a concentração de GO adicionado inicialmente. Os picos correspondem aos planos cristalinos (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente, relacionados a estrutura cubica de face centrada (CFC) do cobre puro, os quais foram indexados pela ficha star ICDD 04-0836.

Não foram detectados picos de difração referentes ao grafeno adicionado à matriz em nenhuma das composições analisadas. Quanto menor o número de camadas se torna mais difícil detectar a cristalinidade do material [6]. Portanto, a forte intensidade dos picos da matriz de cobre suprime qualquer sinal obtido para o grafeno. Além disso, os raios X difratados pelas folhas de TrGO têm uma grande possibilidade de serem absorvidos pela matriz de cobre.

Não houve reação entre o GO e o cobre durante a sinterização, uma vez que não foi detectada nenhuma nova fase, indicando a estabilidade química entre a matriz de cobre e o reforço.

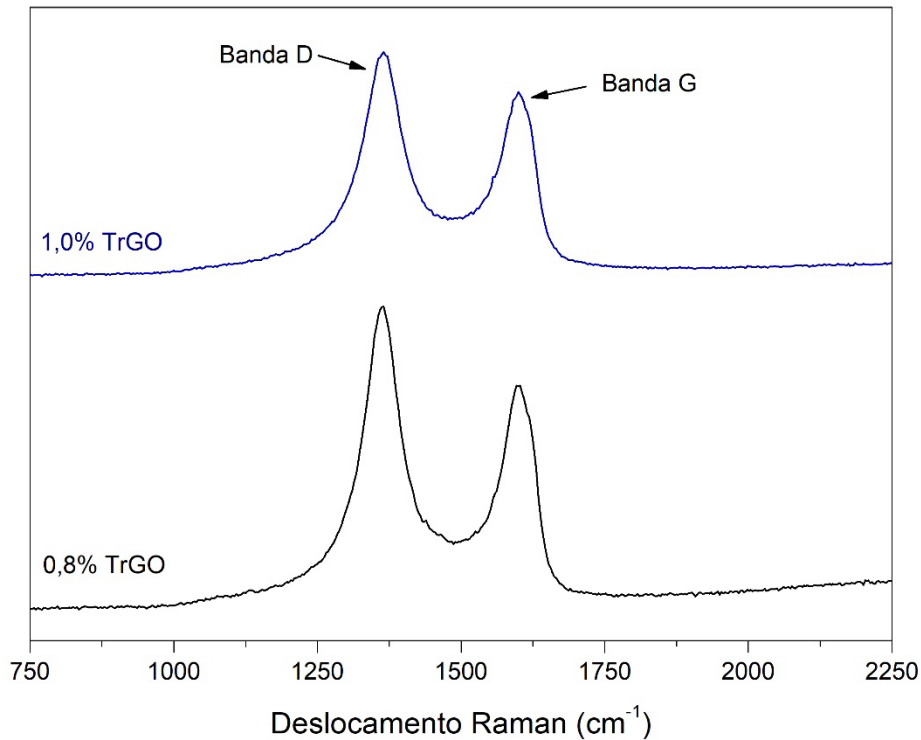


**Figura 2.** Difratogramas do cobre puro e compósitos de acordo com o teor de GO inicialmente adicionado.

Não sendo possível detectar o TrGO por difração de raios X, foi então empregada a técnica de espectroscopia Raman. Os espectros Raman foram obtidos a partir da seção transversal das amostras, em uma superfície fraturada, e são exibidos na Figura 3. Somente as composições de 0,8 e 1,0% de TrGO foram analisadas por terem sido as únicas fraturadas, em virtude da fragilização que o alto teor de GO ocasionou no material.

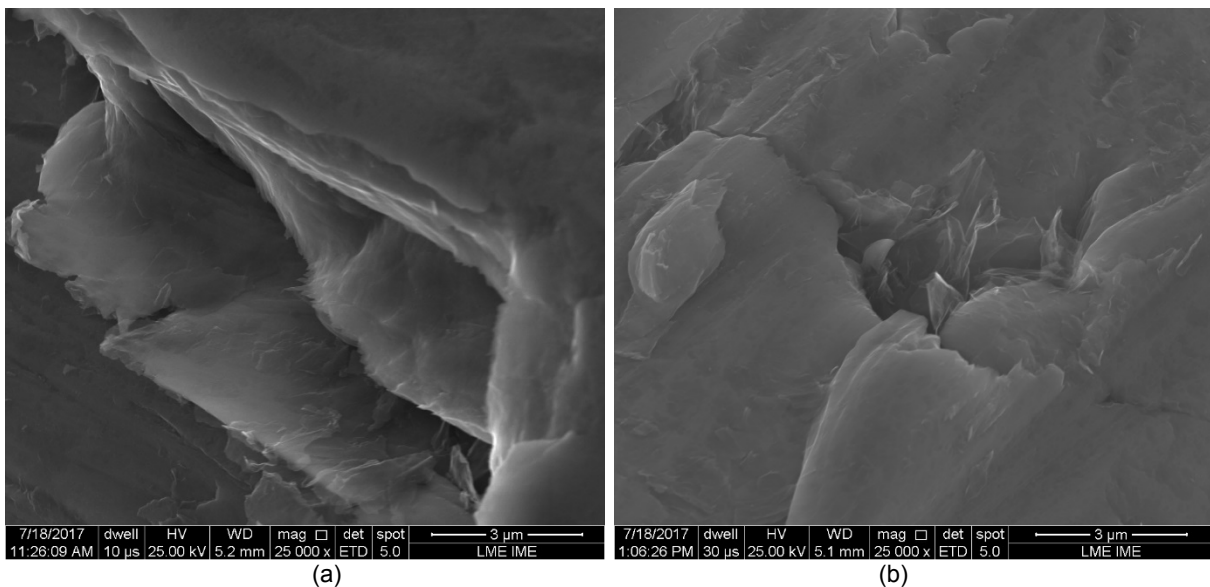
Para ambos os compósitos foi identificada uma forte banda D, em  $1365\text{ cm}^{-1}$ , a qual caracteriza a presença de defeitos como lacunas, defeitos de arestas, de superfície, etc. [7]. Já a banda G, localizada em  $1596\text{ cm}^{-1}$  e  $1599\text{ cm}^{-1}$ , para os compósitos com 0,8 e 1,0% de TrGO, respectivamente, está associada aos domínios de hibridização  $\text{sp}^2$  do carbono [8]. As bandas D e G encontradas evidenciam a presença do TrGO nos compósitos, o qual não foi possível ser identificado pela técnica de DRX.

A razão de intensidade  $I_D/I_G$  das amostras foi de 1,28 e 1,18, sendo maior que 1, o que indica que houve redução térmica durante a sinterização [9]. Com a redução, pode ocorrer a formação de novos domínios  $sp^2$ , que são menores do que os do GO, mais são em maior quantidade [10].



**Figura 3.** Espectros Raman dos compósitos contendo 0,8 e 1,0% de TrGO.

A morfologia das superfícies de fratura das amostras contendo 0,8 e 1,0% de TrGO, respectivamente, são exibidas na Figura 4. É possível notar que a matriz de cobre está recoberta por folhas de grafeno, contornando e seguindo através dos planos de clivagem, confirmando a presença do TrGO detectado pela espectroscopia Raman.



**Figura 4.** Superfície de fratura dos compósitos contendo (a) 0,8 e (b) 1,0% de TrGO.

### 3 CONCLUSÃO

A partir das análises de DRX das amostras sinterizadas foram identificados os picos referentes a reflexão da estrutura CFC do cobre, enquanto que picos referentes ao grafeno não foram detectados, em função, principalmente, da diferença de intensidade entre eles. A partir da análise por espectroscopia Raman da superfície de fratura das amostras contendo 0,8 e 1,0% de TrGO, foram encontradas as bandas D e G comprovando a presença do grafeno nos compósitos. Por meio da microscopia eletrônica de varredura foi possível constatar a existência das folhas de TrGO recobrando a matriz de cobre.

### Agradecimentos

Os autores são gratos à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) pelo apoio financeiro, e à Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RIO) e ao professor Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa por disponibilizar o equipamento para realização das análises de espectroscopia Raman.

### REFERÊNCIAS

- 1 Partoens B, Peeters FM. From graphene to graphite: Electronic structure around the K point. *Physical Review B*. 2006;74:075404.
- 2 Geim AK, Novoselov KS. The rise of graphene. *Nature Materials*. 2007;6:183-191.
- 3 Pruna A, Pullini D, Busquets. Influence of synthesis conditions on properties of green-reduced graphene oxide. *J. Nanopart. Res.* 2013;15(5):1-11.
- 4 Swain KA, Bahadur D. Enhanced Stability of Reduced Graphene Oxide Colloid Using Cross-Linking Polymers. *J. Phys. Chem. C*. 2014;118:9450-9457.
- 5 Ferrari AC, Basko DM. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology*. 2013;8:235–246.
- 6 Faria GS, Lima AM, Brandão LP, Costa AP, Nardecchia S, Ribeiro AA, *et al.* Produção e caracterização de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido com diferentes tempos de oxidação. 2017;22(suppl.1).
- 7 Krishnamoorthy K, Veerapandian M, Yun K, Kim S-J. The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. 2013;53:38-49.
- 8 Tunistra F, Koenig JL. Raman Spectrum of graphite. 1970;53(3):1126-1130.
- 9 Swain KA, Bahadur D. Enhanced Stability of Reduced Graphene Oxide Colloid Using Cross-Linking Polymers. *J. Phys. Chem. C*. 2014;118:9450-9457.
- 10 Stankovich S, Dikin DA, Piner RD, Kohlhaas KA, Kleinhammes A, Jia Y. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. 2007;45:1558-1565.