

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,  
METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

**MICHELI DE SOUZA HAACK**

**CARACTERIZAÇÃO DE GRAFENO OBTIDO POR DIFERENTES MÉTODOS  
UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA RAMAN**

Porto Alegre

2017

**MICHELI DE SOUZA HAACK**

**CARACTERIZAÇÃO DE GRAFENO OBTIDO POR DIFERENTES MÉTODOS  
UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA RAMAN**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial ao título de Mestre em Engenharia, modalidade acadêmica.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira

Porto Alegre

2017

**MICHELI DE SOUZA HAACK**

**CARACTERIZAÇÃO DE GRAFENO OBTIDO POR DIFERENTES MÉTODOS  
UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA RAMAN**

Esta dissertação foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de mestre em Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

---

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira

---

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann  
Coordenador do PPGE3M

Aprovada em: 08/12/2017.

**BANCA EXAMINADORA:**

Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi – UFRGS/PPGE3M

Dr. André Cechin Garay – SENAI RS/ ISI em Engenharia de Polímeros

Dr.<sup>a</sup> Eliane Coser – UFRGS/EE/DEMAT

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais por estarem sempre ao meu lado em todos os momentos.

Ao Dunieskys Roberto González Larrudé pela colaboração, ajuda, conhecimentos passados, fornecimento das amostras obtidas pelo método de CVD e todo o tempo dedicado em me auxiliar nas etapas finais de interpretação dos resultados de espectroscopia Raman.

À Maria da Graça pelas sugestões e fornecimento do contato do Dunieskys.

Aos professores Carlos e Maria Madalena pela oportunidade e confiança depositada em mim durante todos esses anos de trabalho e conquistas no LaPol.

À amiga Inês, pela amizade e troca de ideias.

Às amigas Alessandra, Eliane, Laís, Marcela, Paula, Stephanie e ao amigo Maurício por me ajudarem na organização e formatação desta dissertação.

Ao amigo Mauro Ricardo pela ajuda nos ensaios de microscopia óptica.

Ao professor Sandro Amico pela ajuda nos contatos para esclarecimentos de dúvidas.

Aos colegas e amigos do LaPol e do Lacor pela amizade, conhecimentos compartilhados e experiências trocadas.

À Luiz Antônio Ferreira Coelho, Ricardo Faccio e Jefferson Patrício Nascimento pelas contribuições e ajuda nas dúvidas.

À Nacional de Grafite Ltda. pelo fornecimento dos grafites e óxido de grafite utilizados como materiais de partida.

Aos membros da banca avaliadora por aceitar o convite.

*"O universo não gosta de segredos.  
Ele conspira, para desvendar a verdade,  
e mostrá-la a você".*

*Lisa Unger*

## **TRABALHOS APRESENTADOS E PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS**

HAACK, M. S.; FERREIRA, C. A.; Obtenção de grafeno a partir de grafite através de tratamento químico combinado com radiação micro-ondas. 12º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, Florianópolis - SC, setembro 2013.

HAACK, M. S.; LARRUDE, D.G.; FERREIRA, C. A.; Aplicação da espectroscopia Raman na caracterização de grafeno e compostos derivados. 57º CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, Gramado - RS, outubro 2017.

## RESUMO

Grafeno é uma forma alotrópica cristalina bidimensional do carbono e consiste de uma monocamada plana onde átomos de carbono com hibridização  $sp^2$  encontram-se fortemente ligados e dispostos em padrão hexagonal numa estrutura em forma de colmeia. Suas propriedades e características físicas e químicas podem proporcionar uma grande inovação na busca de novos materiais para as mais diversas aplicações como uso em compósitos, tintas, produção de energia (baterias, supercapacitores, armazenamento de energia proveniente de fontes eólica e solar), membranas, biomédicas, sensores e eletrônica. O presente trabalho apresenta um estudo para caracterização por espectroscopia Raman de grafeno obtido por diferentes métodos a partir de grafite e óxido de grafite, usando métodos físico-químicos em fase líquida com uso de micro-ondas e ultrassom, expansão térmica, esfoliação micromecânica e deposição química de fase vapor (CVD). Os produtos obtidos e os materiais de partida foram analisados por espectroscopia Raman. Os espectros foram comparados com os respectivos materiais de partida e com a literatura. Os produtos obtidos por métodos com uso de micro-ondas, ultrassom e expansão térmica foram também analisados por microscopia eletrônica de transmissão. Neste trabalho também é apresentada a caracterização de amostra obtida pelo método de CVD e ainda a possibilidade de uso de curvas de ajuste lorentziano para estimar o número de camadas de grafeno presentes nas amostras. Os resultados obtidos mostraram a dificuldade de obter grafeno monocamada ou de poucas camadas por métodos físico-químicos em fase líquida, expansão térmica ou mesmo esfoliação mecânica, mas que o método físico-químico em fase líquida com uso de ultrassom parece bastante promissor na obtenção de poucas camadas de grafeno, portanto há necessidade de novos estudos para verificar a eficiência desta técnica.

## ABSTRACT

Graphene is a two-dimensional crystalline allotropic form of carbon and consists of a flat monolayer where  $sp^2$  hybridized carbon atoms are tightly bound and arranged in a hexagonal pattern in a honeycomb lattice. Its properties and physical and chemical characteristics provide a great innovation in the search of new materials for the most diverse applications such as use in composites and paints, energy production (batteries, supercapacitors, storage of energy from wind and solar sources), membranes, biomedical, sensors and electronics. The present work presents a study on the characterization of different graphenes by Raman spectroscopy. The graphenes were obtained by different methods, from graphite and graphite oxide, using microwave and ultrasound assisted physical-chemical methods in liquid phase, thermal expansion, micromechanical exfoliation and chemical vapour deposition (CVD). The products and the starting materials were analyzed by Raman spectroscopy. The spectra were compared to the respective starting materials and the reported spectra in the literature. The products obtained by microwave and ultrasound assisted methods and thermal expansion were also analyzed by transmission electron microscopy. In this work it was also presented the characterization of the sample obtained by the CVD method and also the possibility of using Lorentzian adjustment curves to estimate the number of graphene layers present in the samples. The results showed the difficulty of obtaining monolayer or low-layer graphene by liquid-phase physical-chemical methods, thermal expansion or even mechanical exfoliation, but the physical-chemical method in liquid phase with ultrasound seems quite promising in obtaining few graphene layers. Therefore new studies are needed to verify the efficiency of this technique.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Grafeno como elemento estrutural básico de fulerenos, nanotubos de carbono e grafite. ....	19
Figura 2 - (a) Estrutura do grafeno no espaço real: Célula unitária indicada pela região cinza. (b) Estrutura de bandas do grafeno. (c) Ampliação da relação de dispersão focada no ponto K para pequenas energias. ....	21
Figura 3 - Resumo ilustrado das principais aplicações atualmente em estudo para o grafeno. ....	26
Figura 4 – Diagrama de energia para o efeito Raman. ....	28
Figura 5 - (a) Comparação de um espectro Raman de grafeno com um espectro Raman de grafite medido em 514 nm. (b) Comparação da banda 2D em grafeno e grafite. (c) e (d) Evolução da banda 2D como uma função do número de camadas de grafeno para linhas de excitação de 514 e 633 nm. ....	32
Figura 6 - As quatro componentes da banda 2D para um grafeno bicamada. ....	33
Figura 7 - Espectros Raman da banda 2D medidos com laser de energia de 2,41 eV para grafeno (a) monocamada, (b) bicamada, (c) três camadas, (d) quatro camadas e (e) HOPG (grafite pirolítico altamente orientado). ....	34
Figura 8 - Esquema das etapas envolvidas no processo de obtenção de grafeno via método físico-químico em fase líquida com uso de micro-ondas, grafite, $H_2O_2$ e $(NH_4)_2S_2O_8$ . ....	39
Figura 9 - Esquema das etapas envolvidas no processo de obtenção de grafeno via método físico-químico em fase líquida com uso de micro-ondas, óxido de grafite e n,n-dimetilformamida. ....	40
Figura 10 - Esquema das etapas envolvidas no processo de obtenção de grafeno via método físico-químico em fase líquida com uso de ultrassom. A direita as etapas para obtenção do grafeno a partir do óxido de grafite GO e a esquerda as etapas para obtenção do grafeno a partir do grafite G2. ....	41
Figura 11 - Esquema das etapas envolvidas no processo de obtenção de grafeno via método de expansão térmica. ....	42
Figura 12 - Esquema das etapas envolvidas no processo de obtenção de grafeno via método de esfoliação micromecânica. ....	43
Figura 13 - Fluxograma das etapas envolvidas no processo de obtenção de grafeno via método químico de deposição de fase vapor (CVD). A esquerda as etapas para obtenção	

do grafeno monocamada sobre superfície de cobre e a direita as etapas para transferência do grafeno para o substrato de SiO <sub>2</sub> /Si. ....	44
Figura 14 – Esquema do processo de crescimento do grafeno monocamada sobre superfície de Cu e transferência para substrato de SiO <sub>2</sub> /Si. ....	45
Figura 15 - Fotografia das amostras e materiais de partida da esquerda para a direita, G2, Gfn-G2, Gfn-GO, US-1, GO-1000-60 e GO, abaixo a amostra Gfn-CVD-Si. ....	48
Figura 16 - Espectro Raman do grafite Micrograf 99503 UJ (G1). ....	49
Figura 17 - Espectro Raman do grafite Grafmax FP 40 (G2). ....	50
Figura 18 - Espectro Raman do óxido de grafite (GO). ....	51
Figura 19 - Espectro Raman da amostra Gfn-G1. ....	52
Figura 20 - Espectro Raman da amostra Gfn-G2. ....	53
Figura 21 - Espectro Raman da amostra Gfn-GO. ....	54
Figura 22 - Espectro Raman da amostra US-1. ....	56
Figura 23 - Espectro Raman da amostra US-3. ....	56
Figura 24 - Espectro Raman da amostra US-4. ....	57
Figura 25 - Espectro Raman da amostra US-2. ....	58
Figura 26 - Espectro Raman da amostra GO-1000-60. ....	59
Figura 27 - Espectro Raman da amostra Gfn-fita. ....	60
Figura 28 - Espectro Raman da amostra Gfn-CVD-Cu. ....	61
Figura 29 - Espectro Raman da amostra Gfn-CVD-Si. ....	62
Figura 30 - Curvas de ajuste lorentziano para a banda 2D da amostra GO-1000-60. ....	66
Figura 31 - Curvas de ajuste lorentziano para a banda 2D da amostra Gfn-fita. ....	66
Figura 32 - Curvas de ajuste lorentziano para a banda 2D da amostra Gfn-CVD-Cu. ....	67
Figura 33- Curva de ajuste lorentziano para a banda 2D da amostra Gfn-CVD-Si. ....	67
Figura 34 - Imagens obtidas por MET para o grafite Grafmax FP 40 (G2). ....	69
Figura 35 - Imagens obtidas por MET para a amostra Gfn-G2. ....	70
Figura 36 - Imagens obtidas por MET para a amostra Gfn-GO. ....	71
Figura 37 - Imagens obtidas por MET para a amostra US-1. ....	72
Figura 38 - Imagens obtidas por MET para a amostra US-3. ....	73
Figura 39 - Imagens obtidas por MET para a amostra US-4. ....	74
Figura 40 - Imagens obtidas por MET para a amostra GO-1000-60. ....	75
Figura 41 - Imagem obtida por microscopia óptica do grafite G2. ....	84
Figura 42 - Imagem obtida por microscopia óptica da amostra Gfn-G2. ....	84
Figura 43 - Imagem obtida por microscopia óptica da amostra Gfn-GO. ....	85
Figura 44 - Imagem obtida por microscopia óptica da amostra US-1. ....	85

Figura 45 - Imagem obtida por microscopia óptica da amostra GO-1000-60.....	86
Figura 46 - Imagem obtida por microscopia óptica do GO.....	86
Figura 47 - Imagens obtidas por microscopia óptica da amostra Gfn-CVD-Si. ....	87

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resumo dos principais métodos de síntese utilizados atualmente para produção de grafeno e observações [22].....	24
Tabela 2 - Principais bandas presentes em espectros Raman de materiais à base de grafite/grafeno. ....	31
Tabela 3 – Amostras e descrição ou método de obtenção. ....	47
Tabela 4 – Relação ID/IG, FWHM, tamanho de cristalito ( $L_a$ ), distância média entre defeitos ( $L_D$ ) e densidade de defeitos ( $n_D$ ) calculadas a partir dos espectros Raman e utilizando as Equações 2, 3 e 4 para os grafites G1 e G2. ....	50
Tabela 5 – Relação ID/IG, FWHM, tamanho de cristalito ( $L_a$ ), distância média entre defeitos ( $L_D$ ) e densidade de defeitos ( $n_D$ ) calculadas a partir dos espectros Raman e utilizando as Equações 2, 3 e 4 para a amostra Gfn-G1 e o grafite G1.....	52
Tabela 6 – Relação ID/IG, FWHM, tamanho de cristalito ( $L_a$ ), distância média entre defeitos ( $L_D$ ) e densidade de defeitos ( $n_D$ ) calculadas utilizando as Equações 2, 3 e 4 para a amostra Gfn-G2 e o grafite G2. ....	54
Tabela 7 – Relação ID/IG, FWHM, tamanho de cristalito ( $L_a$ ), distância média entre defeitos ( $L_D$ ) e densidade de defeitos ( $n_D$ ) calculadas a partir dos espectros Raman e utilizando as Equações 2, 3 e 4 para a amostra Gfn-GO e o óxido de grafite GO.....	55
Tabela 8 - Relação ID/IG, FWHM, tamanho de cristalito ( $L_a$ ), distância média entre defeitos ( $L_D$ ) e densidade de defeitos ( $n_D$ ) calculadas a partir dos espectros Raman e utilizando as Equações 2, 3 e 4 para as amostras US-1, US-3, US-4 e o grafite G2.....	55
Tabela 9 - Tamanho de cristalito ( $L_a$ ), distância média entre defeitos ( $L_D$ ) e densidade de defeitos ( $n_D$ ) calculadas a partir dos espectros Raman e utilizando as Equações 2, 3 e 4 para a amostra US-2 e o óxido de grafite GO.....	58
Tabela 10 – Relação ID/IG, FWHM, tamanho de cristalito ( $L_a$ ), distância média entre defeitos ( $L_D$ ) e densidade de defeitos ( $n_D$ ) calculadas a partir do espectro Raman utilizando as Equações 2, 3 e 4 para a amostra GO-1000-60 e o óxido de grafite GO.....	59
Tabela 11 – Relação ID/IG, FWHM, tamanho de cristalito ( $L_a$ ), distância média entre defeitos ( $L_D$ ) e densidade de defeitos ( $n_D$ ) calculadas a partir dos espectros Raman e utilizando as Equações 2, 3 e 4 para a amostra Gfn-fita e o grafite G2. ....	60
Tabela 12 - Deslocamentos Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ) das bandas D, G e 2D obtidos a partir dos espectros Raman dos grafites G1 e G2, do óxido de grafite GO e das amostras.....	63
Tabela 13 - Valores para a relação de intensidades das bandas D e G (ID/IG) e a largura de meia altura (FWHM) da banda 2D. ....	64

Tabela 14 - Tamanho de cristalito ( $L_a$ ), distância média entre defeitos ( $L_D$ ) e densidade de defeitos ( $n_D$ ) calculadas com uso das Equações 2, 3 e 4 respectivamente. ....65

## LISTA DE SIGLAS

AFM	<i>Atomic force microscopy</i> – Microscopia de força atômica
ARPES	<i>Angle-resolved photoemission spectroscopy</i> – Espectroscopia de fotoemissão com resolução angular
CVD	<i>Chemical vapour deposition</i> – deposição química de fase vapor
DMF	N,N-dimetilformamida
FWHM	<i>Full-width at half-maximum</i> – Largura de meia altura
HOPG	<i>Highly ordered pyrolytic grafite</i> – grafite pirolítico altamente ordenado
ID/IG	Relação de intensidade integrada das bandas D e G (intensidade integrada da banda D dividida pela intensidade integrada da banda G).
$L_a$	Tamanho de cristalito
$L_d$	Distância entre defeitos
$n_d$	Densidade de defeitos
NMP	N-metil-pirrolidona
PMMA	Polimetilmetacrilato
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
THF	Tetrahidrofurano

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>18</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>19</b>
3.1. GRAFENO .....	19
3.1.1. ESTRUTURA DO GRAFENO .....	19
3.1.2. FORMAS DE GRAFENO E PRINCIPAIS MÉTODOS DE OBTENÇÃO .....	22
3.1.3. PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DO GRAFENO .....	25
3.1.4. CARACTERIZAÇÃO DE GRAFENO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN ...	26
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>37</b>
4.1. MATERIAIS .....	37
4.2. MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE GRAFENO .....	37
4.2.1. MÉTODO FÍSICO-QUÍMICO EM FASE LÍQUIDA COM USO DE MICRO- ONDAS .....	37
4.2.2. MÉTODO FÍSICO-QUÍMICO EM FASE LÍQUIDA COM USO DE ULTRASSOM .....	40
4.2.3. MÉTODO DE EXPANSÃO TÉRMICA .....	42
4.2.4. MÉTODO DE ESFOLIAÇÃO MICROMECAÂNICA .....	42
4.2.5. MÉTODO QUÍMICO DE DEPOSIÇÃO DE FASE VAPOR (CVD) .....	43
4.3. CARACTERIZAÇÃO .....	45
4.3.1. MICROSCOPIA ÓPTICA .....	45
4.3.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	45
4.3.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO - MET .....	46
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>47</b>
5.1. ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	49
5.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO - MET .....	69
<b>6. CONCLUSÕES</b> .....	<b>76</b>
<b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>78</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>79</b>
<b>ANEXO</b> .....	<b>84</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A importância do elemento carbono na ciência moderna e tecnologia é inestimável [1]. Em 1972, Walker apontou que o *“progresso do desenvolvimento de novos materiais de carbono continuará a ser registrado – como um capítulo ao longo de toda história da ciência dos materiais”*, e então continuou a se referir ao carbono como um *“antigo, mas novo material”* [1,2]. Esta expressão não perdeu o seu significado. Pelo contrário, atualmente está se tornando cada vez mais usual. Além do fato de a própria vida ser baseada na química de compostos de carbono, numerosas aplicações tecnológicas do elemento carbono atestam a sua grande importância para a civilização. Além disso, o progresso na ciência do carbono promete ainda render muitas descobertas inovadoras e fascinantes nos próximos anos [1]. Até o início da década de 60 era de conhecimento apenas a existência de formas alotrópicas de carbono de ocorrência natural com estruturas tri ou bidimensionais, diamante e grafite, respectivamente e, suas modificações polimórficas. Mesmo “carbono amorfo”, durante muito tempo, foi incluído entre as formas mais simples. Atualmente, entretanto, muitas estruturas intermediárias como fulerenos (descobertos em 1985), nanotubos de carbono (descobertos em 1991) e até mesmo uma correspondente forma linear monodimensional chamada carbino (descoberto ainda em 1960) são conhecidas [1,3-7]. Dresselhaus et al. [8] comentam em seu trabalho que o carbono ocorre em muitas formas, e a dependência das propriedades de cada forma em sua estrutura especial torna o carbono um bloco de construção verdadeiramente único para nanomateriais. Por esta razão, o carbono é investigado há mais de meio século sem esgotar suas maravilhas e desafios.

Dentre as novas estruturas descobertas está também uma das mais visadas no estudo e desenvolvimento de novos materiais e aplicações tecnológicas, o grafeno [7,9]. A descoberta do grafeno em 2004 por Geim e Novoselov, ganhadores do prêmio Nobel em Física em 2010, é muito recente e abriu um novo horizonte para diversas possibilidades [7].

Grafeno é uma forma alotrópica cristalina bidimensional do carbono, uma monocamada de grafite, e a estrutura base de outras formas estruturais gráficas como fulerenos, nanotubos e o próprio grafite [10,11]. Suas propriedades e características físicas e químicas podem proporcionar uma grande inovação na busca de novos materiais para as mais diversas aplicações, como uso em compósitos, tintas,

produção de energia (baterias, supercapacitores, armazenamento de energia proveniente de fontes eólicas e solar), membranas, biomédicas, sensores e eletrônica [12].

A obtenção de grafeno numa forma pura é um grande desafio, principalmente utilizando-se de métodos físico-químicos envolvendo soluções e expansões térmicas. Alguns métodos de obtenção ainda são dispendiosos e demorados, além de gerarem resíduos químicos agressivos ao meio ambiente. Métodos físicos de obtenção por esfoliação micromecânica produzem grafeno com alto grau de pureza, porém baixo rendimento. O método de obtenção por deposição química de vapor (CVD) é usualmente muito utilizado para produção de peças para sistemas eletrônicos.

A espectroscopia Raman é uma ferramenta poderosa para o estudo e caracterização de materiais a base de carbono. E pode fornecer informações para identificar a natureza do material carbonáceo.

Neste trabalho estão descritos estudos para caracterização de grafeno obtido por métodos físico-químicos com uso de micro-ondas e ultrassom, expansão térmica, esfoliação micromecânica e método químico de deposição de fase vapor (CVD).

A análise dos produtos obtidos foi realizada por espectroscopia Raman e complementada, quando possível, com microscopia eletrônica de transmissão e microscopia óptica.

## **2. OBJETIVOS**

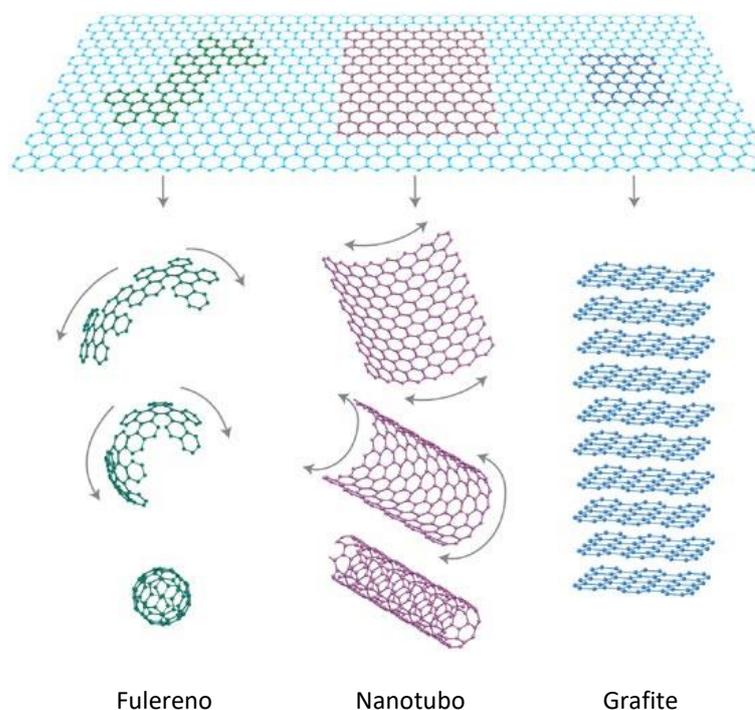
Caracterização por espectroscopia Raman de grafeno obtido por métodos físico-químicos em fase líquida com uso de micro-ondas e ultrassom, expansão térmica e esfoliação micromecânica, fazendo uma comparação com os espectros Raman dos materiais de partida e literatura. E adicionalmente a caracterização de grafeno obtido por método químico de deposição de fase vapor (CVD) fazendo uma comparação com a literatura.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. GRAFENO

Grafeno é uma forma alotrópica cristalina bidimensional do carbono e consiste de uma monocamada plana onde átomos de carbono com hibridização  $sp^2$  encontram-se fortemente ligados e dispostos em padrão hexagonal numa estrutura em forma de colmeia [10,11]. Usualmente é descrito como uma monocamada de grafite com espessura de um átomo e é considerado o elemento estrutural básico para algumas formas alotrópicas de carbono como os fulerenos, os nanotubos de carbono, além do próprio grafite (Figura 1) [10].

Figura 1 - Grafeno como elemento estrutural básico de fulerenos, nanotubos de carbono e grafite.



Fonte: Adaptado de GEIM & NOVOSELOV [10].

##### 3.1.1. ESTRUTURA DO GRAFENO

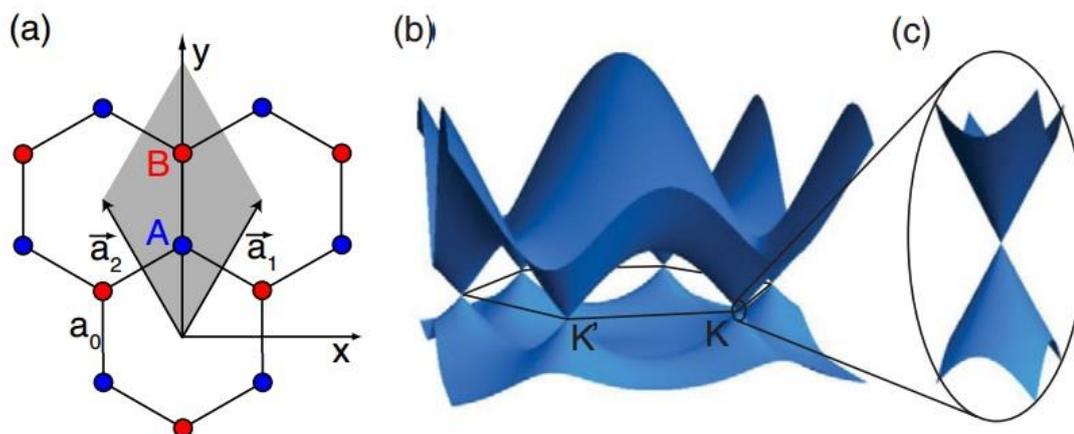
Com espessura de apenas uma camada atômica, o grafeno pode ser considerado como uma molécula aromática infinitamente grande e o caso limite da família de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos planos. O termo grafeno foi introduzido por Boehn, Setton e Stumpp como uma combinação de grafite e o sufixo

–eno [13]. Por décadas o grafeno permaneceu somente como um tópico de investigação teórica. De caráter experimental foi considerado difícil senão impossível [7]. Nos anos 30, Landau e Peierls e depois Mermin alegaram que cristais bidimensionais seriam termodinamicamente instáveis [7,10]. A teoria por trás do grafeno foi explorada pela primeira vez em detalhe em 1947 por Philip Wallace, que apontou suas propriedades eletrônicas incomuns [7,12]. Nessa época, a substância era vista como um ponto de partida para pesquisa sobre o mais complexo, grafite tridimensional [7]. Entretanto apenas em 2004 foram isoladas as primeiras monocamadas de grafeno com tamanho de centenas de micrometros através de esfoliação micromecânica de um cristal de grafite pirolítico altamente orientado, saindo da teoria e proporcionando o estudo real das excepcionais propriedades previstas [9].

Prezhdó [7] relata que a natureza bidimensional do grafeno combinada com a versatilidade dos estados eletrônicos proporcionada pela estrutura de valência do carbono dá origem a uma variedade de novas propriedades físicas, químicas e mecânicas que podem revolucionar a tecnologia do mundo moderno. O autor cita que dentre as propriedades mais renomadas do grafeno estão condutividades elétricas e térmicas extremamente altas, o grafeno conduz eletricidade como o cobre, e como condutor de calor supera os materiais mais conhecidos. Além disso, o grafeno é tão fino que é quase completamente transparente, no entanto, nem mesmo o hélio consegue permear. E mesmo sendo o material mais fino já produzido, é extremamente flexível e forte, sendo cerca de 200 vezes mais forte que o aço.

A estrutura do grafeno, Figura 2(a), consiste de duas sub-redes interpenetrantes denotadas por A e B. A célula unitária, indicada em cinza, portanto contém dois átomos de carbono, um de cada sub-rede, com distância interatômica  $a_0 = 0,142$  nm. Os vetores primitivos da rede no espaço real são representados por  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$ . No espaço recíproco, a primeira zona de Brillouin também tem uma forma hexagonal. Uma abordagem de ligação forte conduz a estrutura de bandas mostrada na Figura 2(b). As bandas de valência e condução se encontram nos pontos K e K' nos vértices dos hexágonos na primeira zona de Brillouin, chamados de pontos de Dirac, com uma dispersão linear para energias suficientemente pequenas, Figura 2(c) [14].

Figura 2 - (a) Estrutura do grafeno no espaço real: Célula unitária indicada pela região cinza. (b) Estrutura de bandas do grafeno. (c) Ampliação da relação de dispersão focada no ponto K para pequenas energias.



Fonte: Adaptado de MOLITOR et al. [14].

Na estrutura do grafeno as ligações covalentes entre os átomos de carbono vizinhos mais próximos são formadas por 3 ligações no plano (ligações  $\sigma$ ) através dos orbitais com hibridização  $sp^2$ . Estas ligações fortes proporcionam ao grafeno sua extraordinária resistência mecânica, tornando possível a existência de folhas isoladas de grafeno estáveis e com apenas um átomo de espessura [14-16].

A quarta ligação é atribuída ao orbital  $2p_z$  do quarto elétron de valência dos orbitais  $2s^2 2p^2$  dos carbonos, que se encontram mais fracamente ligado aos núcleos dos átomos de carbono possibilitando a estes elétrons se mover livremente no plano da rede cristalina ou serem excitados a níveis eletrônicos mais energéticos chamado de estado eletrônico  $\pi$ -deslocalizado, que é o responsável pela condução elétrica do grafeno. Os elétrons  $\pi$  livres dos dois átomos de carbono A e B da célula unitária do grafeno, Figura 2(a), se distribuem em uma banda de valência (banda  $\pi$ , estado ligante) e uma banda de condução (banda  $\pi^*$ , estado anti-ligante) da combinação dos estados eletrônicos destes átomos. Estas bandas se tocam apenas nos pontos K e K', Figuras 2(b) e 2(c) que se encontram, no caso de grafeno não dopado, exatamente no nível de Fermi, fazendo que seja um semicondutor de *gap* nulo. Apenas elétrons próximos a estes pontos podem participar do mecanismo de condução elétrica. Os dois elétrons  $\pi$  da célula unitária do grafeno ocupam completamente a banda de valência, enquanto que a banda de condução permanece vazia [14-16].

Quanto à análise de simetria da estrutura, o grafeno possui um eixo de rotação de seis vezes e um plano de simetria de reflexão horizontal, ou seja, o seu grupo puntual é o  $D_{6h}$ . Além dos três modos normais de translação, o grafeno possui três modos normais ópticos no centro da zona de Brillouin. Sendo assim, o grafeno apresenta os seguintes modos normais vibracionais:  $A_{2u}$ ,  $B_{2g}$ ,  $E_{1u}$  e  $E_{2g}$ . As representações  $A_{2u}$  e  $E_{1u}$  são translações no plano, o modo  $B_{2g}$  representa um fônon óptico em que os átomos de carbono se movem perpendicularmente ao plano do grafeno e o modo  $E_{2g}$  é uma vibração óptica duplamente degenerada no plano. Destes modos apenas o  $E_{2g}$  é um modo ativo em Raman e não há modo ativo no infravermelho [17,18].

Quando há mais de uma camada de grafeno empilhada, como no grafeno bicamada, tricamada ou mesmo no grafite, adicionam camada a camada interações atribuídas a forças fracas de Van der Waals. No entanto, mesmo interações fracas podem alterar as regras de seleção no cristal.

Wang et al. [17] relatam que de acordo com as simetrias, as camadas de grafeno são divididas em duas partes: número par ou ímpar de camadas. Experiências de difração de elétrons mostraram que o grafeno de camada múltipla possui o mesmo empilhamento que o grafite, mas com um número finito de camadas. Para grafeno com número par de camadas empilhadas, o grupo puntual é o  $D_{3d}$  e para grafeno com número ímpar de camadas empilhadas, é  $D_{3h}$ . Uma vez que a estrutura da rede e a simetria das camadas de grafeno são especificadas, os modos ativos no Raman e infravermelho podem ser previstas pela teoria de grupos.

### 3.1.2. FORMAS DE GRAFENO E PRINCIPAIS MÉTODOS DE OBTENÇÃO

O grafeno pode se apresentar basicamente em três formas:

a) Camada simples (monocamada), grafeno propriamente dito, obtido por processo de esfoliação micromecânica a partir de grafite pirolítico altamente orientado com uso de fita adesiva, *scotch-tape*, e depositado sobre superfície de silício; crescimento epitaxial sobre uma superfície isolante (tal como SiC); deposição química de fase vapor (CVD) sobre superfícies de monocristais metálicos (por exemplo Ni, Cu); descarga por arco de grafite, sobre condições adequadas; uso de grafite intercalado como material de partida; preparação de suspensões coloidais

apropriadas em solventes selecionados e redução de folhas de óxido de grafeno [19,20].

b) Grafeno de uma a três camadas. Obtido através de dispersão de óxido de grafeno em solventes orgânicos como DMF, NMP, etileno glicol e THF a partir de óxido de grafeno obtido a partir do método de Hummers seguida do uso de dispersão e sonificação nos solventes citados acima; a partir de um substrato livre a pressão atmosférica em reator de plasma de micro-ondas em que gotas de etanol líquido são passados através de um plasma de argônio; sintetizado sobre substrato de aço inoxidável a 500 °C de plasma de micro-ondas pelo método de CVD numa atmosfera de 10 % de metano e 90 % de hidrogênio à pressão de 30 torr e uma taxa de 200 cm<sup>3</sup>/min e descarga por arco de grafite em hidrogênio que parece produzir principalmente duas a três camadas [19].

c) Poucas ou algumas camadas de grafeno. Partindo de grafite e empregando esfoliação química, grafeno de alta qualidade com número predeterminado de camadas pode ser obtido. Usando grafite artificial, flocos de pó de grafite, grafite Kish ou flocos de grafite natural como material de partida, cerca de 80% do produto final obtido encontra-se como monocamada, simples ou dupla camadas, dupla e tripla camadas e também algumas camadas, quatro a dez. Mistura de algumas camadas (4 a 10) e grafeno espesso (> 10 camadas) é obtido quando partindo de grafite pirolítico altamente orientado. Transferência em grande escala de monocamada e algumas camadas de grafeno a partir de SiO<sub>2</sub>/Si para qualquer outro tipo de material substrato também tem sido reportado [19].

Atualmente os métodos de síntese mais comuns e utilizados para a produção de grafeno são esfoliação micromecânica, deposição química de vapor em substratos metálicos, crescimento epitaxial em substratos de SiC, redução química de óxido de grafite, esfoliação de grafite em fase líquida e ainda descompactação de nanotubos de carbono [21,22].

A Tabela 1 apresenta um resumo dos principais métodos de síntese atualmente utilizados para a produção de grafeno e observações referentes a estes [22].

Tabela 1 - Resumo dos principais métodos de síntese utilizados atualmente para produção de grafeno e observações [22].

<b>Método de síntese de grafeno</b>	<b>Observações</b>
Esfoliação micromecânica	<p>Flakes de 5 a 100 <math>\mu\text{m}</math>            Produção em pequena escala            Alto custo            Alta qualidade            Filmes irregulares            Propósito de pesquisa</p>
Deposição química de vapor em substratos metálicos (Ni, Cu, Co)	<p>Filmes finos (<math>\leq 75 \mu\text{m}</math>)            Escalabilidade moderada            Alto custo            Alta qualidade            Processo a altas temperaturas (<math>&gt;1000 \text{ }^\circ\text{C}</math>)            Aplicações: Telas sensíveis ao toque, janelas inteligentes, LCDs e OLEDs flexíveis, células solares.</p>
Crescimento epitaxial em substratos de SiC	<p>Filmes finos (<math>&gt; 50 \mu\text{m}</math>)            Baixo rendimento            Alto custo            Alta qualidade            Processo a altas temperaturas (<math>1500 \text{ }^\circ\text{C}</math>)            Substrato muito caro            Aplicações: Transistores, circuitos, interconectores, memória, semicondutores.</p>
Redução química de óxido de grafite	<p>Nanoflakes/pó (nm a poucos <math>\mu\text{m}</math>)            Alta escalabilidade            Baixo custo            Baixa impureza            Alta densidade de defeitos            Aplicações: Tintas condutivas, cargas para polímeros, eletrodos de baterias, supercapacitores, sensores.</p>
Esfoliação de grafite em fase líquida	<p>Nanofolhas (nm a poucos <math>\mu\text{m}</math>)            Alta escalabilidade            Baixo rendimento            Qualidade moderada            Baixo custo            Impuro            Aplicações: Carga para polímeros, eletrodos transparentes e sensores.</p>
Descompactação de nanotubos de carbono	<p>Nanofitas (poucos <math>\mu\text{m}</math>)            Escalabilidade moderada            Alto rendimento            Alta qualidade            Potencialmente de baixo custo            Aplicações: FETs, interconectores, NEMs e compósitos.</p>

### 3.1.3. PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DO GRAFENO

O grafeno possui uma gama única de propriedades que tem despertado grande interesse nos pesquisadores. Estas propriedades, no entanto, podem variar de acordo com o método de obtenção empregado e ainda é alvo de estudo.

Park & Ruoff [23] citam em seu trabalho algumas propriedades notáveis do grafeno como valores elevados de seu módulo de Young ( $\sim 1.100$  GPa), resistência a fratura (125 GPa), condutividade térmica ( $\sim 5.000$  W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>), mobilidade dos portadores de carga (200.000 cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>) e área de superfície específica (valor calculado, 2.630 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), além de fenômenos de transporte, como efeito Hall quântico.

Du & Cheng [21] comentam que as propriedades intrínsecas do grafeno dependem de sua perfeição estrutural, que é fortemente afetada pelos métodos de síntese.

A natureza dos portadores de carga do grafeno proporciona características especiais e diferentes de semicondutores convencionais. Em semicondutores convencionais os portadores de carga possuem massa efetiva não nula e seu comportamento pode ser bem descrito pela Equação de Schrödinger. No grafeno a interação com a rede periódica em forma de colmeia periódica dá origem a novas quase-partículas descritas pela Equação de Dirac a baixas energias, e comportando-se como partículas sem massa. Isso dá ao grafeno a propriedade de alta condutividade elétrica [15].

A propriedade de alta condutividade elétrica faz do grafeno objeto de estudo em pesquisas e desenvolvimento de vários dispositivos eletrônicos como transistores em chips de computador entre outros dispositivos eletrônicos de alta frequência e alta potência. Revestimentos condutores flexíveis contendo grafeno podem ser elaborados para fabricação de monitores ou telas de toque (*touch-screen*) dobráveis e tintas que mudam de cor através da aplicação de correntes elétricas fracas. Grafeno pode ainda ser usado em estudos de novas gerações de células solares, baterias elétricas, capacitores, sensores para detectar moléculas, membranas para separação de líquidos e gases, embalagens para alimentos, tintas condutivas, além de outros processos industriais. As excelentes propriedades mecânicas podem ser utilizadas para produzir implantes médicos mais duradouros, turbinas eólicas mais resistentes, aeronaves mais leves e equipamentos esportivos com melhor performance [7,24].

Na Figura 3 é apresentado um resumo ilustrado, mostrando as principais aplicações atualmente em estudo para o grafeno [24].

Figura 3 - Resumo ilustrado das principais aplicações atualmente em estudo para o grafeno.



Fonte: Adaptado de RAY [24].

### 3.1.4. CARACTERIZAÇÃO DE GRAFENO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

Soldano et al. [16] afirmam que os tipos de grafeno podem ser analisados e caracterizados por microscopia óptica, microscopia de força atômica (AFM), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia de fotoemissão com resolução angular (ARPES), espectroscopia Raman e espectroscopia Rayleigh.

Atualmente a técnica de espectroscopia Raman tem sido amplamente utilizada como técnica de análise para caracterização de materiais baseados em carbono [8,25].

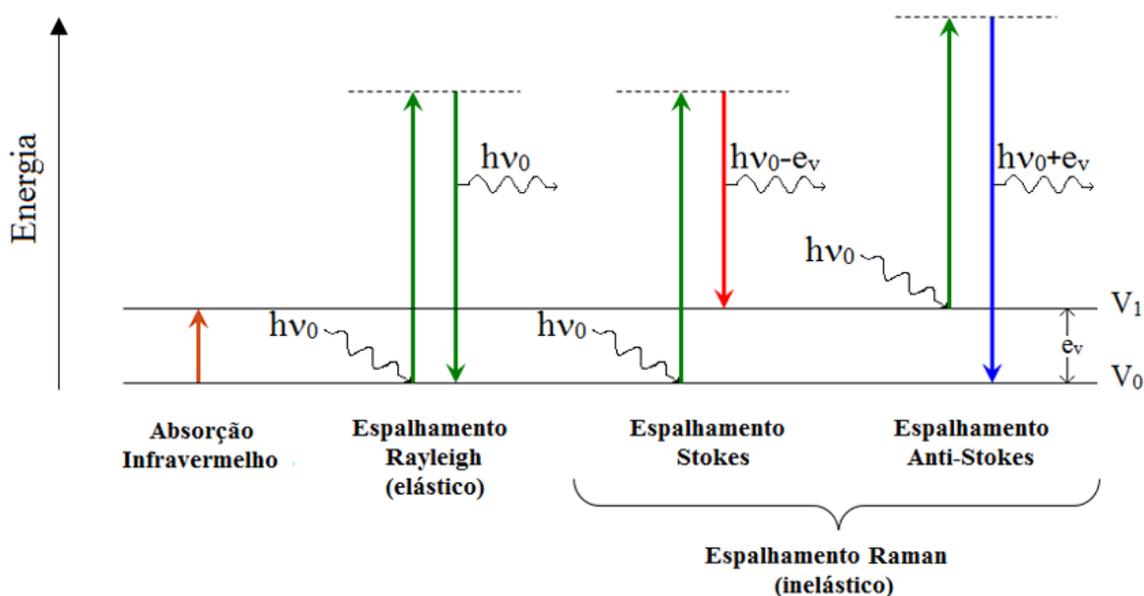
A técnica de espectroscopia Raman é baseada na detecção de luz espalhada inelasticamente, proveniente da interação de uma radiação monocromática com a matéria, e está relacionada com transições vibracionais e rotacionais de moléculas. Ao incidir radiação monocromática na superfície de uma amostra, essa radiação pode ser espalhada elasticamente, conhecido como espalhamento Rayleigh ou então ser espalhada inelasticamente, conhecido como espalhamento ou deslocamento Raman. O deslocamento para frequências menores (para o vermelho) que a linha de Rayleigh (igual a frequência da radiação incidente) é chamado de espalhamento Stokes e o deslocamento para frequências maiores (para o azul) é chamado de espalhamento anti-Stokes [26,27].

Os fótons da radiação incidente interagem com as moléculas da amostra. Se um modelo de partículas é usado, pode-se considerar o feixe de radiação como composto de um mar de fótons de energia  $h\nu$  e a radiação espalhada pode ser vista como colisões destes fótons com a molécula [28].

A figura 4 retrata esquematicamente o diagrama de energia para o efeito Raman. A interação de um fóton de energia  $h\nu_0$  com a molécula no estado fundamental ( $V_0$ ) leva a molécula momentaneamente para um nível de energia mais elevado, ou estado virtual, que é instável a temperatura ambiente e não necessariamente um estado estacionário da molécula. Se a molécula deixa este nível instável, ela pode espalhar ou interagir com um fóton e retornar ao estado fundamental. Neste caso o fóton espalhado tem a mesma energia do fóton incidente e então o espalhamento Rayleigh ocorre. Por outro lado, se a molécula passar para um estado vibracional excitado ( $V_1$ ), a energia do fóton espalhado será igual à energia do fóton de excitação menos a diferença entre os níveis de energia dos estados fundamental e excitado ( $h\nu_0 - e_v$ ). Neste caso, a frequência do fóton espalhado será menor que a do fóton incidente, dando origem à chamada linha de Stokes. Uma linha anti-Stokes é observada quando a molécula num nível excitado ( $V_1$ ) passar para um nível de energia maior ou estado virtual, instável, por interação com um fóton incidente e decair para o estado fundamental espalhando um fóton. A energia do fóton espalhado é igual a energia do fóton incidente mais a diferença entre os níveis de energia dos estados fundamental e excitado ( $h\nu_0 + e_v$ ), assim a frequência do fóton espalhado será maior que a do fóton incidente. A diferença entre os níveis de energia

( $e_v$ ) do estado vibracional fundamental ( $V_0$ ) e do estado vibracional excitado ( $V_1$ ) é equivalente a uma absorção no infravermelho [26,28-29].

Figura 4 – Diagrama de energia para o efeito Raman.



Fonte: Adaptado de SALA [26], FREEMAN [28], McCREERY [29].

O espalhamento Raman anti-Stokes pode ser produzido quando as moléculas recebem energia do ambiente (calor), excitando algumas delas a seus modos normais de vibração. Normalmente, numa amostra à temperatura ambiente, o número de moléculas que estão no estado fundamental é muito maior que o de moléculas já excitadas termicamente. Portanto, o número de processos do tipo Stokes é maior que o número de processos anti-Stokes e suas linhas são consideravelmente mais fracas.

Espectros Raman usualmente contém apenas linhas Stokes. As posições das bandas nos espectros Raman, comumente chamados de deslocamentos, geralmente são apresentadas em número de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ), e as intensidades das bandas em unidades de contagem arbitrária.

Na medida que as energias dos fótons espalhados são maiores ou menores em relação à radiação de excitação, as frequências das bandas espectrais observadas são deslocadas a partir da frequência da radiação incidente. Estes incrementos de energia quantizados correspondem a diferenças entre níveis

rotacionais e vibracionais da molécula em estudo e, em muitos casos, a magnitude dos deslocamentos Raman na frequência corresponde exatamente às frequências de absorção no infravermelho. Deslocamentos Raman são medidos a partir da linha de excitação, que arbitrariamente é tomada como zero numa escala relativa de frequência. Não importa qual a frequência da linha do laser utilizado como fonte de excitação, o espectrômetro irá ler o mesmo deslocamento [28].

O efeito Raman é relativamente um processo ineficiente, compreendendo a uma fração muito pequena, pois aproximadamente  $10^{-6}$  dos fótons incidentes são espalhados inelasticamente [27,28].

A fluorescência, capacidade de uma substância emitir fótons quando exposta a uma radiação, é um fenômeno que compete com o espalhamento Raman e se estiver presente será maior que o espalhamento e irá mascarar o espectro Raman [28-30].

Ferrari & Basko [31] descrevem que a espectroscopia Raman é uma técnica importante para estudo de grafeno. A ausência de uma banda de lacuna (*bandgap*) faz com que todos os comprimentos de onda da radiação incidente ressoem, portanto, o espectro Raman contém informações sobre estrutura atômica e propriedades eletrônicas.

Nanda et al. [32] comentam que a espectroscopia Raman está se apresentando como uma poderosa técnica analítica para análise qualitativa e quantitativa de grafeno e compostos relacionados ao grafeno.

Dresselhaus et al. [8] relatam que para carbonos  $sp^2$  como grafeno e nanotubos de carbono a espectroscopia Raman pode fornecer informações sobre o tamanho dos cristalitos, o agrupamento da fase  $sp^2$ , a presença de hibridação  $sp^2-sp^3$  e a introdução de impurezas químicas, a magnitude da densidade de massa, o intervalo de energia óptica, constantes elásticas, doping, defeitos e outras desordens de cristal, estrutura de borda, tensão, número de camadas de grafeno, diâmetro do nanotubo, quiralidade, curvatura e, finalmente, o comportamento metálico versus semicondutor e a ciência dos *excitons* (estado ligado de um elétron e um buraco de elétrons que são atraídos um para o outro pela força eletrostática de Coulomb) que tornam os nanotubos de carbono únicos.

A característica principal em espectros Raman de materiais à base de grafite/grafeno são as bandas G (que corresponde ao fônon  $E_{2g}$  no centro da zona de

Brillouin), D (que corresponde aos modos de vibração coletivos dos anéis dentro da rede do grafeno, mas para ser ativo o anel deve estar adjacente a uma borda de grafeno ou a um defeito) e 2D (que corresponde a um processo de segunda ordem). Qualquer mudança em forma, posição e intensidades relativas refletem a evolução estrutural e propriedades eletrônicas [31,33-34].

Dresselhaus et al. [35] relatam que para grafeno monocamada os espectros Raman consistem em apenas duas características espectrais dominantes permitidas. Uma está associada ao modo óptico longitudinal (LO) do fônon, a chamada banda G, e a outra é uma dispersão de segunda ordem, especialmente intensa, a chamada banda 2D.

A banda D geralmente é encontrada na faixa de 1330-1340  $\text{cm}^{-1}$  e a banda G em torno de 1580  $\text{cm}^{-1}$ . A banda D é conhecida como banda de desordem, defeito ou ainda banda do diamante, podendo representar ligações  $\text{sp}^3$  (configuração tetragonal) ou desordens nas ligações de hibridização  $\text{sp}^2$  (configurações de borda para o grafeno). A banda G é conhecida como a banda do grafite ou banda tangencial, refere-se às ligações  $\text{sp}^2$  entre carbonos na configuração planar. Ocorre ainda a banda D' próxima a 1620  $\text{cm}^{-1}$  também relacionada a desordem ou defeitos na estrutura [36-41].

A banda 2D encontrada em torno de 2700  $\text{cm}^{-1}$  é a banda utilizada para a identificação de grafeno ou camadas de grafeno. É o pico mais intenso para espectros Raman de grafeno, além de possuir largura de meia altura (FWHM) próximo de 30  $\text{cm}^{-1}$ . Ela é de forma simétrica e resulta do espalhamento de um elétron por dois fônons [36,37]. Esta banda é muito importante para caracterizar e distinguir os diferentes tipos de grafeno em termos de número de camadas e formas de empilhamento [34,42].

A Tabela 2 contém o resumo das principais bandas presentes em espectros Raman de materiais à base de grafite/grafeno.

Tabela 2 - Principais bandas presentes em espectros Raman de materiais à base de grafite/grafeno.

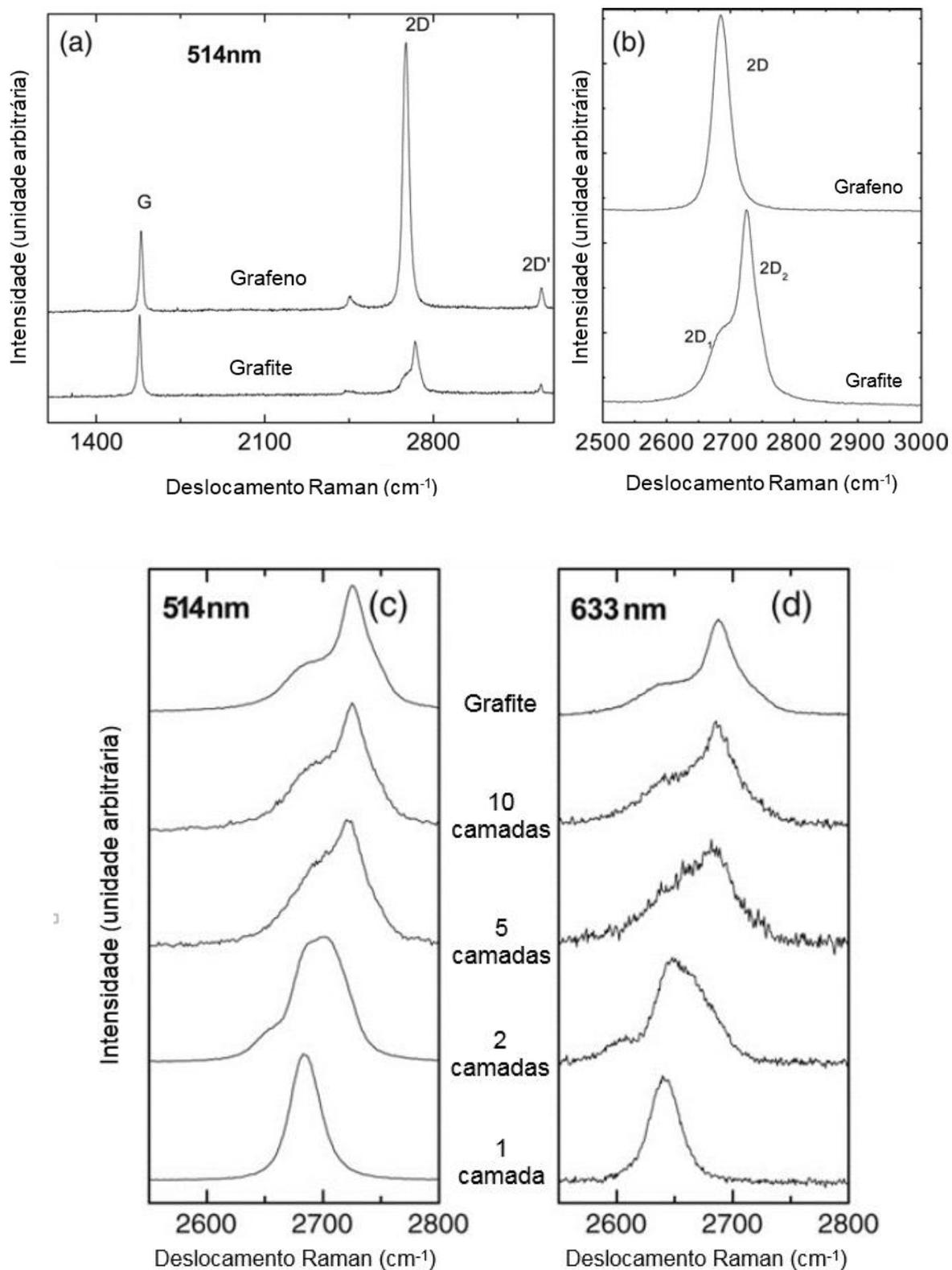
Banda	Deslocamento Raman (cm <sup>-1</sup> )	Observações
D	1330 - 1340	Banda de desordem, defeito ou ainda banda do diamante podendo representar ligações sp <sup>3</sup> (configuração tetragonal) ou desordens nas ligações de hibridização sp <sup>2</sup> (configurações de borda para o grafeno).
G	1580	Banda do grafite ou banda tangencial, refere-se às ligações sp <sup>2</sup> entre carbonos na configuração planar.
D'	1620	Desordem ou defeitos na estrutura.
2D	2700	Utilizada para a identificação de grafeno ou camadas de grafeno. É o pico mais intenso para espectros Raman de grafeno, além de possuir FWHM próximo de 30 cm <sup>-1</sup> . Ela é de forma simétrica e resulta do espalhamento de um elétron por dois fônons.

Ferrari [42] compara em seu trabalho os espectros Raman de grafeno e grafite medidos com linha de excitação de 514 nm, Figura 5(a). Os dois picos característicos mais intensos são a banda G em 1580 cm<sup>-1</sup> e a banda 2D ~2700 cm<sup>-1</sup>. O autor também relata sobre a mudança significativa na intensidade e forma da banda 2D do grafeno comparada com a do grafite, Figuras 5(a) e 5(b).

Observa-se claramente nas Figuras 5(a) e 5(b), respectivamente, que, para o grafeno, a banda 2D é muito mais intensa e mais simétrica quando comparada com a intensidade e simetria da banda 2D do grafite. Segundo Ferrari [42] a banda 2D para o grafite consiste em duas componentes, 2D<sub>1</sub> e 2D<sub>2</sub> que são aproximadamente ¼ e ½ da altura da banda G, respectivamente. E para o grafeno monocamada a banda 2D consiste em uma única banda estreita aproximadamente quatro vezes mais intensa que a banda G.

O autor mostra também a evolução da banda 2D como uma função do número de camadas usando lasers de comprimento de onda de 514 nm e 633 nm, Figuras 5(c) e 5(d). Estes espectros indicam imediatamente que o grafeno bicamada apresenta uma banda 2D muito mais alargada e deslocada em relação ao grafeno monocamada, assim como grafeno com maior número de camadas (cinco, dez) e o próprio grafite.

Figura 5 - (a) Comparação de um espectro Raman de grafeno com um espectro Raman de grafite medido em 514 nm. (b) Comparação da banda 2D em grafeno e grafite. (c) e (d) Evolução da banda 2D como uma função do número de camadas de grafeno para linhas de excitação de 514 e 633 nm.

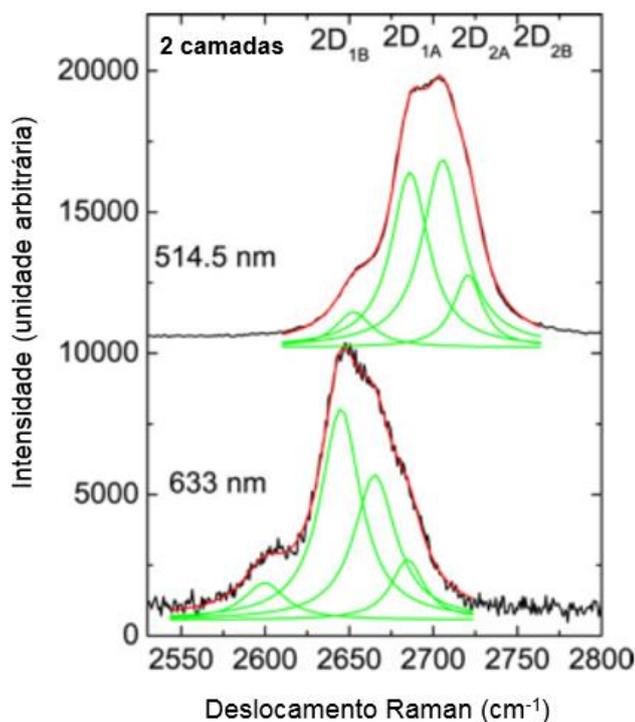


Fonte: Adaptado de FERRARI [42].

Nas Figuras 5(c) e 5(d) estão mostradas ainda que um aumento adicional do número de camadas leva a uma diminuição significativa da intensidade relativa das bandas  $2D_1$  de menor frequência. Para mais que cinco camadas de grafeno o espectro Raman torna-se dificilmente distinguível comparado ao grafite. Assim a espectroscopia Raman, segundo Ferrari [42], pode identificar claramente monocamadas, bicamadas e até poucas (menos que cinco) camadas.

A banda 2D do grafeno bicamada é também bastante diferente comparando com o grafite. Ela tem quatro componentes,  $2D_{1B}$ ,  $2D_{1A}$ ,  $2D_{2A}$  e  $2D_{2B}$ , duas das quais,  $2D_{1A}$ ,  $2D_{2A}$ , tem intensidades relativas maiores que as outras duas como mostrado na Figura 6.

Figura 6 - As quatro componentes da banda 2D para um grafeno bicamada.

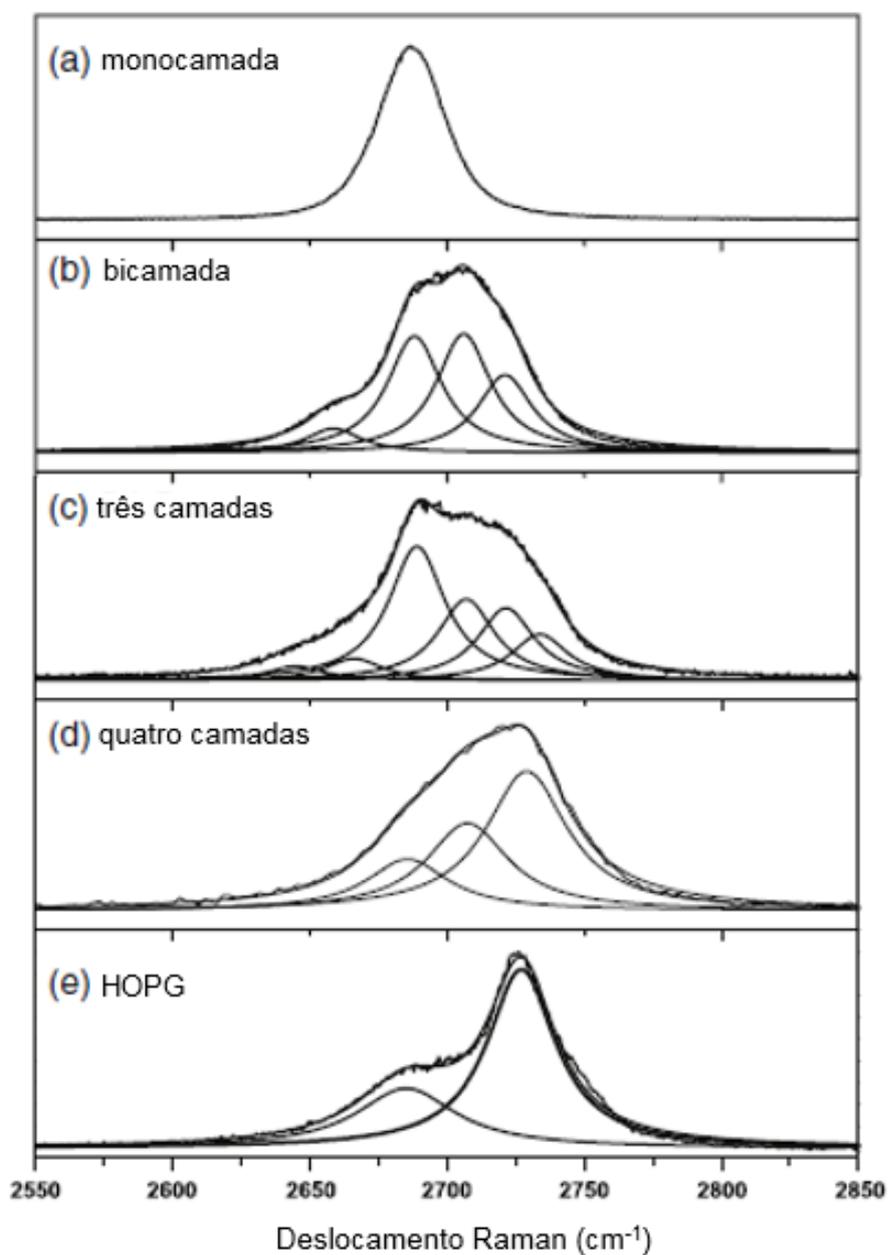


Fonte: Adaptado de FERRARI [42].

Na Figura 7 compara-se os espectros Raman na região da banda 2D para (a) grafeno monocamada, (b) grafeno bicamada, (c) grafeno com três camadas, (d) grafeno com quatro camadas e (e) HOPG, mostrando a evolução do espectro Raman com o número de camadas e também os respectivos ajustes lorentzianos para a banda 2D [43]. A partir destes espectros nota-se que a banda 2D tem um alargamento

e um aumento no número de curvas de ajuste lorentziano ao passar de monocamada até três camadas de grafeno e depois um afinamento e uma diminuição no número de curvas de ajuste lorentziano a partir de quatro camadas de grafeno até chegar no HOPG.

Figura 7 - Espectros Raman da banda 2D medidos com laser de energia de 2,41 eV para grafeno (a) monocamada, (b) bicamada, (c) três camadas, (d) quatro camadas e (e) HOPG (grafite pirolítico altamente orientado).



Fonte: Adaptado MALARD et al. [43].

Malard et al. [43] verificaram que o ponto de viragem no espectro Raman, que distingue a banda 2D do HOPG e de poucas camadas de grafeno começa a acontecer para quatro camadas, em que a análise experimental é dada por ajuste de três bandas. Na Figura 7(d) é possível verificar que o lado de alta frequência (acima de  $2700\text{ cm}^{-1}$ ) da banda 2D tem uma intensidade maior do que a de menos camadas de grafeno, indicando a passagem para HOPG, que tem seu pico de maior intensidade em frequências mais altas. Os autores ainda comentam que um grafite turbostrático, na qual o empilhamento das camadas de grafeno é rotativamente aleatório em relação ao eixo, também apresenta uma banda 2D com ajuste lorentziano único semelhante ao grafeno monocamada (FWHM  $\sim 24\text{ cm}^{-1}$ ), porém com largura bem maior (FWHM  $\sim 45\text{-}60\text{ cm}^{-1}$ ). Além disso, a relação das intensidades da banda 2D e da banda G, I2D/IG, é muito menor para o grafite turbostrático e a frequência da banda 2D é deslocada para maiores valores, comparado ao grafeno monocamada.

A relação ID/IG de intensidade das bandas D e G permite fazer uma estimativa da desordem ou defeitos da estrutura [42]. Uma relação I2D/IG pode também proporcionar uma ideia sobre a qualidade do grafeno obtido.

Sato et al. [44] afirmam que a banda D tem sido utilizada para estimar o tamanho de cristalito,  $L_a$ , em aglomerados grafiticos em materiais de carbonos desordenados, uma vez que a relação de intensidade integrada ID/IG (a intensidade integrada da banda D dividida pela intensidade integrada da banda G) é inversamente proporcional ao tamanho de cristalito ( $L_a$ ).

Cançado et al. [45] relatam que a caracterização estrutural de defeitos no grafeno pela espectroscopia Raman já produziu protocolos bem estabelecidos para a quantificação de ambas as concentrações de defeitos pontuais e tamanhos de cristalitos separadamente.

Cançado et al. [46] mostram um estudo sistemático da razão entre as intensidades integradas das bandas D e G (ID/IG) em nanografites com diferentes tamanhos de cristalitos,  $L_a$ , usando diferentes energias de excitação. Os autores apresentam então uma fórmula geral, a Equação 1, para o cálculo do tamanho de cristalito ( $L_a$ ) de nanografites

$$L_a(nm) = \frac{560}{E_l^4} \left( \frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (1)$$

onde  $E_l$  é a energia de excitação do laser usada no experimento de Raman em unidades de eV. Considerando o comprimento de onda ( $\lambda_l$ ) da linha do laser, em nanômetros, a Equação 1 pode ser reescrita como

$$L_a(nm) = (2,4 \times 10^{-10}) \lambda_l^4 \left( \frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (2)$$

Cançado et al. [37] afirmam que em grafeno com defeitos pontuais, a distância entre defeitos,  $L_D$ , é uma medida da quantidade de desordem e recentes experimentos mostram que diferentes métodos devem ser usados para quantificar  $L_D$  e  $L_a$  por espectroscopia Raman. Os autores propõem o uso da Equação 3 para o cálculo da distância entre defeitos ( $L_D$ )

$$L_D^2(nm^2) = (1,8 \pm 0,5) \times 10^{-9} \lambda_l^4 \left( \frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (3)$$

Quando  $L_D > 10$  nm, a densidade de defeitos,  $n_D$ , pode ser estimada através da Equação 4 [37,47]

$$n_D(cm^{-2}) = \frac{(1,8 \pm 0,5) \times 10^{22}}{\lambda_l^4} \left( \frac{I_D}{I_G} \right) \quad (4)$$

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estão descritos os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento do trabalho.

### 4.1. MATERIAIS

Os materiais empregados para o desenvolvimento deste trabalho foram:

- Grafite, Micrograf 99503 UJ, fornecido pela Nacional de Grafite (G1);
- Grafite, Grafmax FP 40, fornecido pela Nacional de Grafite (G2);
- Óxido de grafite, fornecido pela Nacional de Grafite (GO);
- Grafite de lapiseira 1.6;
- Bastão de carvão para desenho;
- Álcool etílico 95% P.A., marca Neon;
- Persulfato de amônio P.A., marca Neon;
- Peróxido de hidrogênio P.A. 35%, marca Neon;
- N,N-Dimetilformamida P.A., marca Vetec;
- Hidróxido de amônio P.A. 28-30%, marca Neon;
- Água destilada;
- Tolueno P.A., marca Neon;
- Fita adesiva (fita mágica), marca Scotch;
- Amostras de grafeno obtidas por CVD em substrato de cobre obtidas na PUC-RJ
- Amostras de grafeno transferidas para substrato de SiO<sub>2</sub>/Si obtidas na PUC-RJ

### 4.2. MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE GRAFENO

#### 4.2.1. MÉTODO FÍSICO-QUÍMICO EM FASE LÍQUIDA COM USO DE MICRO-ONDAS

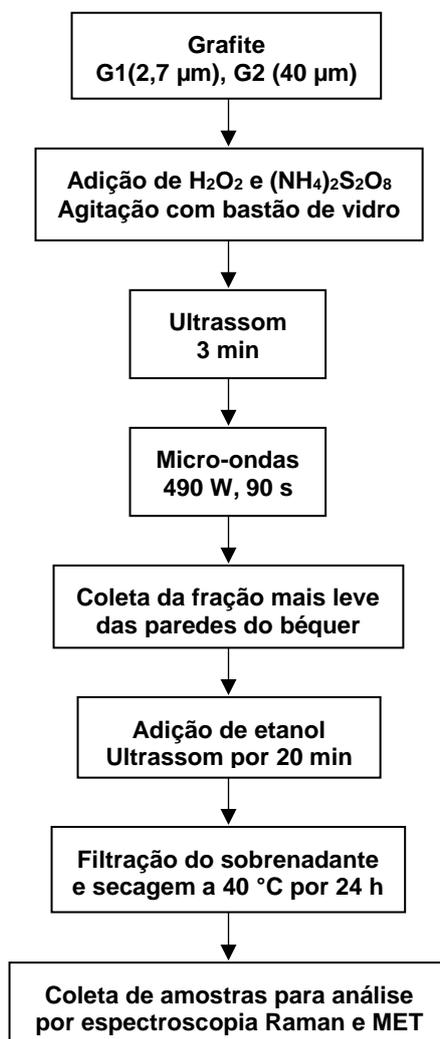
Para este método foram utilizadas duas diferentes rotas de síntese. A primeira rota partindo de grafites com duas diferentes granulometrias, diâmetro médio de partículas 2,7 µm (G1) e 40 µm (G2) com pureza superior a 99%, peróxido de hidrogênio P.A. e persulfato de amônio P.A. utilizando o método proposto por Sridhar

et al. [48] com pequenas modificações, neste caso as sínteses foram realizadas com as mesmas proporções de reagentes para ambos os grafites G1 e G2. E a segunda rota partindo de óxido de grafite (GO) e utilizando n,n-dimetilformamida (DMF) e água destilada adaptado do procedimento descrito por Chen et al. [49].

Na tentativa de reproduzir o resultado de Sridhar et al. [48] com pequenas modificações, foi utilizada a mistura de reagentes na proporção 2:1:0,1 grafite (100 mg), peróxido de hidrogênio a 35% (141 mg) e persulfato de amônio (5 mg). Após efetuar a mistura em um copo de béquer com auxílio de bastão de vidro a temperatura ambiente, foi feita a ultrassonificação em banho de ultrassom, Unique - Ultracleaner 1440A, por 3 minutos e subseqüentemente, colocou-se o béquer em micro-ondas doméstico da marca Brastemp a 70% da potência, 490 W, por 90 segundos. Durante a reação foram observados pontos brilhantes devido à natureza da reação de explosiva com os peróxidos.

Foi realizada então numa segunda etapa, uma nova ultrassonificação do produto obtido por mais 5 minutos seguida de separação por centrifugação com uso da centrífuga Herolab usando tubos de vidro e velocidade de 3000 rpm por 5 minutos. A parte mais leve contendo supostamente o grafeno que atingiria o topo do tubo de centrífuga. Porém esta etapa não alterou os resultados da etapa anterior, e então repetiu-se esta etapa sem realizar a centrifugação retirando a parte superior e das laterais do béquer da primeira etapa, passando então para uma terceira etapa de purificação com etanol, dispersando o produto da etapa anterior e ultrassonificando novamente por 20 minutos. Os sobrenadantes então identificados de Gfn-G1 (obtido a partir do grafite G1) e Gfn-G2 (obtido a partir do grafite G2) foram então filtrados, secos em estufa a 40 °C por 24 horas e recolhidos para análise por espectroscopia Raman. A amostra Gfn-G2 foi recolhida para análise por microscopia eletrônica de transmissão. Um esquema das etapas envolvidas durante o processo está mostrado na Figura 8.

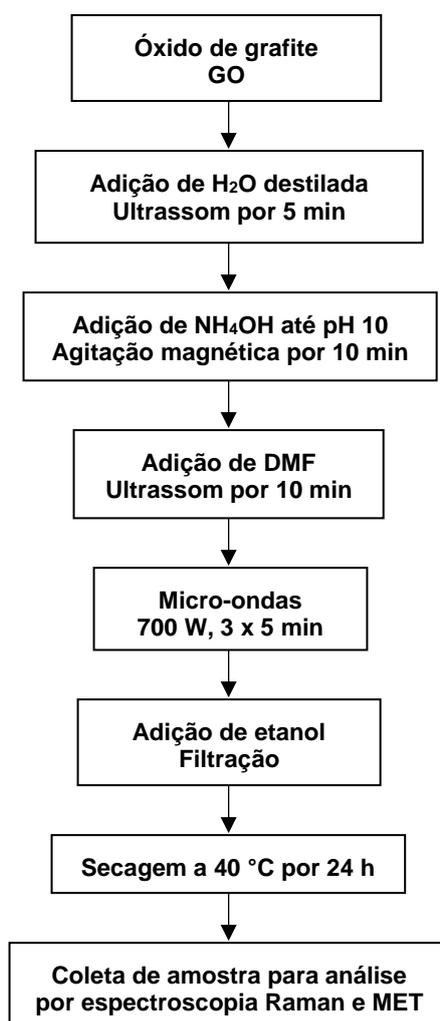
Figura 8 - Esquema das etapas envolvidas no processo de obtenção de grafeno via método físico-químico em fase líquida com uso de micro-ondas, grafite,  $H_2O_2$  e  $(NH_4)_2S_2O_8$ .



Foram realizadas também sínteses em meio do solvente n,n-dimetilformamida (DMF) com uso de micro-ondas a partir do óxido de grafite (GO), adaptado do procedimento descrito por Chen et al. [49]. Em 6 ml de água destilada foram adicionados 20 mg de óxido de grafite e ultrassonificado em banho de ultrassom por 5 minutos. Hidróxido de amônio foi acrescentado até atingir pH 10, mantendo agitação magnética por aproximadamente 10 minutos. Após foram adicionados 20 ml de DMF e ultrassonificado novamente por mais 10 minutos. A dispersão obtida foi colocada em tudo de teflon e então levada ao micro-ondas, variando potência do mesmo e tempo de exposição. Os melhores resultados obtidos sem ocorrer problemas durante a permanência no micro-ondas, como projeção da solução para fora do tubo, foram alcançados utilizando 5 ml da dispersão, 3 vezes de 5 minutos de exposição com

potência máxima de 700 W. Posteriormente foram realizadas lavagens adicionando 30 ml de etanol e filtrando por duas vezes. O produto obtido, denominado Gfn-GO, foi seco a 40 °C por 24 horas e recolhido para análise por espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de transmissão. Um esquema das etapas envolvidas durante o processo está mostrado na Figura 9.

Figura 9 - Esquema das etapas envolvidas no processo de obtenção de grafeno via método físico-químico em fase líquida com uso de micro-ondas, óxido de grafite e n,n-dimetilformamida.



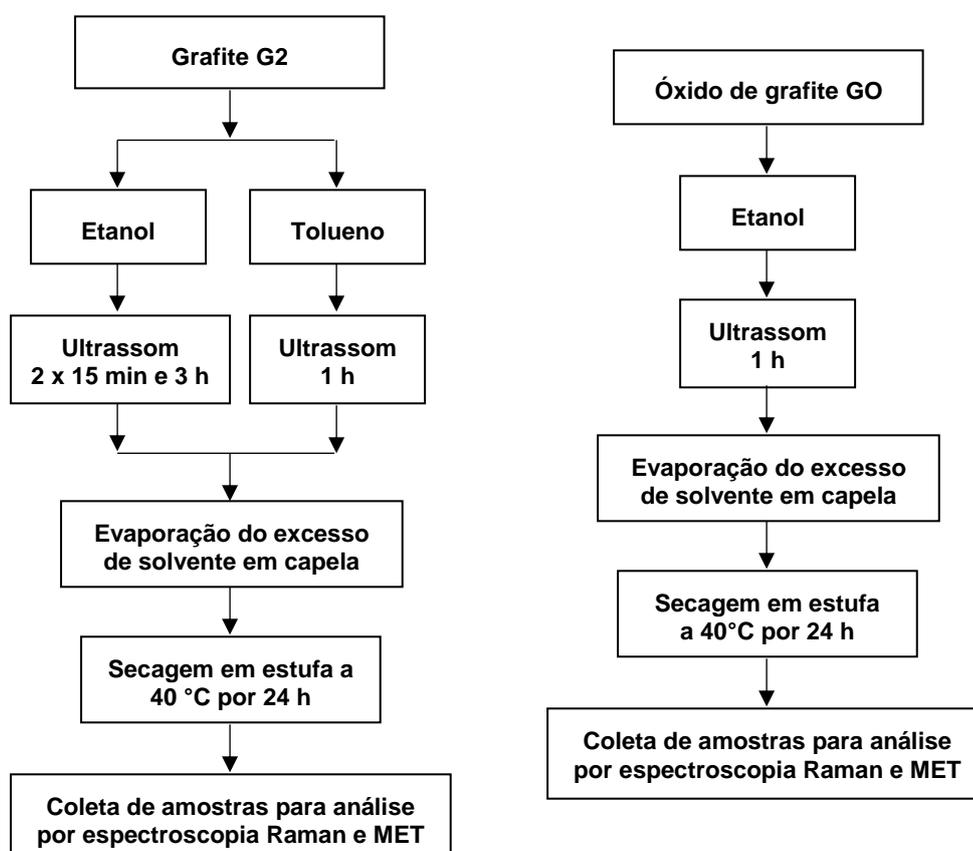
#### 4.2.2. MÉTODO FÍSICO-QUÍMICO EM FASE LÍQUIDA COM USO DE ULTRASSOM

Foram realizados testes utilizando o ultrassom de ponteira VCX 750 da marca Sonics & Materials, Inc com ponteira introduzida na dispersão. Os testes foram conduzidos utilizando como material de partida grafite com tamanho médio de

partícula de 40  $\mu\text{m}$  (G2) e óxido de grafite. Os solventes utilizados foram etanol e tolueno. O etanol foi utilizado com grafite e óxido de grafite. O tolueno foi testado apenas com o grafite.

As dispersões de grafite G2 em etanol foram ultrassonicadas por 30 minutos (2 vezes de 15 minutos) e 3 horas. A dispersão em tolueno foi ultrassonicada por 1 hora. O óxido de grafite disperso em etanol foi ultrassonicado por 1 hora. Amostras, denominadas US-1, US-3, US-4 e US-2, respectivamente, foram secas evaporando o excesso de solvente em capela e posteriormente em estufa a 40°C por 24 horas e então coletadas para análises por espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura. Um esquema das etapas envolvidas durante o processo está mostrado na Figura 10.

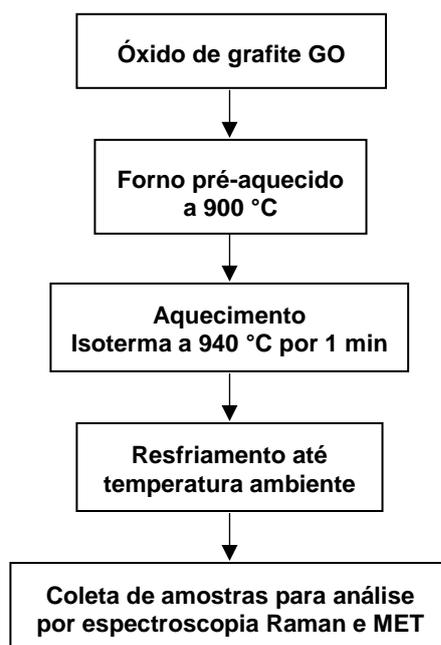
Figura 10 - Esquema das etapas envolvidas no processo de obtenção de grafeno via método físico-químico em fase líquida com uso de ultrassom. A direita as etapas para obtenção do grafeno a partir do óxido de grafite GO e a esquerda as etapas para obtenção do grafeno a partir do grafite G2.



#### 4.2.3. MÉTODO DE EXPANSÃO TÉRMICA

As expansões térmicas foram realizadas com uso do Forno elétrico, tipo mufla, da marca Sanchis. Aproximadamente 20 mg de óxido de grafite foram colocados em cadinho de cerâmica com tampa e levada ao forno que foi previamente aquecido a 900 °C. O forno foi então programado para aquecer até 1000 °C e manter uma isoterma por 1 minuto. A temperatura real na isoterma de 1 minuto foi de aproximadamente 940 °C. A amostra, denominada GO-1000-60, foi então retirada do forno e deixada para resfriar. Uma porção da amostra foi coletada para análises por espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura. Um esquema das etapas envolvidas durante o processo está mostrado na Figura 11.

Figura 11 - Esquema das etapas envolvidas no processo de obtenção de grafeno via método de expansão térmica.

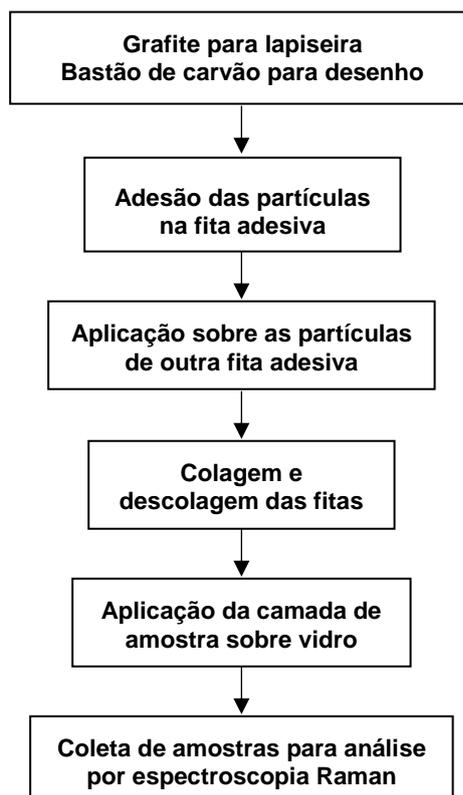


#### 4.2.4. MÉTODO DE ESFOLIAÇÃO MICROMECAÂNICA

A esfoliação micromecânica foi realizada com grafite utilizados em lapiseiras 1.6 e carvão utilizado para desenhos. Inicialmente foi realizada a adesão das partículas do material de partida sobre uma fita adesiva (fita mágica) da marca Scotch, friccionando o mesmo contra a fita. Posteriormente foi aderida sobre o material outra fita adesiva e posteriormente com a técnica de colagem e descolagem do adesivo

obter uma camada ou camadas de grafeno. A amostra denominada Gfn-fita, obtida a partir do grafite utilizado em lapiseiras 1.6, foi então aderida à superfície de uma placa de vidro para microscópio e analisada por espectroscopia Raman. Um esquema das etapas do processo está mostrado na Figura 12.

Figura 12 - Esquema das etapas envolvidas no processo de obtenção de grafeno via método de esfoliação micromecânica.



#### 4.2.5. MÉTODO QUÍMICO DE DEPOSIÇÃO DE FASE VAPOR (CVD)

A obtenção de grafeno via método químico de deposição de fase vapor foi realizada na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio). O método utilizado foi baseado no procedimento utilizado por Li et al. [50]. A camada de grafeno foi crescida sobre superfície de cobre com aproximadamente 25  $\mu\text{m}$  de espessura e área de 1  $\text{cm}^2$ . A folha de cobre foi introduzida num forno tubular de sílica fundida, que em seguida foi evacuado. Foi então introduzido no forno o hidrogênio e iniciado o aquecimento até 1000  $^{\circ}\text{C}$ . Após a estabilização da temperatura foi introduzido no forno o metano, por cerca de 30 minutos. Em seguida o forno foi resfriado até a temperatura ambiente. Posteriormente a camada de grafeno foi transferida para uma superfície de silício baseado no método de Reina et al. [51]. A superfície do grafeno sobre cobre foi

revestida com PMMA (60 mg de PMMA em 3 ml de metoxibenzeno). Em seguida o cobre foi removido por dissolução em solução de cloreto de ferro III e na sequência realizados enxagues do grafeno+PMMA com água por várias vezes. Após o mesmo foi colocado sobre um substrato de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Finalmente o PMMA foi removido com acetona. A amostra depositada sobre superfície de cobre, Gfn-CVD-Cu, e a amostra transferida para a superfície de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , Gfn-CVD-Si foram analisadas por espectroscopia Raman. Na Figura 13 mostra-se um fluxograma das etapas envolvidas no processo. E na Figura 14 é mostrado um esquema do processo de crescimento de monocamada de grafeno via método de CVD sobre superfície de Cu e transferência para substrato de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

Figura 13 - Fluxograma das etapas envolvidas no processo de obtenção de grafeno via método químico de deposição de fase vapor (CVD). A esquerda as etapas para obtenção do grafeno monocamada sobre superfície de cobre e a direita as etapas para transferência do grafeno para o substrato de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

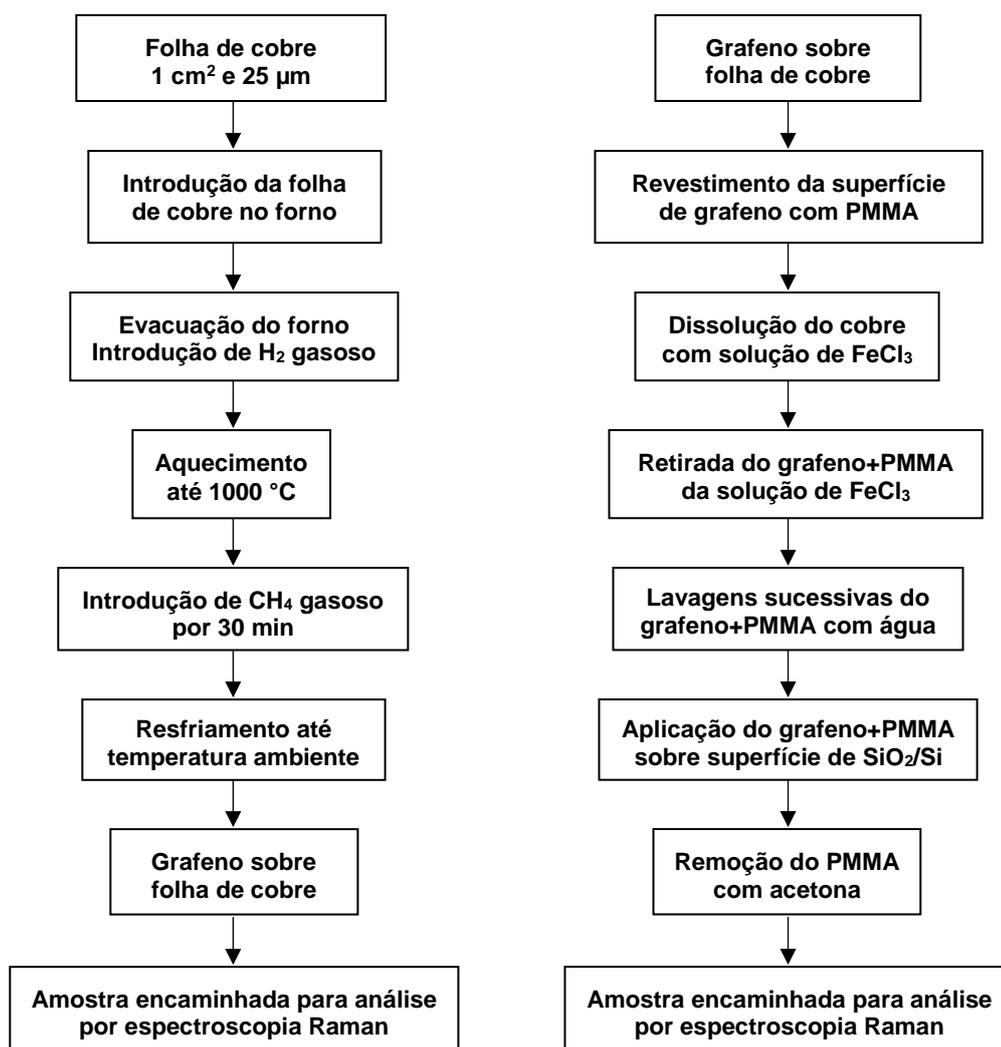
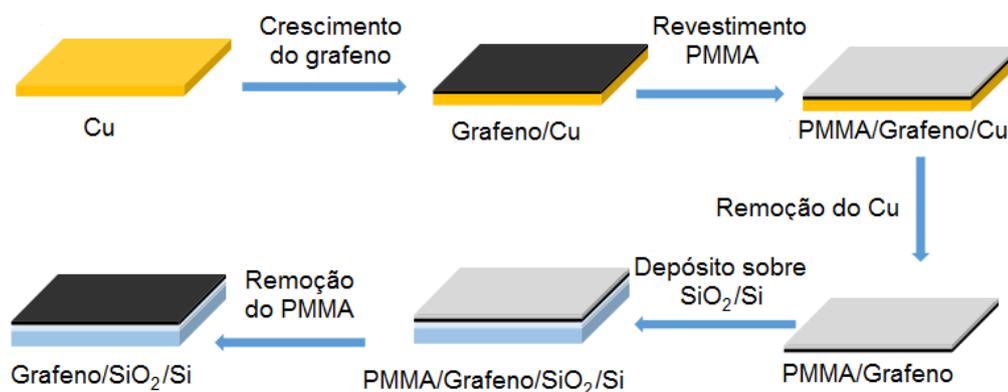


Figura 14 – Esquema do processo de crescimento do grafeno monocamada sobre superfície de Cu e transferência para substrato de SiO<sub>2</sub>/Si.



Fonte: Adaptado de Zhao et al. [52].

### 4.3. CARACTERIZAÇÃO

A principal técnica utilizada para caracterização dos produtos obtidos foi a espectroscopia Raman. Foram ainda utilizadas as técnicas de microscopia óptica e microscopia eletrônica de transmissão (MET) para complementar.

#### 4.3.1. MICROSCOPIA ÓPTICA

As imagens de microscopia óptica apresentadas neste trabalho foram obtidas no microscópio digital Dino-Lite Edge AM7915MZT do LaPol no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS.

Foram obtidas imagens por microscopia óptica para o grafite G2, para o óxido de grafite GO e para as amostras Gfn-G2, Gfn-GO, US-1, GO-1000-60 e Gfn-CVD-Si.

#### 4.3.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os espectros Raman apresentados neste trabalho foram obtidos no espectrofotômetro de Micro-Raman LabRam HR300 da Horiba/Jobin Yvon com linha de laser He-Ne 632,8 nm localizado no Laboratório de Materiais Poliméricos (LaPol) no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS.

O software utilizado para aquisição dos dados dos espectros Raman foi o LabSpec. Para tratamento dos espectros Raman foram utilizados os softwares Origin e PeakFit.

Os espectros dos grafites G1 e G2 e das amostras Gfn-G1 e Gfn-G2 foram obtidos com uso da objetiva de 100x, tempo de aquisição de 300 s, quatro acumulações e potência do laser, com uso filtro de densidade, de 0,5 mW. Os espectros do óxido de grafite, das amostras Gfn-GO, GO-1000-60, Gfn-CVD-Si, US-1, US-2, US-3, e US-4 foram obtidos com uso da objetiva de 100x, tempo de aquisição de 200 s, quatro acumulações e potência do laser, com uso filtro de densidade, de 0,5 mW. O espectro da amostra Gfn-CVD-Cu foi adquirido com uso da objetiva de 100x, tempo de aquisição de 20 s, quatro acumulações e potência do laser, com uso filtro de densidade, de 0,5 mW.

#### 4.3.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO - MET

As imagens de MET apresentadas neste trabalho foram obtidas no microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM 1200 ExII com velocidade de aceleração de 120 kV, localizado no Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS.

Devido às dificuldades no preparo das amostras para realização deste ensaio não foi possível analisar as amostras obtidas via método químico de deposição de fase vapor, o correto neste caso seria preparar a amostra diretamente sobre o suporte de amostra utilizado para análise. A remoção da amostra de grafeno do suporte de cobre ou de silício poderia destruir a estrutura e não mostrar fielmente a monocamada de grafeno. As amostras de grafeno obtido pelo método de esfoliação mecânica do grafite e também os materiais de partida G1 e GO não foram analisados por esta técnica.

As amostras analisadas foram dispersas em solução de etanol sendo uma pequena quantidade da dispersão obtida gotejada sobre o suporte de amostra (*grid*), deixando o etanol evaporar por 24 horas antes de realizar o ensaio. Mesmo fazendo uso deste método de preparação, sugerido pelos técnicos que operam o equipamento, podem ocorrer aglomerações de partículas e/ou quebra das camadas.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

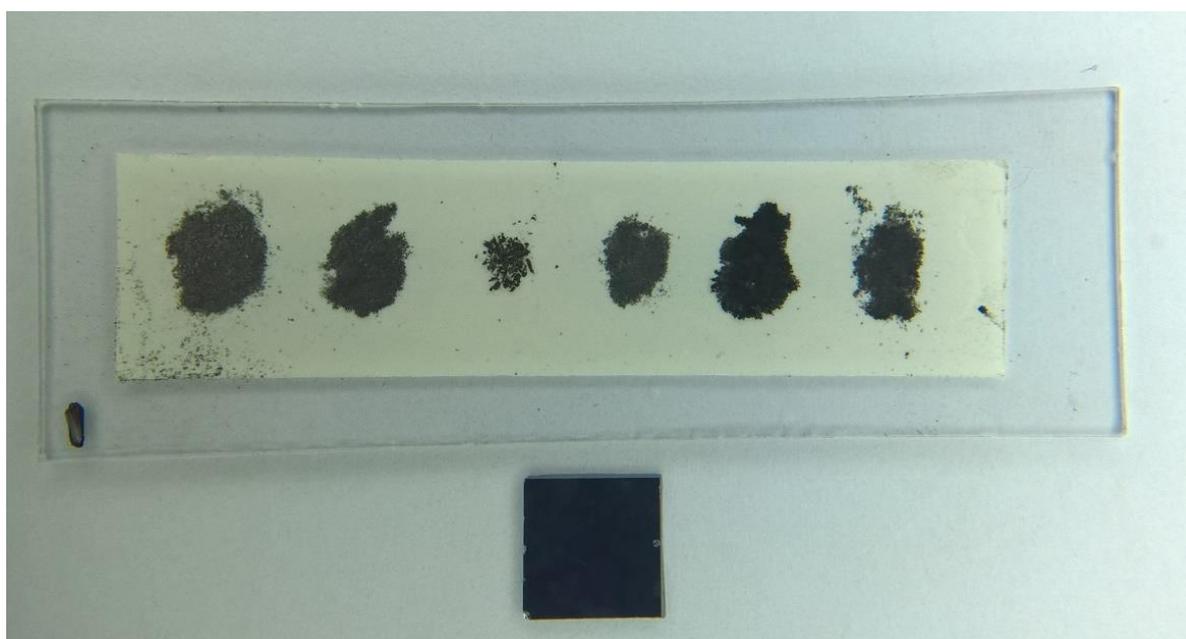
As amostras e descrição ou métodos de obtenção estão resumidas na Tabela 3.

Tabela 3 – Amostras e descrição ou método de obtenção.

<b>Amostra</b>	<b>Descrição ou método de obtenção</b>
<b>G1</b>	Grafite com diâmetro médio de partícula de 2,7 $\mu\text{m}$ , com pureza superior a 99%.
<b>G2</b>	Grafite com diâmetro médio de partícula de 40 $\mu\text{m}$ , com pureza superior a 99%.
<b>GO</b>	Óxido de grafite.
<b>Gfn-G1</b>	Físico-químico em fase líquida com uso de micro-ondas a partir do grafite (G1).
<b>Gfn-G2</b>	Físico-químico em fase líquida com uso de micro-ondas a partir do grafite (G2).
<b>Gfn-GO</b>	Físico-químico em fase líquida com uso de micro-ondas a partir do óxido de grafite (GO).
<b>US-1</b>	Físico-químico em fase líquida com uso de ultrassom a partir do grafite (G2) em etanol.
<b>US-2</b>	Físico-químico em fase líquida com uso de ultrassom a partir do óxido de grafite (GO) em etanol.
<b>US-3</b>	Físico-químico em fase líquida com uso de ultrassom a partir do grafite (G2) em etanol.
<b>US-4</b>	Físico-químico em fase líquida com uso de ultrassom a partir do grafite (G2) em tolueno.
<b>GO-1000-60</b>	Expansão térmica a partir do óxido de grafite (GO).
<b>Gfn-fita</b>	Esfoliação micromecânica de grafite utilizado em lapiseiras 1.6.
<b>Gfn-CVD-Cu</b>	Deposição química de fase vapor (CVD) sobre superfície de cobre.
<b>Gfn-CVD-Si</b>	Transferência de produto obtido por CVD sobre superfície de cobre para superfície de $\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

A Figura 15, ilustra algumas das amostras obtidas, assim como a amostra de referência, obtida pelo método de CVD transferida para superfície de SiO<sub>2</sub>/Si, e os materiais de partida grafite G2 e óxido de grafite. A imagem mostra um comparativo da aparência das amostras e dos materiais de partidas. As imagens de microscopia óptica obtidas com microscópio óptico, estão mostradas no Anexo.

Figura 15 - Fotografia das amostras e materiais de partida da esquerda para a direita, G2, Gfn-G2, Gfn-GO, US-1, GO-1000-60 e GO, abaixo a amostra Gfn-CVD-Si.



A partir da fotografia da Figura 15 pode-se observar que a amostra Gfn-G2 tem uma aparência visual bem semelhante ao G2 com coloração levemente mais escura. Já amostra Gfn-GO apresenta uma aparência visual mais diferente em relação as demais amostras, partículas maiores ou aglomerados, e coloração mais escura se comparada a coloração do material de partida, GO. A amostra US-1 tem aparência semelhante à amostra Gfn-G2. Já amostra GO-1000-60 tem uma coloração mais escura em relação as demais amostras. Já a amostra Gfn-CVD-Si é quase imperceptível sobre a superfície de SiO<sub>2</sub>/Si.

### 5.1. ESPECTROSCOPIA RAMAN

Pode se observar que os espectros Raman dos grafites G1 (Figura 16) e G2 (Figura 17) apresentam bandas com deslocamentos bem semelhantes, referentes as bandas D, G e 2D em aproximadamente  $1335\text{ cm}^{-1}$ ,  $1580\text{ cm}^{-1}$  e  $2700\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. É observada ainda a presença da banda de segunda ordem e de menor intensidade, que aparece como um ombro da banda G próximo a  $1620\text{ cm}^{-1}$ , chamada banda D'.

Na Tabela 4 estão resumidos os parâmetros obtidos a partir dos espectros Raman dos grafites G1 e G2: relações ID/IG (calculas através da divisão da intensidade da banda D pela intensidade da banda G), FWHM (largura de meia altura obtida através do ajuste lorentziano de única curva da banda 2D),  $L_a$  (tamanho de cristalito, calculados usando a Equação 2),  $L_D$  (distância média entre defeitos calculada usando a Equação 3) e  $n_D$  (densidade de defeitos calculada usando a Equação 4).

Figura 16 - Espectro Raman do grafite Micrograf 99503 UJ (G1).

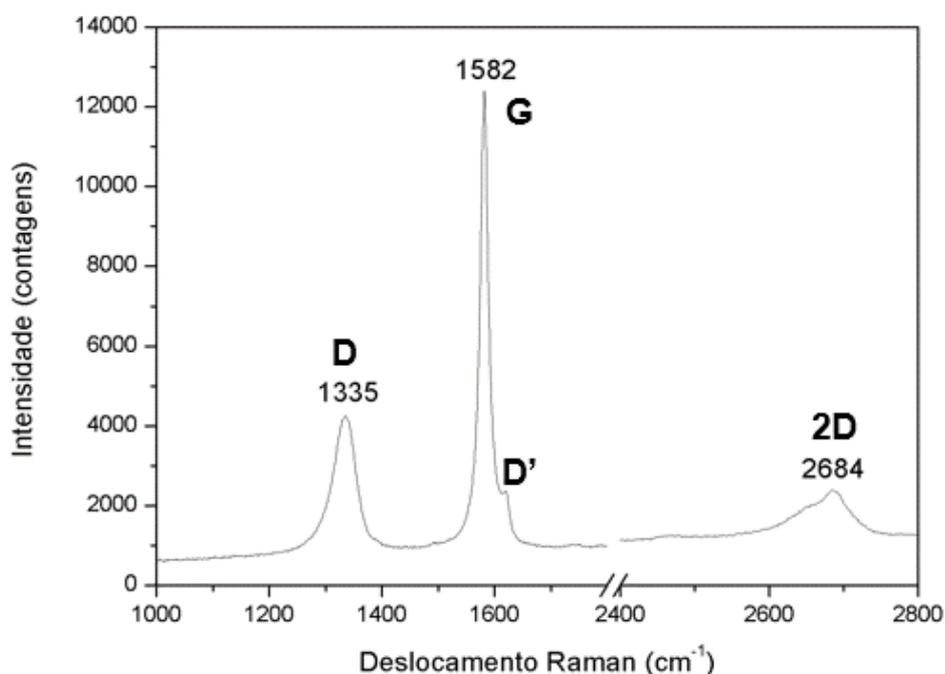


Figura 17 - Espectro Raman do grafite Grafmax FP 40 (G2).

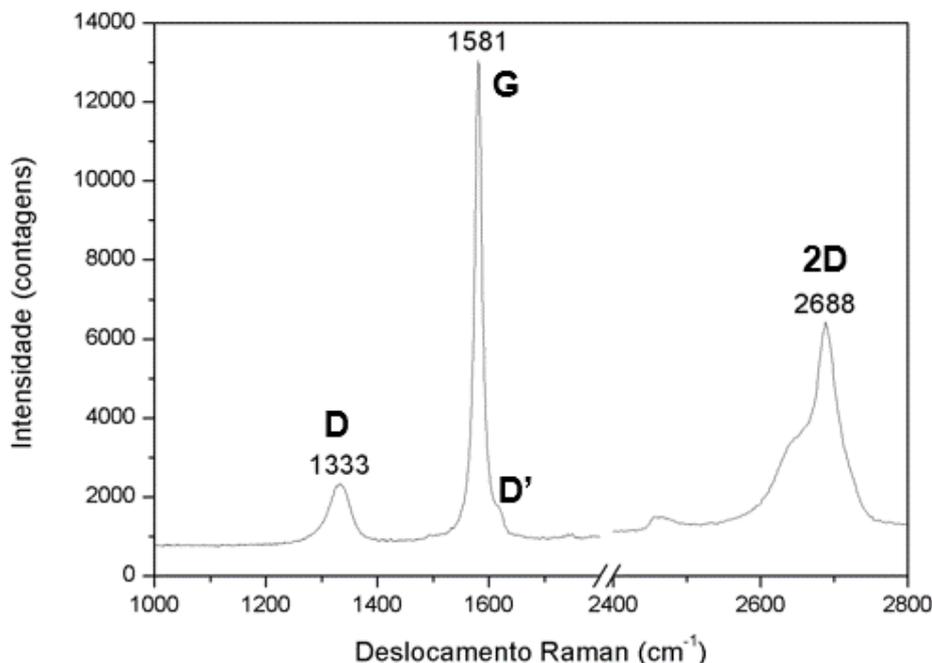


Tabela 4 – Relação ID/IG, FWHM, tamanho de cristalito ( $L_a$ ), distância média entre defeitos ( $L_D$ ) e densidade de defeitos ( $n_D$ ) calculadas a partir dos espectros Raman e utilizando as Equações 2, 3 e 4 para os grafites G1 e G2.

Amostra	ID/IG	FWHM (cm <sup>-1</sup> )	$L_a$ (nm)	$L_D$ (nm)	$n_D$ (cm <sup>-2</sup> )
G1	0,32	78	45	18	$9,6 \times 10^{10}$
G2	0,13	61	99	27	$4,4 \times 10^{10}$

As relações ID/IG obtidas a partir dos espectros Raman dos grafites G1 e G2, indicam qualitativamente que o grafite G2 tem menor desordem ou defeitos na estrutura em relação ao grafite G1. Comparando os resultados da Tabela 4 verifica-se que o grafite G1 tem tamanho de cristalito ( $L_a$ ) e distância média entre os defeitos ( $L_D$ ) menores que o grafite G2, FWHM e densidade de defeitos ( $n_D$ ) maiores que o grafite G2. Como a densidade de defeitos no grafite G1 é maior quando comparada com a do grafite G2, optou-se em realizar a maior parte dos experimentos de síntese usando apenas o grafite G2, na qual frente aos resultados obtidos pelos espectros Raman e

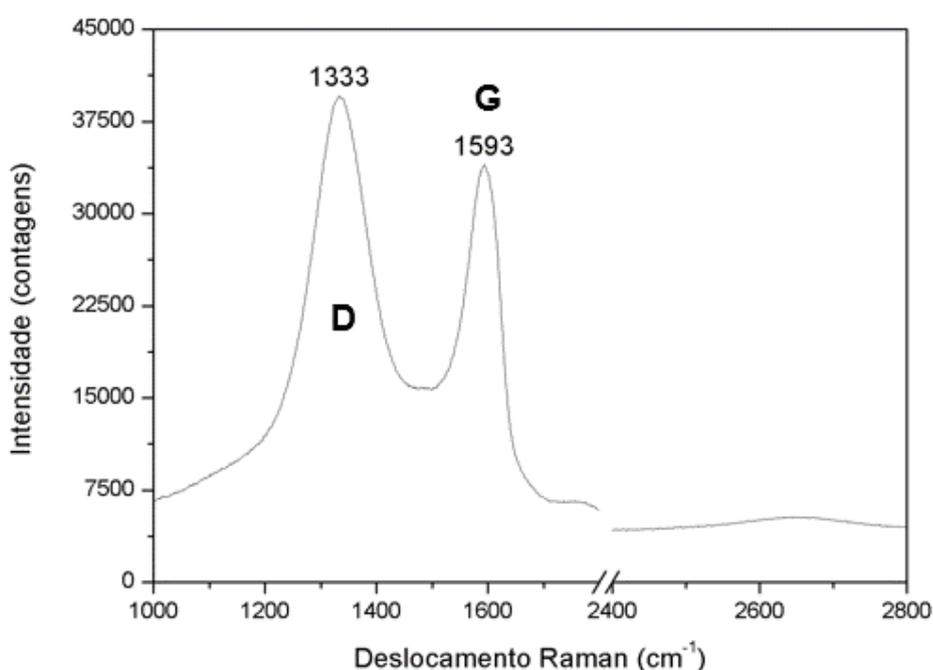
calculados segundo as Equações propostas nos trabalhos de Cançado et al. [37,46] e Voiry et al. [47] é o grafite com menor quantidade de defeitos em sua estrutura.

O espectro Raman do óxido de grafite (GO), Figura 18, também apresenta as bandas D e G, porém as mesmas se apresentam de forma mais alargada e a relação ID/IG da ordem de 1,2, o que indica uma maior desordem se comparado aos grafites, o que pode ser justificado pela presença de átomos de oxigênio na estrutura.

O espectro Raman do óxido de grafite (GO) não apresenta a banda 2D. Segundo Krishnamoorthy et al. [53] a banda 2D supostamente desaparece com o aumento do grau de oxidação devido à quebra da ordem de empilhamento causada pela reação de oxidação, por esta razão a banda 2D não é visualizada no espectro do GO. Além disso, os autores comentam o aumento na intensidade da banda D e o deslocamento da banda G para valores maiores para altos níveis de oxidação, corroborando com o valor encontrado para a banda G do GO em  $1593\text{ cm}^{-1}$ .

O tamanho de cristalito ( $L_a$ ) calculado a partir da Equação 2 resultou em aproximadamente 20 nm. A distância média entre os defeitos ( $L_D$ ) e a densidade de defeitos ( $n_D$ ) calculadas com as Equações 3 e 4 foram de 12 nm e  $2,1 \times 10^{11}\text{ cm}^{-2}$ .

Figura 18 - Espectro Raman do óxido de grafite (GO).



O espectro Raman da amostra Gfn-G1 (Figura 19) obtida via método físico-químico em fase líquida com uso de micro-ondas a partir do grafite G1 apresenta as bandas D, G e 2D. Qualitativamente o espectro Raman da amostra Gfn-G1 é semelhante ao espectro do grafite G1 (Figura 16) contendo os deslocamentos Raman das referidas bandas próximos aos encontrados para o grafite G1. Na Tabela 5 estão mostrados os valores obtidos para a relação ID/IG, FWHM,  $L_a$ ,  $L_D$  e  $n_D$  para a amostra Gfn-G1 e o grafite G1.

Figura 19 - Espectro Raman da amostra Gfn-G1.

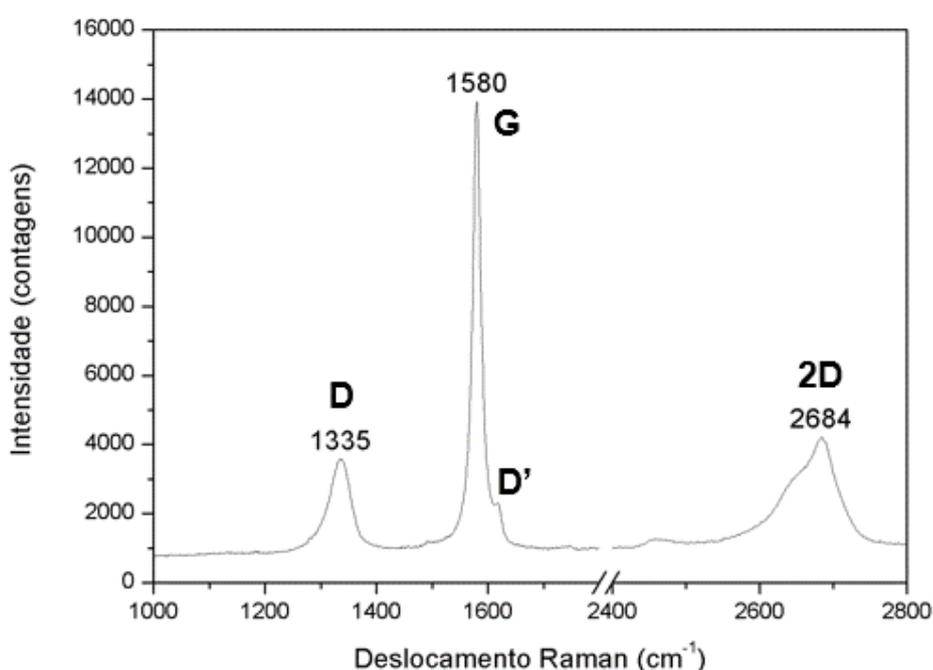


Tabela 5 – Relação ID/IG, FWHM, tamanho de cristalito ( $L_a$ ), distância média entre defeitos ( $L_D$ ) e densidade de defeitos ( $n_D$ ) calculadas a partir dos espectros Raman e utilizando as Equações 2, 3 e 4 para a amostra Gfn-G1 e o grafite G1.

Amostra	ID/IG	FWHM (cm <sup>-1</sup> )	$L_a$ (nm)	$L_D$ (nm)	$n_D$ (cm <sup>-2</sup> )
<b>Gfn-G1</b>	0,22	78	68	22	$6,4 \times 10^{10}$
<b>G1</b>	0,32	78	45	18	$9,6 \times 10^{10}$

Comparando a relação ID/IG obtida para a amostra Gfn-G1 com a relação ID/IG obtida para o grafite G1 verifica-se que houve uma redução na desordem da estrutura do produto obtido. Não houve variação da FWHM, enquanto que o tamanho de cristalito ( $L_a$ ) e a distância média entre os defeitos ( $L_D$ ) aumentaram e a densidade de defeitos ( $n_D$ ) diminuiu para a amostra Gfn-G1 quando comparado ao grafite G1.

O espectro Raman da amostra Gfn-G2 (Figura 20) obtida via método físico-químico em fase líquida com uso de micro-ondas a partir do grafite G2 apresenta as bandas D, G e 2D. Qualitativamente o espectro Raman da amostra Gfn-G2 é semelhante ao espectro do grafite G2 (Figura 17) contendo os deslocamentos Raman das referidas bandas próximo aos encontrados para o grafite G2. Na Tabela 6 estão mostrados os valores obtidos para a relação ID/IG, FWHM,  $L_a$ ,  $L_D$  e  $n_D$  para a amostra Gfn-G2 e o grafite G2.

Figura 20 - Espectro Raman da amostra Gfn-G2.

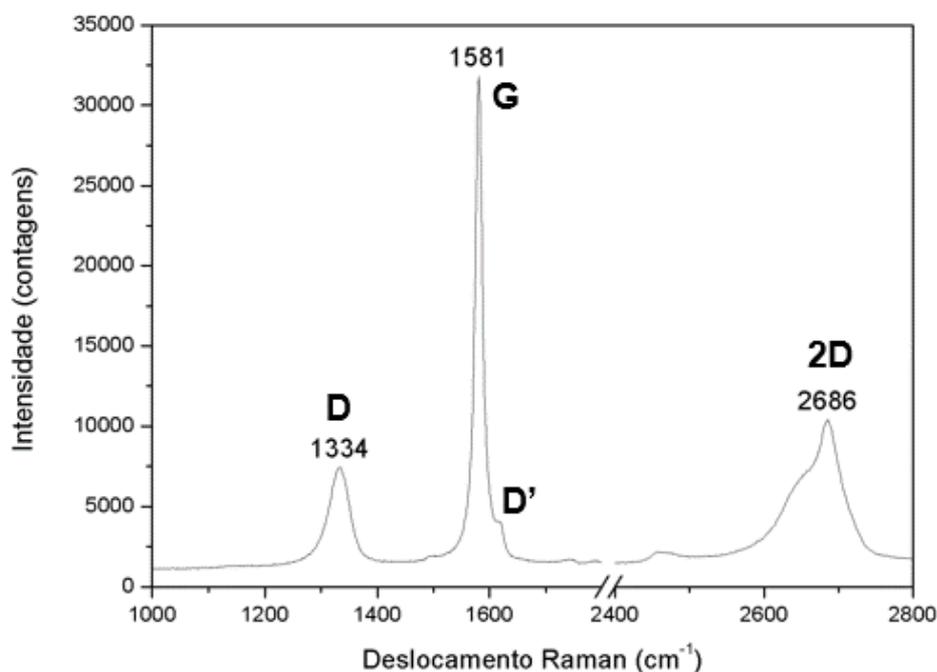


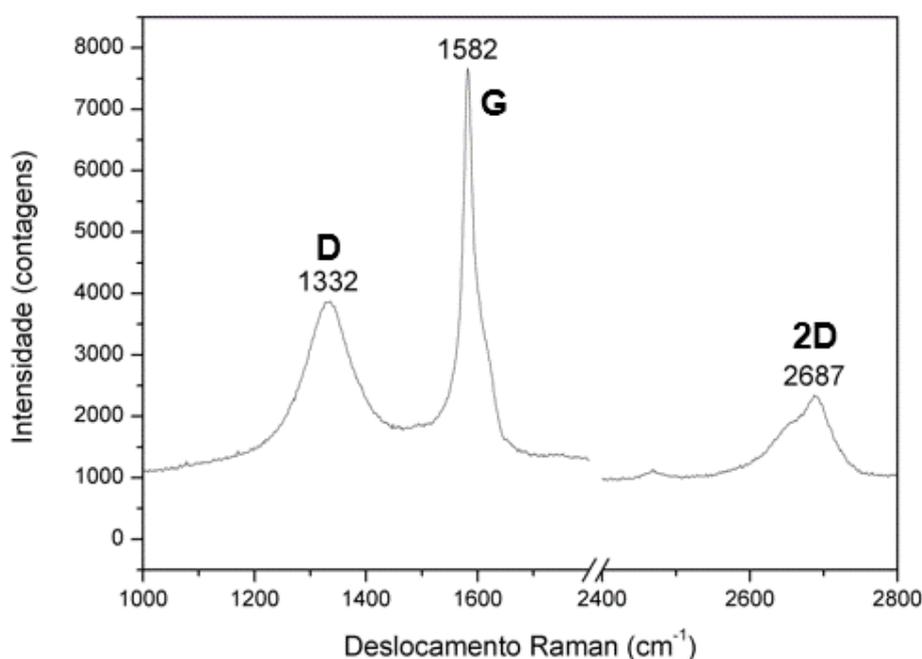
Tabela 6 – Relação ID/IG, FWHM, tamanho de cristalito ( $L_a$ ), distância média entre defeitos ( $L_D$ ) e densidade de defeitos ( $n_D$ ) calculadas utilizando as Equações 2, 3 e 4 para a amostra Gfn-G2 e o grafite G2.

Amostra	ID/IG	FWHM (cm <sup>-1</sup> )	$L_a$ (nm)	$L_D$ (nm)	$n_D$ (cm <sup>-2</sup> )
<b>Gfn-G2</b>	0,22	75	65	22	$6,6 \times 10^{10}$
<b>G2</b>	0,13	61	99	27	$4,4 \times 10^{10}$

Comparando a relação ID/IG obtida para a amostra Gfn-G2 com a relação ID/IG obtida para o grafite G2 verifica-se que houve um aumento em relação a desordem da estrutura do produto obtido, assim como um aumento da FWHM. Enquanto que o tamanho de cristalito ( $L_a$ ) e a distância média entre os defeitos ( $L_D$ ) diminuíram e a densidade de defeitos ( $n_D$ ) aumentou para a amostra Gfn-G2 quando comparado ao grafite G2.

O espectro Raman da amostra Gfn-GO (Figura 21) obtida via método físico-químico em fase líquida com uso de micro-ondas a partir do o óxido de grafite (GO) apresenta as bandas D e G e também a banda 2D.

Figura 21 - Espectro Raman da amostra Gfn-GO.



Se comparado ao espectro Raman do GO (Figura 18) os defeitos foram reduzidos significativamente, possivelmente devido a menor presença de átomos de oxigênio na estrutura, eliminados durante o processo, que pode ser verificado pela diminuição da largura das bandas D e G e ao aparecimento da banda 2D. Na Tabela 7 estão mostrados os valores obtidos para a relação ID/IG, FWHM,  $L_a$ ,  $L_D$  e  $n_D$  para a amostra Gfn-G2 e o óxido de grafite GO.

Tabela 7 – Relação ID/IG, FWHM, tamanho de cristalito ( $L_a$ ), distância média entre defeitos ( $L_D$ ) e densidade de defeitos ( $n_D$ ) calculadas a partir dos espectros Raman e utilizando as Equações 2, 3 e 4 para a amostra Gfn-GO e o óxido de grafite GO.

Amostra	ID/IG	FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )	$L_a$ (nm)	$L_D$ (nm)	$n_D$ ( $\text{cm}^{-2}$ )
<b>Gfn-GO</b>	0,47	80	21	12	$2,0 \times 10^{11}$
<b>GO</b>	1,19	-	20	12	$2,1 \times 10^{11}$

Os espectros Raman das amostras US-1 (Figura 22), US-3 (Figura 23) e US-4 (Figura 24) obtidas via método físico-químico em fase líquida com uso de ultrassom a partir do grafite G2 apresentam bandas D, G e 2D. Na Tabela 8 encontram-se os valores obtidos para a relação ID/IG, FWHM,  $L_a$ ,  $L_D$  e  $n_D$  para as amostras US-1, US-3, e US-4 e para o grafite G2.

Tabela 8 - Relação ID/IG, FWHM, tamanho de cristalito ( $L_a$ ), distância média entre defeitos ( $L_D$ ) e densidade de defeitos ( $n_D$ ) calculadas a partir dos espectros Raman e utilizando as Equações 2, 3 e 4 para as amostras US-1, US-3, US-4 e o grafite G2.

Amostra	ID/IG	FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )	$L_a$ (nm)	$L_D$ (nm)	$n_D$ ( $\text{cm}^{-2}$ )
<b>US-1</b>	0,03	44	350	51	$1,2 \times 10^{10}$
<b>US-3</b>	0,31	80	52	20	$8,3 \times 10^{10}$
<b>US-4</b>	0,18	67	73	23	$5,9 \times 10^{10}$
<b>G2</b>	0,13	61	99	27	$4,4 \times 10^{10}$

Figura 22 - Espectro Raman da amostra US-1.

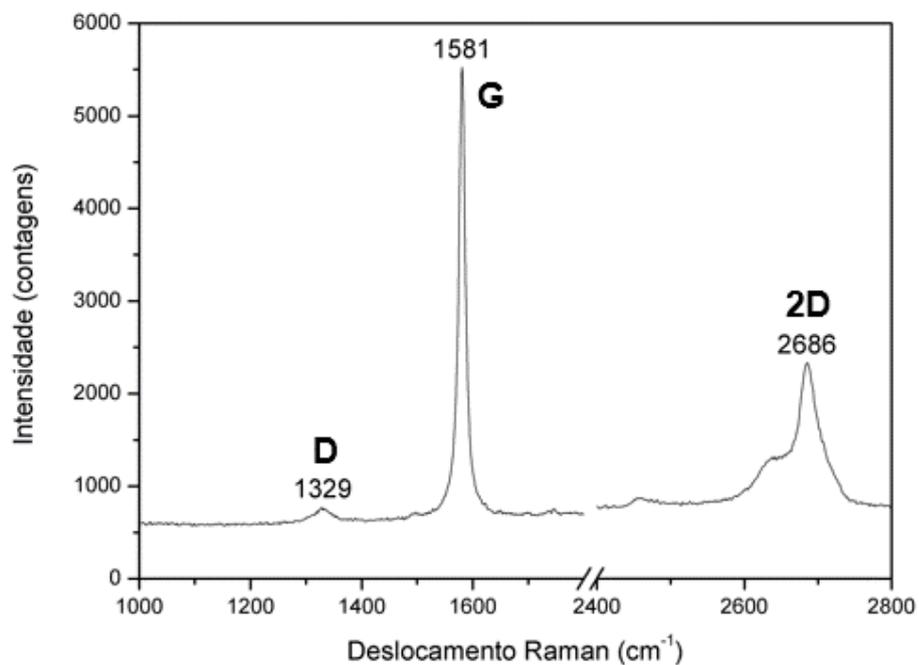


Figura 23 - Espectro Raman da amostra US-3.

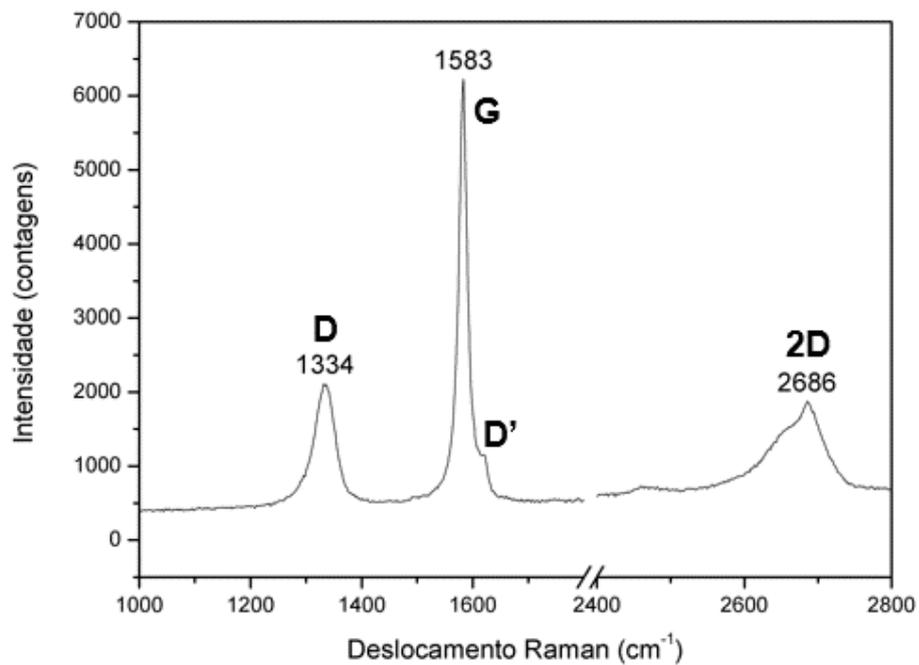
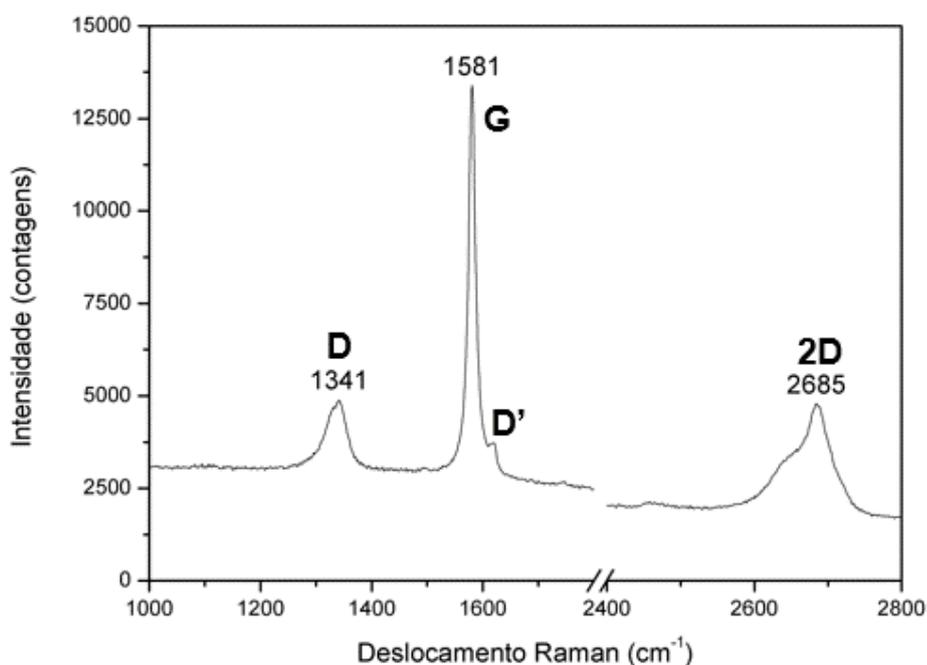


Figura 24 - Espectro Raman da amostra US-4.



Comparando os resultados entre as amostras obtidas via método físico-químico em fase líquida com uso de ultrassom, a amostra US-1 parece ser a mais promissora para a produção de poucas camadas de grafeno, pois apresenta o maior tamanho de cristalito ( $L_a$ ), maior distância entre defeitos ( $L_D$ ) e menor densidade de defeitos ( $n_D$ ).

O espectro Raman da amostra US-2 (Figura 25) obtida via método físico-químico em fase líquida com uso de ultrassom a partir do grafite GO com uso de etanol com solvente apresenta as bandas D e G e é semelhante ao espectro do GO (Figura 18), indicando que a amostra continua com um alto grau de oxidação ou mesmo sendo um óxido de grafite [53]. Isto indica que este método não obteve êxito na produção de grafeno, poucas camadas de grafeno ou mesmo grafite. Na Tabela 9 estão mostrados os valores obtidos de  $L_a$ ,  $L_D$  e  $n_D$  para a amostra US-2 e óxido de grafite GO.

Figura 25 - Espectro Raman da amostra US-2.

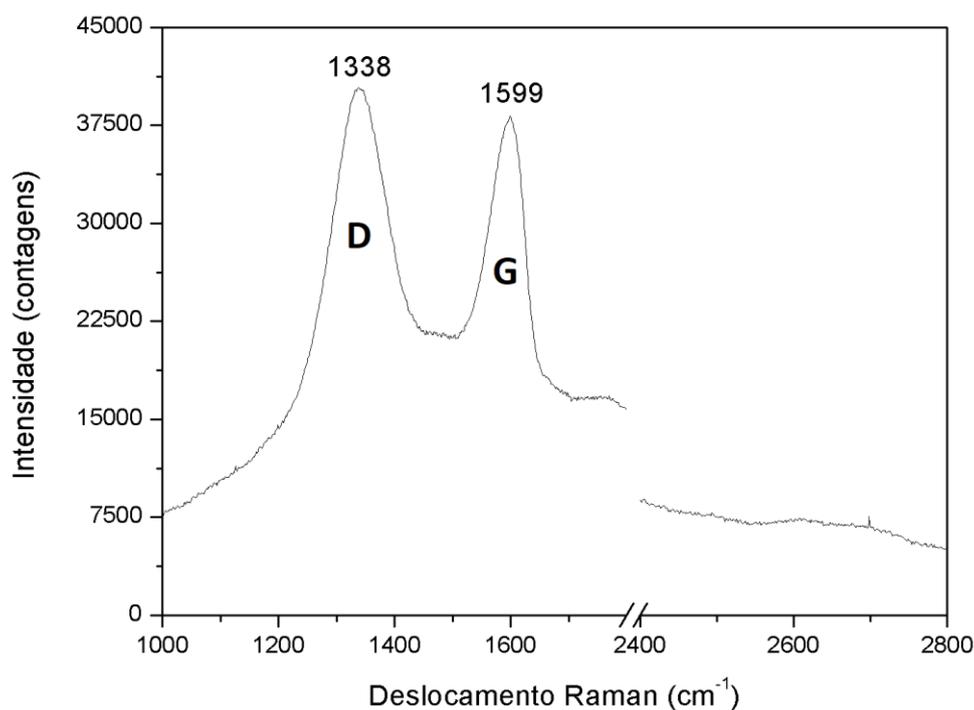


Tabela 9 - Tamanho de cristalito ( $L_a$ ), distância média entre defeitos ( $L_D$ ) e densidade de defeitos ( $n_D$ ) calculadas a partir dos espectros Raman e utilizando as Equações 2, 3 e 4 para a amostra US-2 e o óxido de grafite GO.

Amostra	$L_a$ (nm)	$L_D$ (nm)	$n_D$ (cm <sup>-2</sup> )
US-2	14	10	$3,0 \times 10^{11}$
GO	20	12	$2,1 \times 10^{11}$

Comparando os valores da Tabela 9, a amostra US-2 parece conter mais defeitos que o próprio GO, o que pode ser devido a inserção de grupos OH do etanol na estrutura do GO.

O espectro Raman da amostra GO-1000-60 (Figura 26) obtida via método de expansão térmica apresenta as bandas D, G e 2D. Na Tabela 10 estão mostrados os valores obtidos para a relação ID/IG, FWHM,  $L_a$ ,  $L_D$  e  $n_D$  para a amostra GO-1000-60 e o óxido de grafite GO.

Figura 26 - Espectro Raman da amostra GO-1000-60.

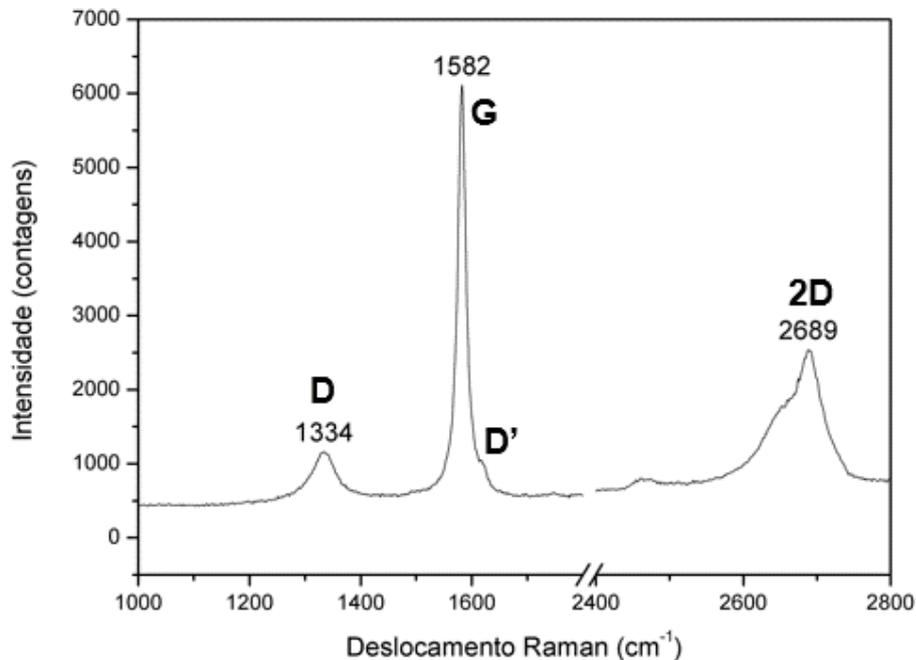


Tabela 10 – Relação ID/IG, FWHM, tamanho de cristalito ( $L_a$ ), distância média entre defeitos ( $L_D$ ) e densidade de defeitos ( $n_D$ ) calculadas a partir do espectro Raman utilizando as Equações 2, 3 e 4 para a amostra GO-1000-60 e o óxido de grafite GO.

Amostra	ID/IG	FWHM (cm <sup>-1</sup> )	$L_a$ (nm)	$L_D$ (nm)	$n_D$ (cm <sup>-2</sup> )
GO-1000-60	0,12	73	101	27	$4,3 \times 10^{10}$
GO	1,19	-	20	12	$2,1 \times 10^{11}$

Comparando o espectro Raman da amostra GO-1000-60 (Figura 26) com espectro Raman do GO (Figura 18) verifica-se que ocorreu redução dos defeitos, possivelmente devido a menor presença de átomos de oxigênio na estrutura que foram eliminados durante o processo, pois houve uma redução significativa na largura das bandas D e G e ainda o aparecimento da banda 2D. A diminuição da relação ID/IG em relação ao valor obtido para o GO, aparecimento de uma banda 2D onde foi possível obter uma FWHM, aumento do tamanho do cristalito ( $L_a$ ) e da distância média entre defeitos ( $L_D$ ) e ainda a diminuição da densidade de defeitos ( $n_D$ ) também indicam a redução dos defeitos e possivelmente a redução do óxido de grafite em grafite.

O espectro Raman da amostra Gfn-fita (Figura 27) obtida via método de esfoliação micromecânica apresenta as bandas D, G e 2D. Na Tabela 11 estão mostrados os valores obtidos para a relação ID/IG, FWHM,  $L_a$ ,  $L_D$  e  $n_D$  para a amostra Gfn-G2 e o grafite G2.

Figura 27 - Espectro Raman da amostra Gfn-fita.

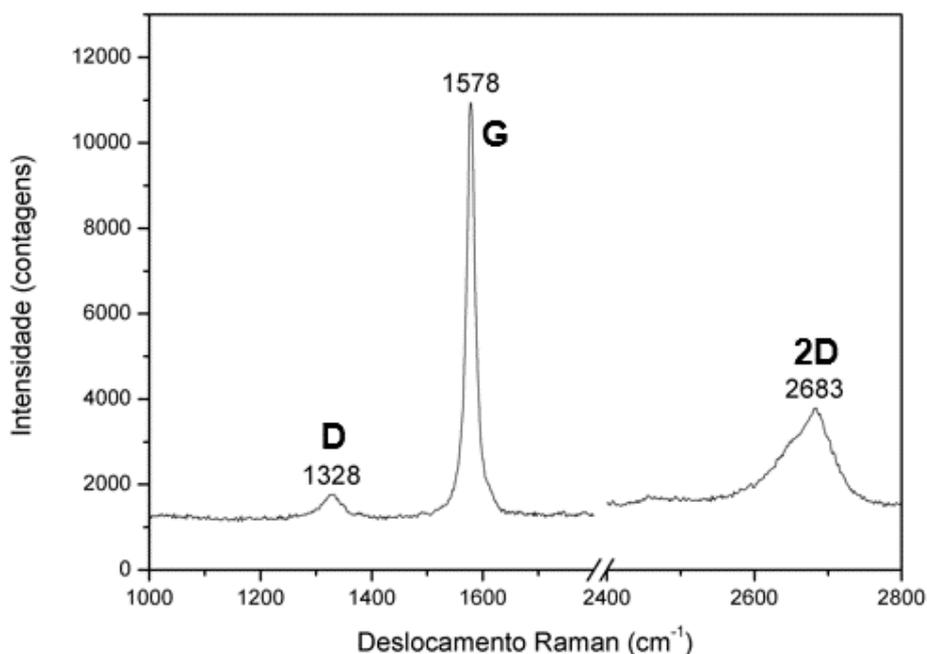


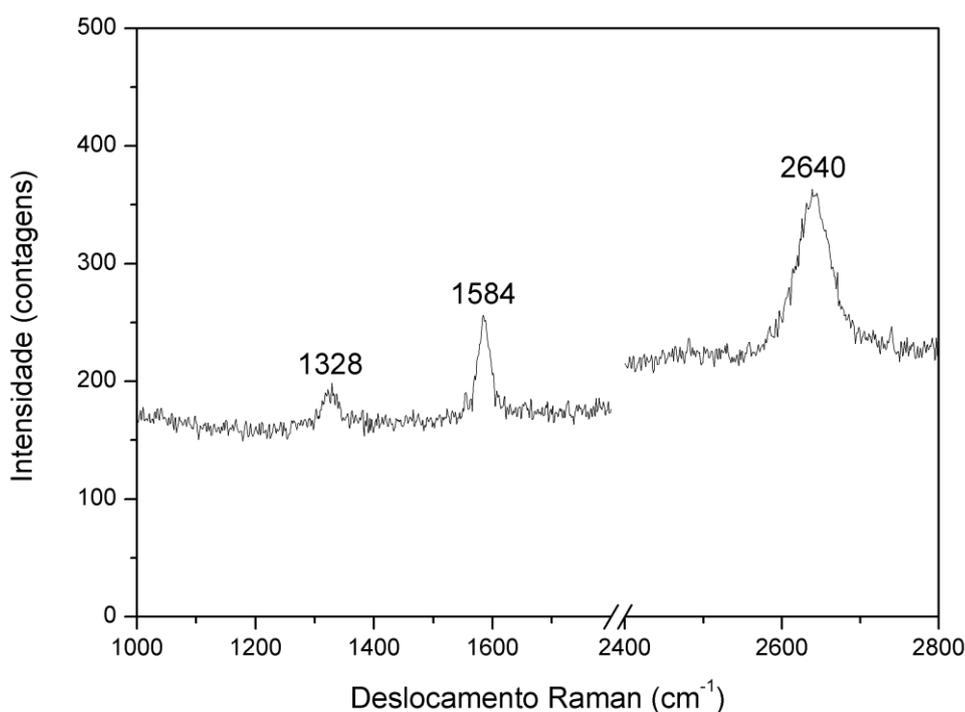
Tabela 11 – Relação ID/IG, FWHM, tamanho de cristalito ( $L_a$ ), distância média entre defeitos ( $L_D$ ) e densidade de defeitos ( $n_D$ ) calculadas a partir dos espectros Raman e utilizando as Equações 2, 3 e 4 para a amostra Gfn-fita e o grafite G2.

Amostra	ID/IG	FWHM (cm <sup>-1</sup> )	$L_a$ (nm)	$L_D$ (nm)	$n_D$ (cm <sup>-2</sup> )
Gfn-fita	0,06	76	275	45	$1,6 \times 10^{10}$
G2	0,13	61	99	27	$4,4 \times 10^{10}$

Comparando os valores da Tabela 11 verifica-se que a amostra Gfn-fita apresenta menor quantidade de defeitos ou desordens que o grafite G2, que pode ser verificada pela redução da relação ID/IG e da densidade de defeitos ( $n_D$ ). Houve ainda um aumento da FWHM, do tamanho de cristalito ( $L_a$ ) e da distância entre defeitos ( $L_D$ ).

O espectro Raman da amostra Gfn-CVD-Cu (Figura 28) apresenta as bandas D, G e 2D e a relação ID/IG de aproximadamente 0,35 e FWHM da banda 2D de 49  $\text{cm}^{-1}$ . Isto indica que a amostra apresenta alguns defeitos ou desordem na estrutura, porém neste caso esta pode estar relacionada ao substrato. O tamanho de cristalito ( $L_a$ ) calculado através da Equação 2 resultou em aproximadamente 74 nm. E a distância média entre os defeitos ( $L_D$ ) e a densidade de defeitos ( $n_D$ ) calculadas com as Equações 3 e 4 foram de 23 nm e  $5,8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ , respectivamente.

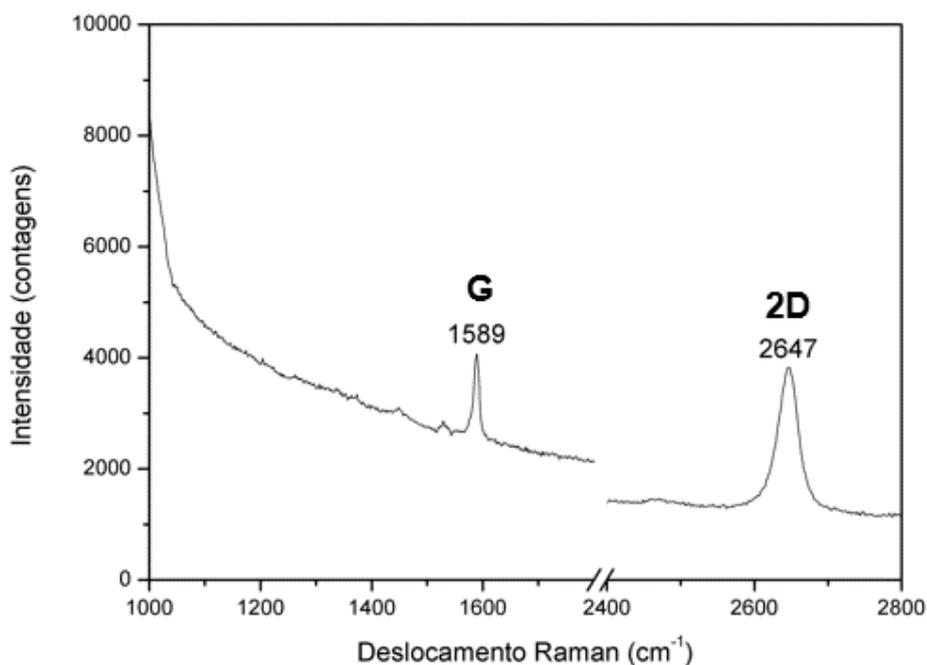
Figura 28 - Espectro Raman da amostra Gfn-CVD-Cu.



O espectro Raman da amostra Gfn-CVD-Si (Figura 29) não apresenta a banda D, mas sim uma banda G e uma banda 2D. A ausência da banda D indica que a amostra não apresenta em sua estrutura ligação do tipo  $\text{sp}^3$  ou desordens nas ligações de hibridização  $\text{sp}^2$  (configurações de borda para o grafeno) [37,38]. A relação ID/IG para amostra Gfn-CVD-Si é nula e a FWHM da banda 2D é  $30 \text{ cm}^{-1}$ , o que indica que a amostra praticamente não possui defeitos ou desordem na estrutura. Pode-se observar pela forma e valor encontrado para a FWHM da banda 2D que se trata de um grafeno monocamada, conforme as referências [42,43]. Como a banda D não está

presente no espectro não foi possível calcular o tamanho de cristalito ( $L_a$ ), a distância média entre os defeitos ( $L_D$ ) e a densidade de defeitos ( $n_D$ ) com uso das Equações 2, 3 e 4.

Figura 29 - Espectro Raman da amostra Gfn-CVD-Si.



Na Tabela 12 são apresentados os valores encontrados para os deslocamentos Raman (cm<sup>-1</sup>) das bandas de maior interesse, D, G e 2D, obtidos a partir dos espectros Raman dos grafites G1 e G2, do óxido de grafite GO e das amostras analisadas.

Tabela 12 - Deslocamentos Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ) das bandas D, G e 2D obtidos a partir dos espectros Raman dos grafites G1 e G2, do óxido de grafite GO e das amostras.

<b>Amostra</b>	<b>Banda D (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Banda G (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Banda 2D (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>
<b>G1</b>	1335	1582	2684
<b>G2</b>	1333	1581	2688
<b>GO</b>	1333	1593	-
<b>Gfn-G1</b>	1335	1580	2684
<b>Gfn-G2</b>	1334	1581	2686
<b>Gfn-GO</b>	1332	1582	2687
<b>US-1</b>	1329	1581	2686
<b>US-2</b>	1338	1599	-
<b>US-3</b>	1334	1583	2686
<b>US-4</b>	1341	1581	2685
<b>GO-1000-60</b>	1334	1582	2689
<b>Gfn-fita</b>	1328	1578	2683
<b>Gfn-CVD-Cu</b>	1328	1584	2640
<b>Gfn-CVD-Si</b>	-	1589	2647

Na Tabela 12 é possível observar que os deslocamentos Raman experimentais encontrados para a banda D não variam significativamente, estando entre 1328 a 1341  $\text{cm}^{-1}$ . Quanto aos deslocamentos Raman experimentais encontrados para a banda G, apenas o óxido de grafite GO e a amostra US-2 apresentam valores maiores de deslocamento (1593 e 1599  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente) as demais amostras apresentam o deslocamento próximo a 1580  $\text{cm}^{-1}$ . Para a banda 2D observa-se que as amostras obtidas por CVD apresentam um deslocamento Raman menor e que o óxido de grafite GO e a amostra US-2 não apresentam esta banda.

Na Tabela 13 estão apresentados os valores obtidos para as relações ID/IG e as FWHM da banda 2D, próximo a 2700  $\text{cm}^{-1}$ , obtidas para as amostras através do ajuste lorentziano para uma única curva realizado com auxílio do software origin.

Tabela 13 - Valores para a relação de intensidades das bandas D e G (ID/IG) e a largura de meia altura (FWHM) da banda 2D.

<b>Amostra</b>	<b>ID/IG</b>	<b>FWHM (cm<sup>-1</sup>)</b>
<b>G1</b>	0,32	78
<b>G2</b>	0,13	61
<b>GO</b>	1,19	-
<b>Gfn-G1</b>	0,22	78
<b>Gfn-G2</b>	0,22	75
<b>Gfn-GO</b>	0,47	80
<b>US-1</b>	0,03	44
<b>US-2</b>	1,35	-
<b>US-3</b>	0,31	80
<b>US-4</b>	0,18	67
<b>GO-1000-60</b>	0,12	73
<b>Gfn-fita</b>	0,06	76
<b>Gfn-CVD-Cu</b>	0,35	49
<b>Gfn-CVD-Si</b>	0,00	30

Os valores obtidos para a relação ID/IG mostrados na Tabela 13 indicam que as amostras US-1 e Gfn-fita apresentam poucos defeitos na estrutura enquanto que a amostra Gfn-CVD-Si praticamente não apresenta defeitos (ID/IG = 0,0). As demais amostras apresentam mais defeitos na estrutura, destacando as amostras Gfn-GO e US-2 obtidas a partir do óxido de grafite GO, que podem ainda apresentar presença de grande quantidade de grupos funcionais contendo oxigênio, o que poderia explicar a maior quantidade de defeitos, assim como a presença do próprio óxido de grafite GO, principalmente na amostra US-2.

Na Tabela 14 encontram-se os valores para tamanho de cristalito ( $L_a$ ), distância média entre defeitos ( $L_D$ ) e a densidade de defeitos ( $n_D$ ) para as amostras.

Tabela 14 - Tamanho de cristalito ( $L_a$ ), distância média entre defeitos ( $L_D$ ) e densidade de defeitos ( $n_D$ ) calculadas com uso das Equações 2, 3 e 4 respectivamente.

<b>Amostra</b>	<b><math>L_a</math> (nm)</b>	<b><math>L_D</math> (nm)</b>	<b><math>n_D</math> (cm<sup>-2</sup>)</b>
<b>G1</b>	45	18	$9,6 \times 10^{10}$
<b>G2</b>	99	27	$4,4 \times 10^{10}$
<b>GO</b>	20	12	$2,1 \times 10^{11}$
<b>Gfn-G1</b>	68	22	$6,4 \times 10^{10}$
<b>Gfn-G2</b>	65	22	$6,6 \times 10^{10}$
<b>Gfn-GO</b>	21	12	$2,0 \times 10^{11}$
<b>US-1</b>	350	51	$1,2 \times 10^{10}$
<b>US-2</b>	14	10	$3,0 \times 10^{11}$
<b>US-3</b>	52	20	$8,3 \times 10^{10}$
<b>US-4</b>	73	23	$5,9 \times 10^{10}$
<b>GO-1000-60</b>	101	27	$4,3 \times 10^{10}$
<b>Gfn-fita</b>	275	45	$1,6 \times 10^{10}$
<b>Gfn-CVD-Cu</b>	74	23	$5,8 \times 10^{10}$

Com os resultados apresentados na Tabela 14 verifica-se que as amostras US-1 e Gfn-fita apresentam os maiores tamanhos de cristalitos e as amostras Gfn-GO, US-2 e GO os menores tamanhos de cristalito ( $L_a$ ). As amostras US-1 e Gfn-fita apresentam as maiores distâncias entre os defeitos ( $L_D$ ) e conseqüentemente as menores densidades de defeitos ( $n_D$ ) enquanto que as amostras Gfn-GO, US-2 e GO as menores distâncias entre os defeitos ( $L_D$ ) e conseqüentemente as maiores densidades de defeitos ( $n_D$ ).

É possível ainda com auxílio de um software como o PeakFit fazer uma análise quantitativa dos espectros Raman para estimar o número de camadas de grafeno contidas nas amostras. Através desta análise da banda próximo a  $2700 \text{ cm}^{-1}$  conforme Ferrari [39] e Malard et al. [43], o número de curvas necessárias para realizar o ajuste mostram o número de camadas presentes na amostra. Este ajuste de curvas lorentzianas através do software PeakFit foi realizado nas amostras GO-1000-60, Gfn-

fita, Gfn-CVD-Cu e Gfn-CVD-Si. As Figuras de 30 a 33 apresentam as curvas de ajuste realizadas nas amostras para determinar o número de camadas de grafeno presentes.

Figura 30 - Curvas de ajuste lorentziano para a banda 2D da amostra GO-1000-60.

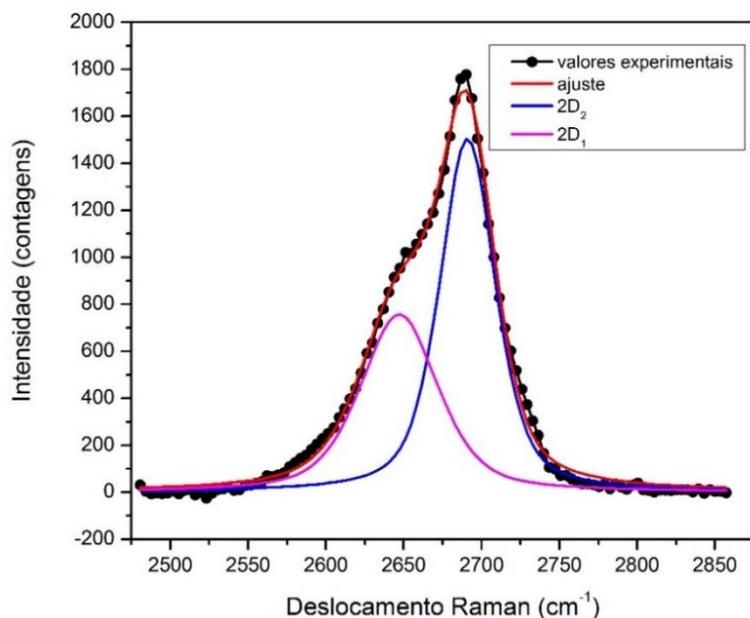


Figura 31 - Curvas de ajuste lorentziano para a banda 2D da amostra Gfn-fita.

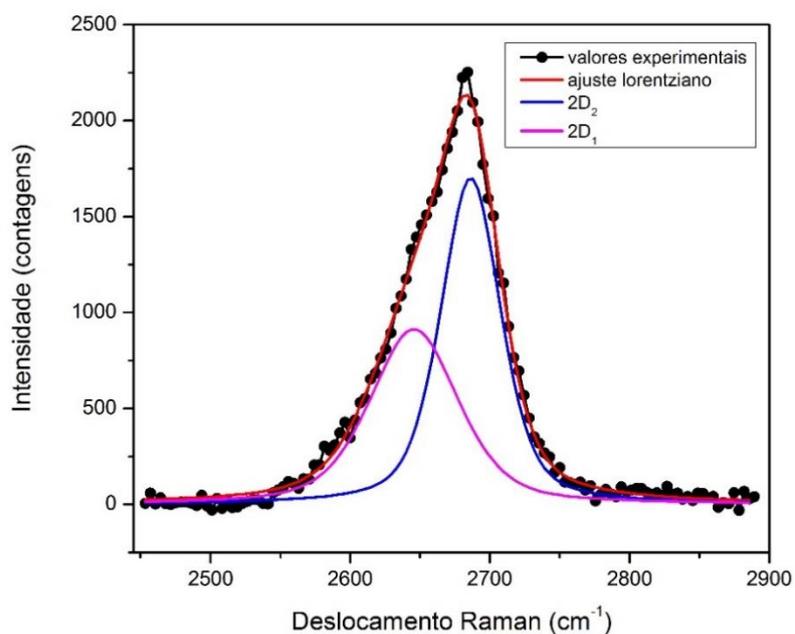


Figura 32 - Curvas de ajuste lorentziano para a banda 2D da amostra Gfn-CVD-Cu.

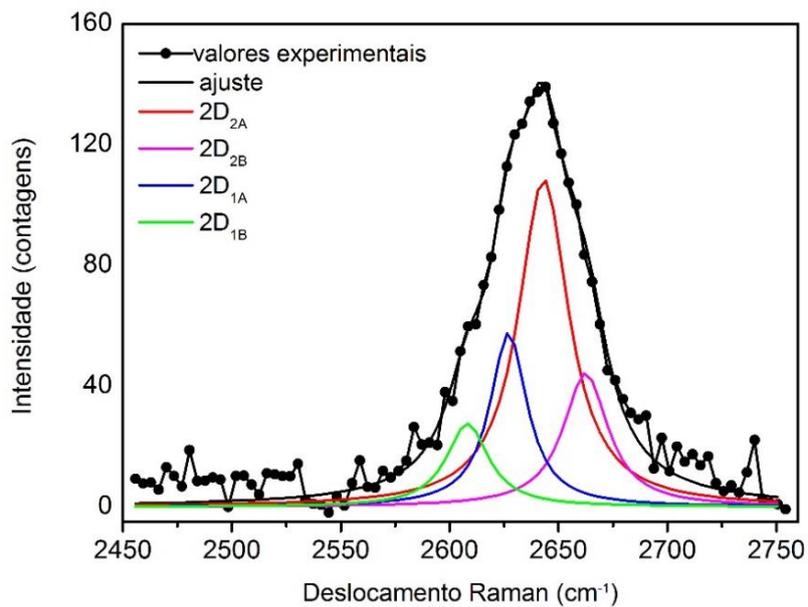
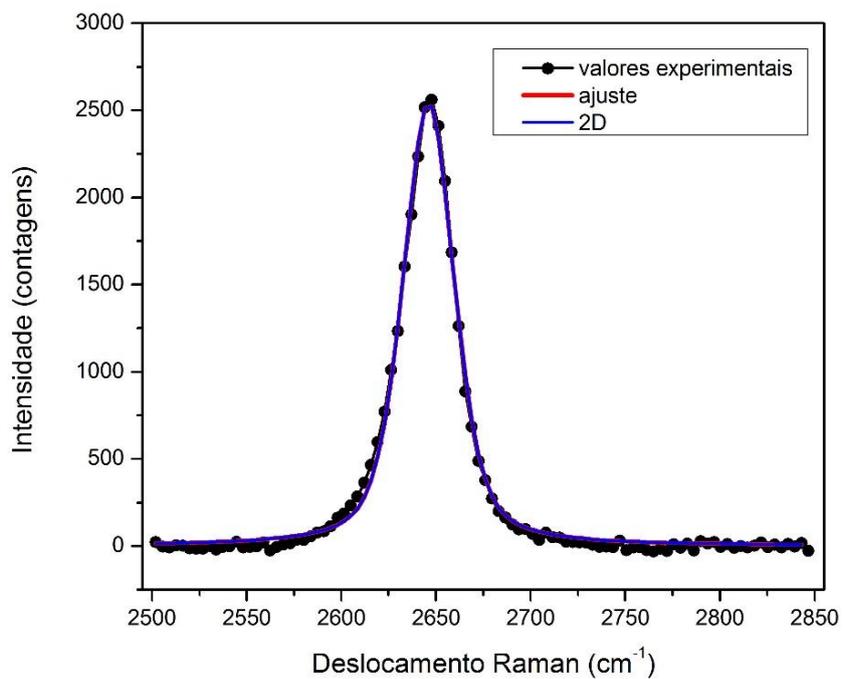


Figura 33- Curva de ajuste lorentziano para a banda 2D da amostra Gfn-CVD-Si.



As curvas de ajuste lorentziano realizadas sobre a banda 2D das amostras GO-1000-60 (Figura 30) e Gfn-fita (Figura 31) mostram o ajuste com duas curvas. Segundo Ferrari [42] e Malard et al. [43] este ajuste se aplica quando há um número igual ou maior que 5 camadas de grafeno e não é possível diferenciar neste caso o espectro de uma amostra com mais de 5 camadas com o espectro do grafite.

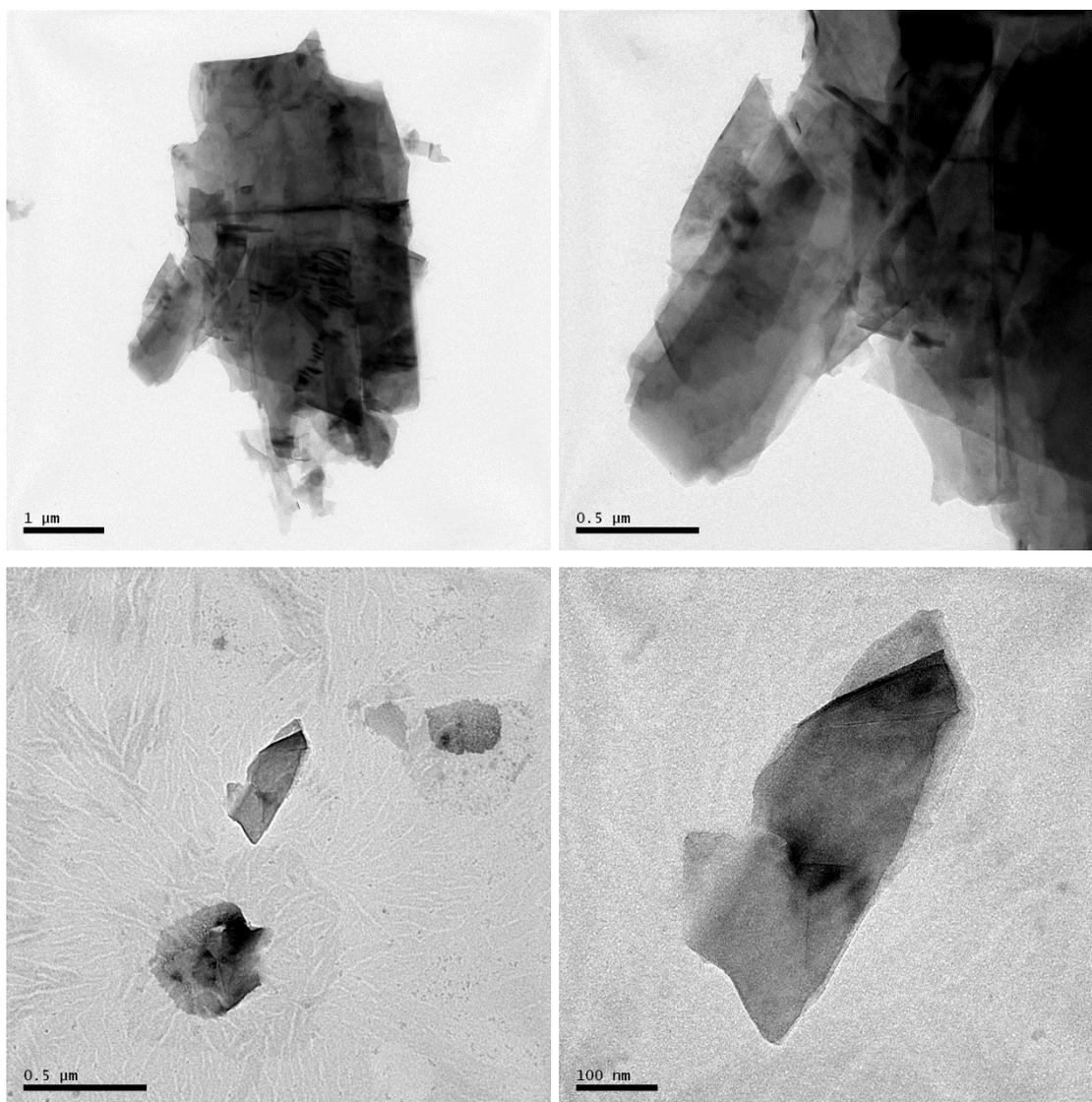
Já o ajuste lorentziano realizado sobre a banda 2D da amostra Gfn-CVD-Cu (Figura 32) mostram que o ajuste foi de quatro curvas, o que indica a presença de uma bicamada de grafeno [42,43].

O ajuste lorentziano realizado sobre a banda 2D da amostra Gfn-CVD-Si (Figura 33) mostra um ajuste de apenas uma curva. Segundo Ferrari [42] e Malard et al. [43] este ajuste se aplica quando há uma monocamada de grafeno.

## 5.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO - MET

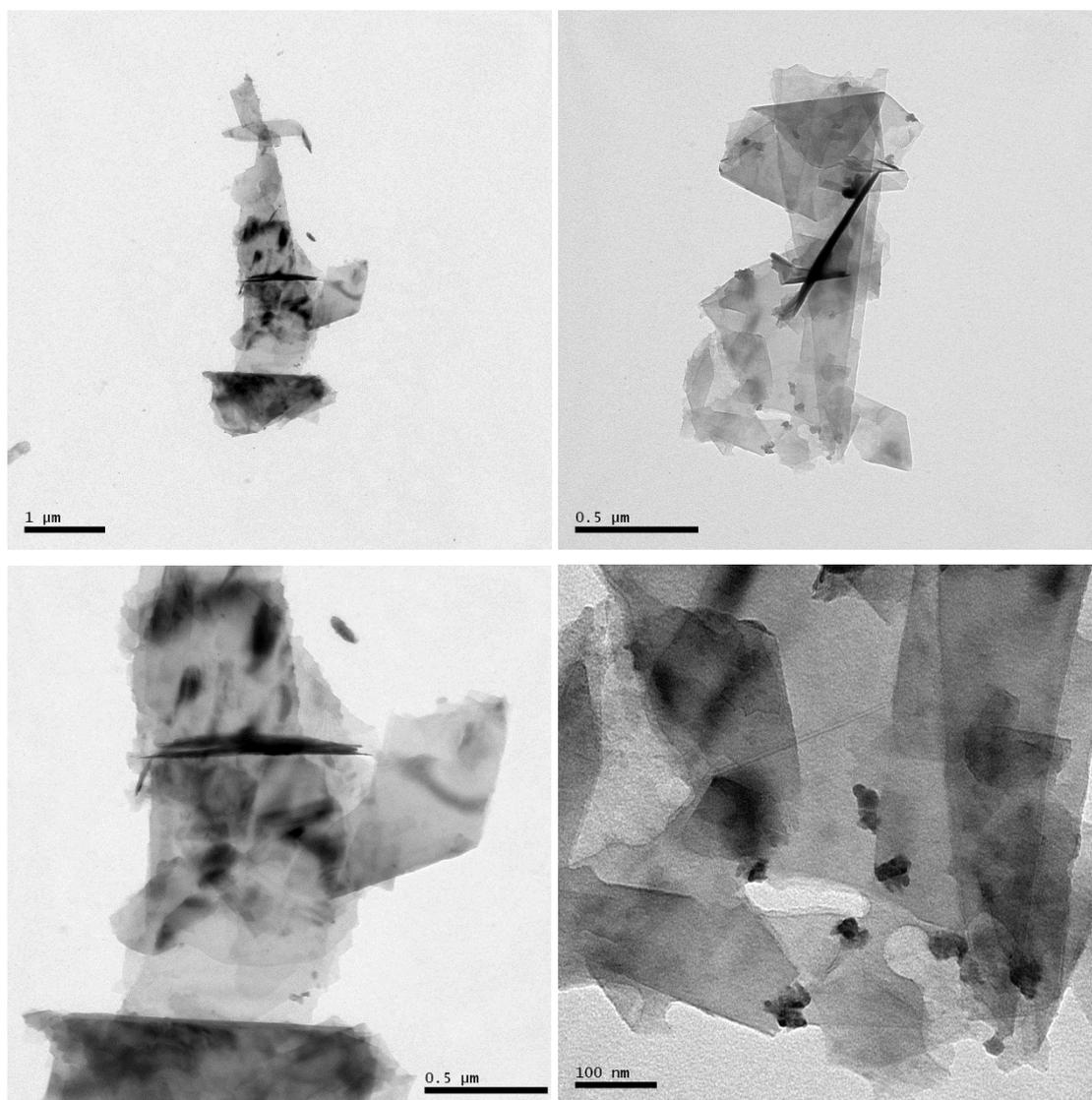
As imagens obtidas por MET para o grafite G2 (Figura 34) mostram que o mesmo apresenta muitas camadas de grafeno aglomeradas. E que estas camadas parecem ter tamanhos variados. Não pode ser descartado ter ocorrido fragmentação das partículas durante o processo de dispersão em etanol.

Figura 34 - Imagens obtidas por MET para o grafite Grafmax FP 40 (G2).



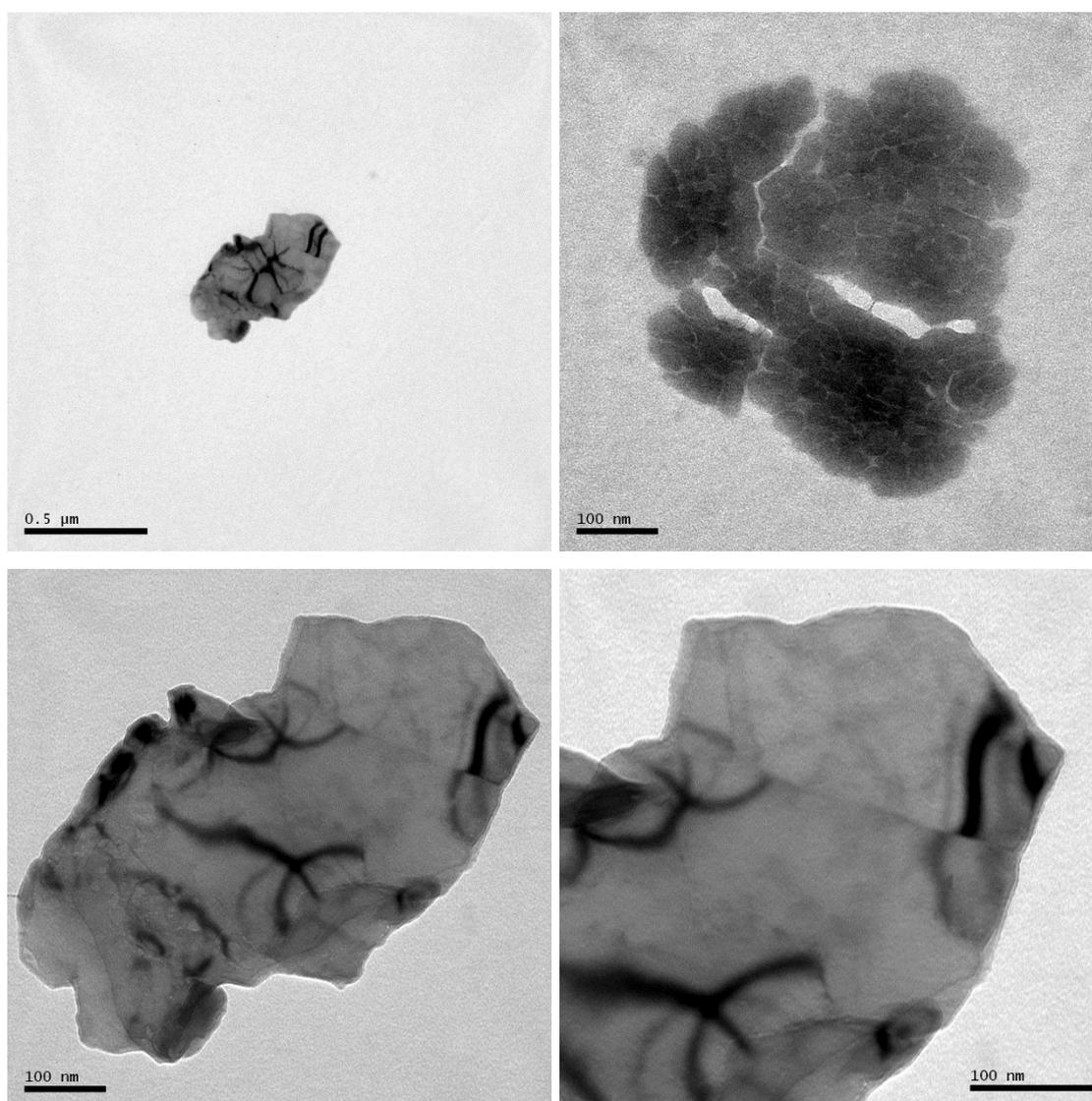
As imagens obtidas por MET para a amostra Gfn-G2 (Figura 35) mostram que a amostra também apresenta aglomerações de camadas de grafeno. Nas imagens mostradas esta aglomeração parece ser um pouco menor se comparado com as imagens do material de partida, grafite G2 (Figura 34).

Figura 35 - Imagens obtidas por MET para a amostra Gfn-G2.



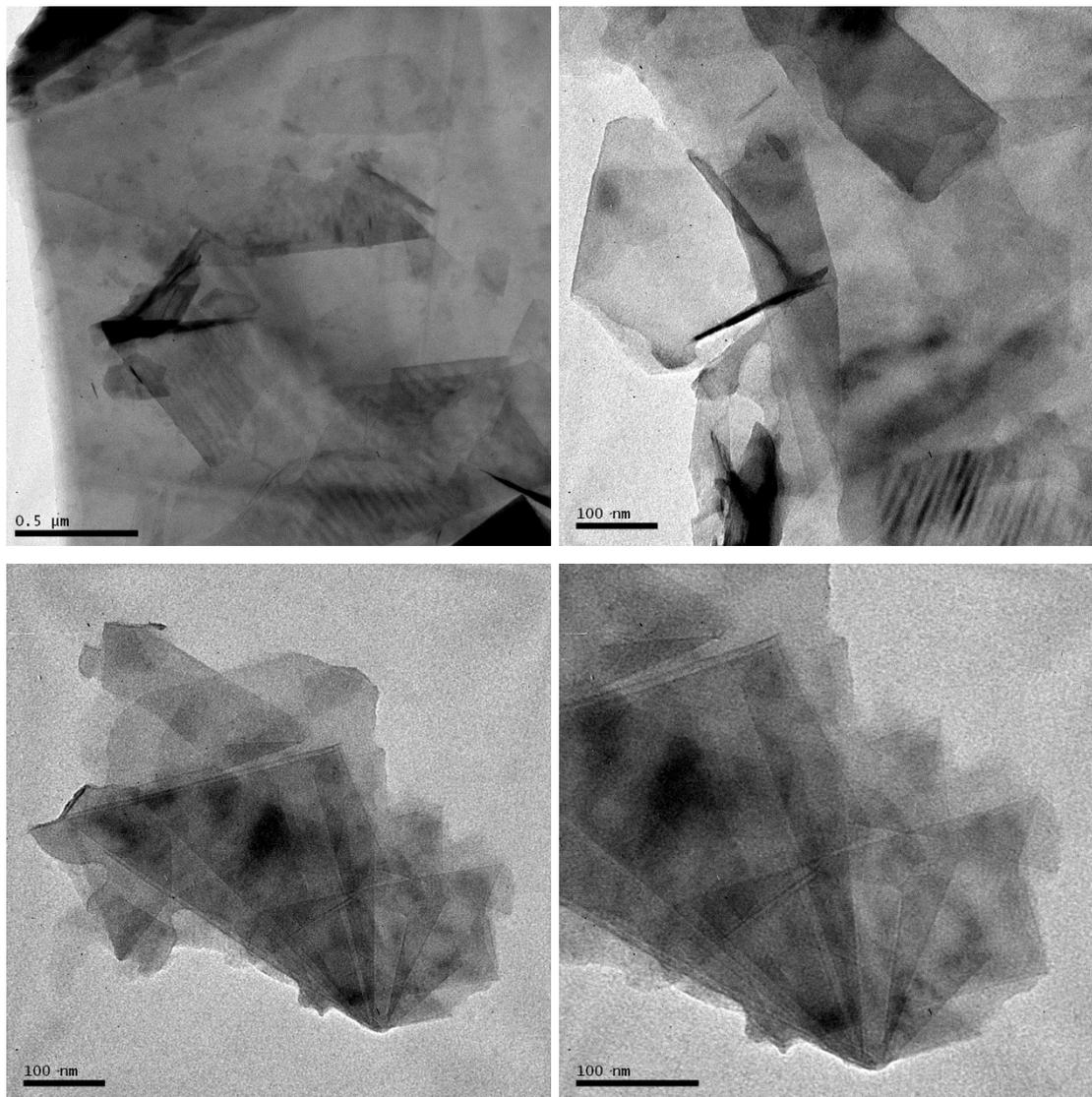
As imagens obtidas por MET para amostra Gfn-GO (Figura 36) mostram que esta apresenta bastante aglomerados num grau até maior se comparado com as imagens obtidas para o grafite G2 (Figura 34). A amostra parece também estar mais heterogênea.

Figura 36 - Imagens obtidas por MET para a amostra Gfn-GO.



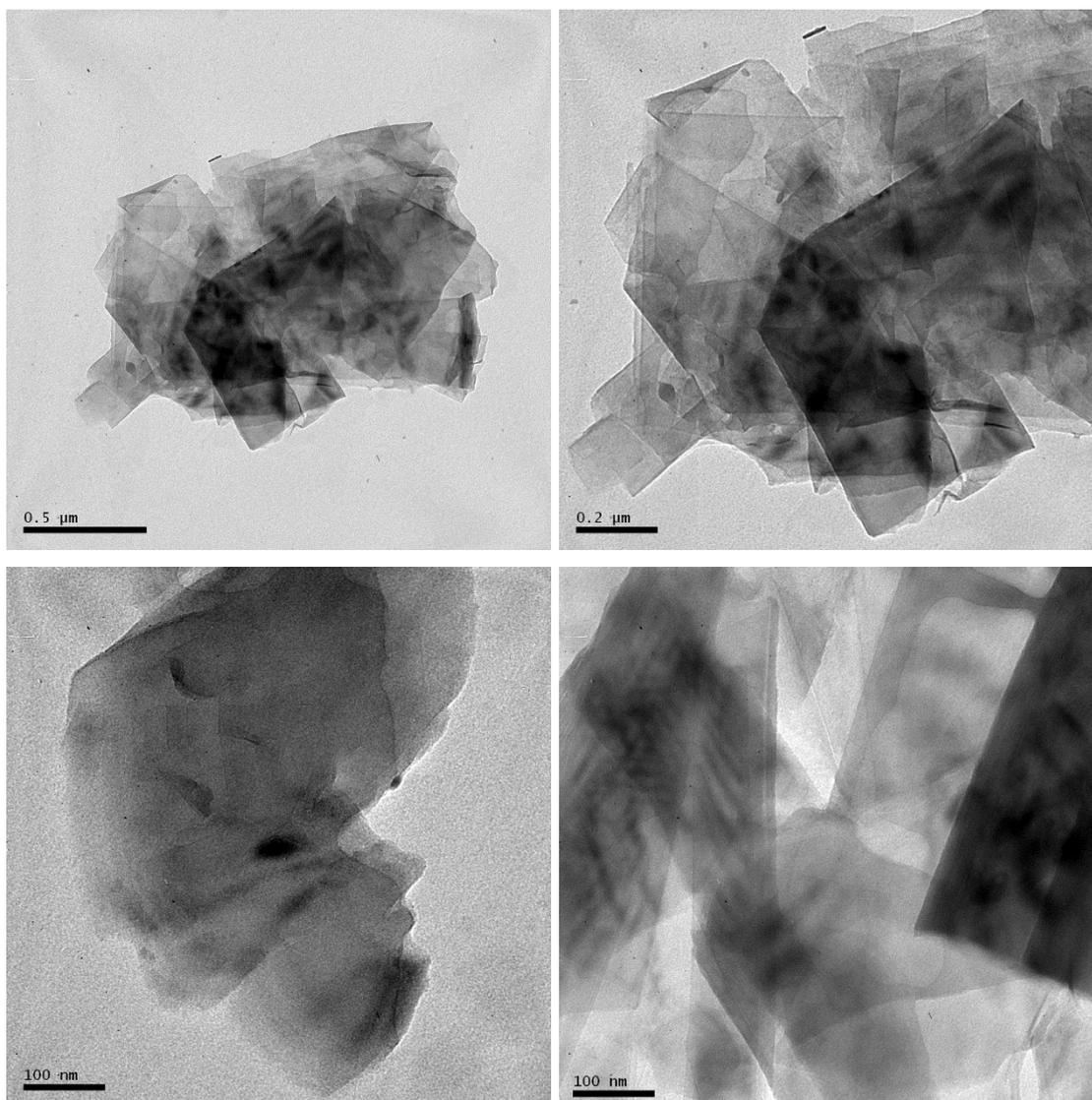
As imagens obtidas por MET para a amostra US-1 (Figura 37) parecem ser as melhores obtidas para visualização de camadas. Apesar de ainda conter muitos aglomerados é possível visualizar melhor que é composta por algumas camadas.

Figura 37 - Imagens obtidas por MET para a amostra US-1.



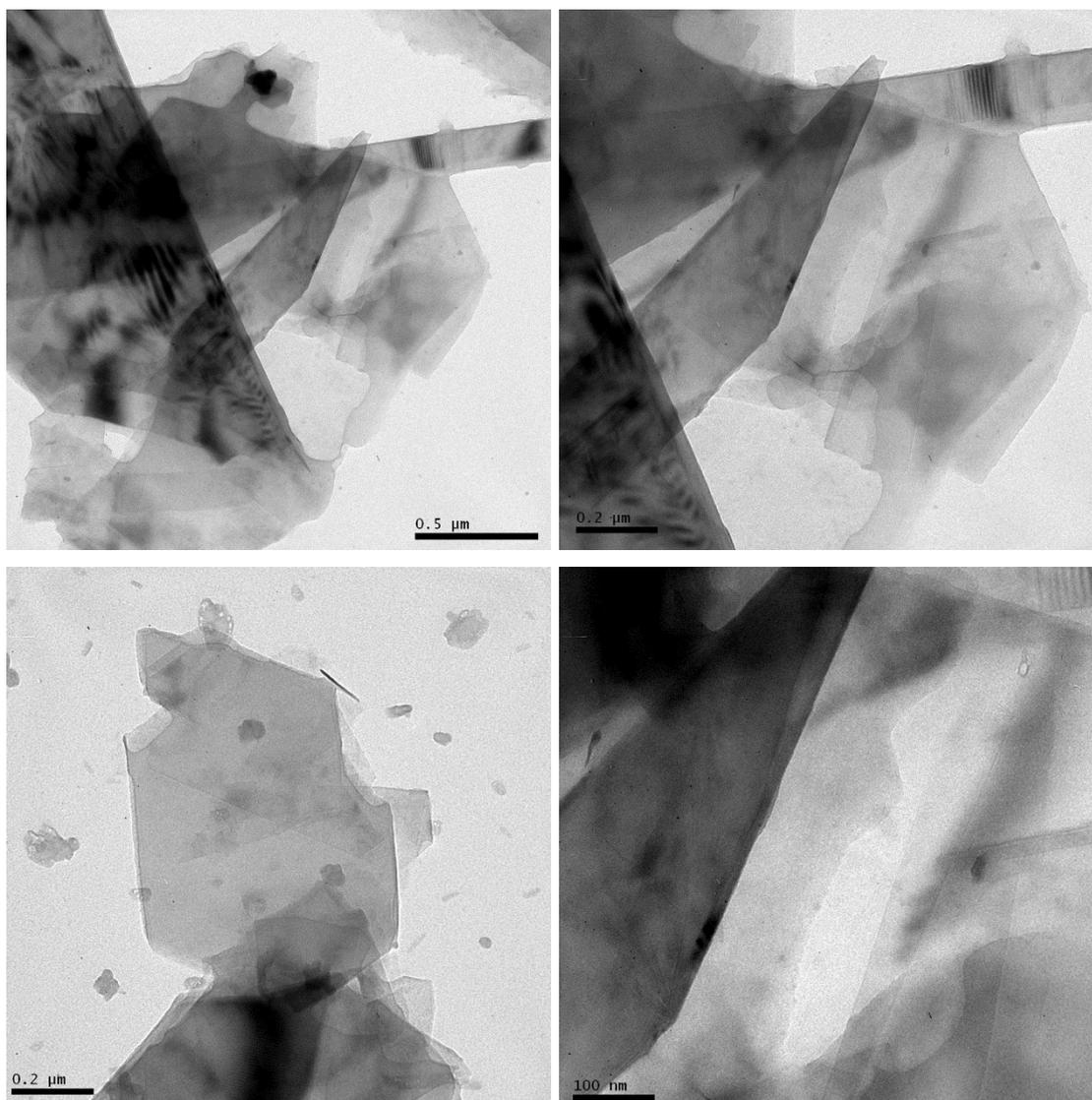
As imagens obtidas por MET para a amostra US-3 (Figura 38) mostram muitos aglomerados, mas é possível visualizar que é composta por várias camadas.

Figura 38 - Imagens obtidas por MET para a amostra US-3.



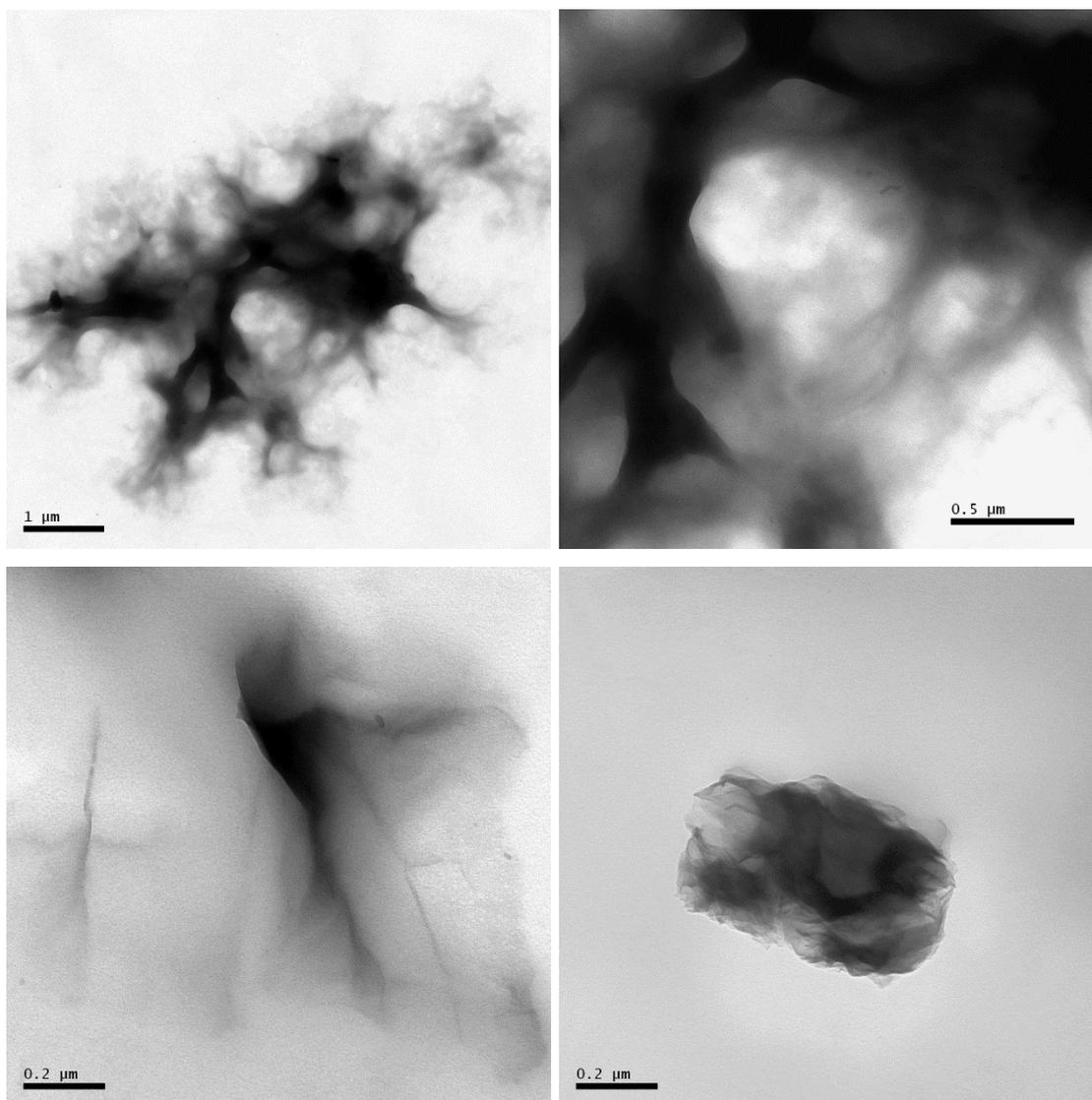
As imagens da amostra US-4 (Figura 39) mostram muitos aglomerados, mas é possível visualizar que é composta por várias camadas.

Figura 39 - Imagens obtidas por MET para a amostra US-4.



As imagens obtidas por MET para a amostra GO-1000-60 (Figura 40) apresenta bastante aglomerados de partículas, quase não é possível visualizar a presença de camadas.

Figura 40 - Imagens obtidas por MET para a amostra GO-1000-60.



É importante destacar que o preparo das amostras para as análises por MET podem influenciar diretamente nos resultados. Ao dispersar a amostra em etanol e depois depositar a dispersão sobre o suporte de amostra, pode estar ocorrendo uma aglomeração da amostra sobre o mesmo, podendo desta forma estar alterando o verdadeiro resultado.

## 6. CONCLUSÕES

Com este trabalho foi possível verificar a dificuldade em obter grafeno de poucas camadas ou monocamada, através de métodos físico-químicos em fase líquida com uso de micro-ondas e ultrassom, expansão térmica e esfoliação micromecânica mesmo utilizando métodos baseados em literaturas onde estes são obtidos.

Pode-se concluir que o método físico-químico em fase líquida com uso de ultrassom a partir do grafite como sendo o mais promissor para a obtenção de grafeno monocamada ou com poucas camadas, pois a amostra US-1, obtida a partir de grafite em etanol, apresentou uma relação ID/IG pequena de apenas 0,03 e uma FWHM de  $44 \text{ cm}^{-1}$  que segundo literatura [42,43] indica poucos defeitos na estrutura e também ser composta por duas camadas de grafeno. Ao contrário, o resultado obtido com uso do óxido de grafite como material de partida não foi bom, a amostra US-2, obtida a partir de óxido de grafite em etanol, apresentou uma relação ID/IG de 1,35, que é maior que a do próprio óxido de grafite de 1,19, indicando muitos defeitos na estrutura que pode estar relacionada ao aumento do grau de oxidação conforme indicado em literatura [53].

Os resultados obtidos para a amostra GO-1000-60 mostram que houve uma grande redução na relação ID/IG da amostra (0,12) para o material de partida GO (1,19), indicando poucos defeitos poucos defeitos na estrutura da amostra, porém a FWHM de  $73 \text{ cm}^{-1}$  indica que ainda há um número de camadas acima de cinco ou ainda muitas camadas de grafeno.

Já os resultados obtidos a partir do método físico-químico em fase líquida com uso de micro-ondas não mostraram grandes diferenças entre as amostras obtidas e os materiais de partidas, com exceção da amostra Gfn-GO obtida do óxido de grafite onde houve uma grande redução de defeitos na estrutura comparando as relações ID/IG da amostra Gfn-GO de 0,47 e do GO de 1,19, porém a FWHM da amostra ainda é grande  $80 \text{ cm}^{-1}$ , portanto sugere-se que a mesma apresente muitas camadas de grafeno em sua estrutura.

Quanto ao método de esfoliação micromecânica produz bom resultado, pouca quantidade de defeitos segundo a relação ID/IG encontrada para a amostra Gfn-fita de 0,06, porém possui FWHM de  $76 \text{ cm}^{-1}$  que indica conter mais de 5 camadas de grafeno ou ainda várias camadas como um grafite.

Já o método químico de deposição de fase vapor (CVD) é o melhor método para produzir grafeno monocamada, devido a possibilidade de ter um maior controle do processo, porém é um método de custo alto. Os resultados obtidos para as amostras Gfn-CVD-Cu e Gfn-CVD-Si mostraram que as amostras são bicamada e monocamada de grafeno, respectivamente.

A maior dificuldade quanto aos métodos físico-químicos em fase líquida com uso de micro-ondas e ultrassom podem estar associadas à quebra da rede estrutural do grafite ou óxido de grafite, fazendo com que as partículas quebrem e após o processo acabem se aglomerando. Maiores estudos e ajustes quanto às frequências e potências devem ser realizados a fim de encontrar melhores parâmetros para obtenção de monocamada ou poucas camadas de grafeno.

## **7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Sugere-se para trabalhos futuros:

- Explorar a obtenção via método de expansão térmica com fornos com sistema de atmosfera controlada onde seja possível extrair o oxigênio do meio.
- Fazer mais testes utilizando o método físico-químico com uso de ultrassom com outros solventes e frequências menores. Que pelos resultados obtidos neste trabalho parece ser bastante promissor.
- Estudar a possibilidade de utilizar outros métodos físico-químicos como eletroquímica, micro-ondas ou ultrassom associados a outras técnicas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. HEIMANN, R. B.; EVSYUKOV, S. E.; Y, K. Carbon allotropes: A suggested classification scheme based on valence orbital hybridization. **Carbon**, 35, 1997. 1654-1658.
2. WALKER JR., P. L. Carbon – An old and new material. **Carbon**, 10, 1972. 369-382.
3. ROCHA-FILHO, R. C. Os Fullerenos e sua espantosa geometria molecular. **Química Nova na Escola**, 4, 1996. 7-11.
4. KROTO, H. W. et al. C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene. **Nature**, 318, 1985. 162–163.
5. IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, 354, 1991. 56-58.
6. HEIMANN, R. B.; EVSYUKOV, S. E.; KAVAN, L. The discovery of carbyne. Carbyne and Carbonoid Structures. **Physics and Chemistry of Materials with low-dimensional structures**, 21, Chapter 1, 1999. 1-6.
7. PREZHDO, O. V. Graphene – The ultimate surface material. **Surface Science**, 605, 2011. 1607-1610.
8. DRESSELHAUS, M. S. et al. Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy. **Nano Letters**, 10, n. 3, 2010. 751-758.
9. NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, 306, 2004. 666-669.
10. GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, 6, 2007. 183-191.
11. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C709: Standard Terminology Relating to Manufactured Carbon and Graphite**, United States, 2009.
12. MANCHESTER, U. O. **The Home of Graphene**. Disponível em: <<http://www.graphene.manchester.ac.uk/>>. Acesso em: 04 ago. 2015.

13. BOEHM, H. P.; SETTON, R.; STUMPP, E. Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds. **Carbon**, 24, 1986. 241-245.
14. MOLITOR, F. et al. Electronic properties of graphene nanostructures. **Journal of Physics: Condensed Matter**, 23 (243201), 2011. 1-15.
15. STAMPFER, C. et al. Transport in graphene nanostructures. **Frontiers of Physics**, 6, 2011. 271-293.
16. SOLDANO, C.; MAHMOOD, A.; DUJARDIN, E. Production, Properties and Potential of Graphene. **Carbon**, 2010. 2127-2150.
17. WANG, H. et al. Vibrational Properties of Graphene and Graphene Layers. **Journal of Raman Spectroscopy**, 40, 2009. 1791-1796.
18. ROUSSEAU, D. L.; BAUMAN, R. P.; PORTO, S. P. S. Normal Mode Determination in Crystals. **Journal of Raman Spectroscopy**, 10, 1981. 253-290.
19. RAO, C. N. R. et al. Graphene: The new two-dimensional nanomaterial. **Angewandte Chemie International Edition**, 48, 2009. 7752-7777.
20. ROGALSKI, J. et al. STM Tip-enhanced Raman Spectroscopy and the Investigation of Doped Graphene. **Vibrational Spectroscopy**, 91, 2017. 128-135.
21. DU, J.; CHENG, H. The Fabrication, Properties, and Uses of Graphene/Polymer Composites. **Macromolecular Chemistry and Physics**, 213, 2012. 1060-1077.
22. LLC, N. **What is Graphene?** Disponível em: <[http://www.nanowerk.com/what\\_is\\_graphene.php](http://www.nanowerk.com/what_is_graphene.php)>. Acesso em: 01 jun. 2017.
23. PARK, S.; RUOFF, R. S. Chemical methods for the production of graphenes. **Nature Nanotechnology**, 4, 2009. 217-224.
24. RAY, S. Applications and Uses of Graphene. In: RAY, S. C. **Applications of Graphene and Graphene-Oxide based Nanomaterials**. Elsevier Science, 2015. Cap. 1, p. 1-38.
25. GRODECKI, K. et al. SEM and Raman analysis of Graphene on SiC (0001). **Micron**, 80, 2016. 20-23.

26. SALA, O. **Fundamentos de Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. São Paulo: Unesp, 1996.
27. DRAGO, R. S. **Physical Methods in Chemistry**. 2nd edition. Saunders College Publishing, 1992.
28. FREEMAN, S. K. **Applications of Laser Raman Spectroscopy**. Wiley, 1974.
29. MCCREERY, R. L. **Raman Spectroscopy for Chemical Analysis**. John Wiley & Sons, Inc., 2000.
30. FERRARO, J. R.; NAKAMOTO, K.; BROWN, C. W. **Introductory Raman Spectroscopy**. 2<sup>a</sup>. ed. Academic Press, 2003.
31. FERRARI, A. C.; BASKO, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. **Nature Nanotechnology**, 8, 2013. 235-246.
32. NANDA, S. S. et al. Raman Spectrum of Graphene with its Versatile Future Perspectives. **Trends in Analytical Chemistry**, 80, 2016. 125-131.
33. HAO, Y. et al. Probing Layer Number and Stacking Order of Few-Layer Graphene by Raman Spectroscopy. **Small**, 6, 2010. 195-200.
34. CARIDAD, J. M. et al. Automated detection and characterization of graphene and few-layer graphite via Raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, 42, 2011. 286-293.
35. DRESSELHAUS, M. S.; JORIO, A.; SAITO, R. Characterizing Graphene, Graphite and Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy. **Nano Letters**, 1, 2010. 89-108.
36. EIGLER, S. et al. Wet Chemical Synthesis of Graphene. **Advanced Materials**, 25, 2013. 3583–3587.
37. CANÇADO, L. G. et al. Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies. **Nano Letters**, 11, 2011. 3190–3196.
38. FERREIRA, E. H. M. Uso da espectroscopia Raman na metrologia de materiais. **6º Congresso Brasileiro de Metrologia**, 2011.

39. FERRARI, A. C. et al. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. **Physical Review Letters**, 97 (187401), 2006. 1-4.
40. HODKIEWICZ, J. Characterizing Carbon Materials with Raman Spectroscopy. **Thermo Fisher Scientific**, Madison, WI, USA, p. Application Note: 51901.
41. CHILDRES, I. et al. Raman Spectroscopy of Graphene and Related Materials. In: JANG, J. I. **New Developments in Photon and Materials Research**. Nova Science Publishers, Incorporated, 2013. Cap. 19.
42. FERRARI, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. **Solid State Communications**, 143, 2007. 47-57.
43. MALARD, L. M. et al. Raman Spectroscopy in Graphene. **Physics Reports**, 473, 2009. 51-87.
44. SATO, K. et al. D-band Raman Intensity of Graphitic Materials as a Function of Laser Energy and Crystallite Size. **Chemical Physics Letters**, 427, 2006. 117-121.
45. CANÇADO, L. G. et al. Disentangling Contributions of Point and Line Defects in the Raman Spectra of Graphene-related Materials. **2D Materials**, 4, n. 2, 2017. (025039) 1-12.
46. CANÇADO, L. G. et al. General Equation for the Determination of the Crystallite Size  $L_a$  of Nanographite by Raman Spectroscopy. **Applied Physics Letters**, 88, 2006. 1998-2001.
47. VOIRY, D. et al. High-quality Graphene via Microwave Reduction of Solution-exfoliated Graphene Oxide. **Science**, 353, n. 6306, 2016. 1413-1416.
48. SRIDHAR, V.; JIN-HAN, J.; OH, I. Synthesis of graphene nanosheets using eco-friendly chemicals and microwave radiation. **Carbon**, 48, 2010. 2953-2957.
49. CHEN, W.; YAN, L.; BANGAL, P. R. Preparation of Graphene by the Rapid and Mild Thermal Reduction of Graphene Oxide Induced by Microwaves. **Carbon**, 48, 2010. 1146-1152.

50. LI, X. et al. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. **Science**, 324, 2009. 1312-1314.
51. REINA, A. et al. Transferring and Identification of Single- and Few-Layer Graphene on Arbitrary Substrates. **The Journal of Physical Chemistry C**, 112, 2008. 17741-17744.
52. ZHAO, W. et al. In-situ two-step Raman Thermometry for Thermal Characterization of Monolayer Graphene Interface Material. **Applied Thermal Engineering**, 113, 2017. 481-489.
53. KRISHNAMOORTHY, K. et al. The Chemical and Structural Analysis of Graphene Oxide with Different Degrees of Oxidation. **Carbon**, 53, 2013. 38-49.

## ANEXO

Imagens obtidas através de microscopia óptica, Figuras 41 a 47.

Figura 41 - Imagem obtida por microscopia óptica do grafite G2.



Figura 42 - Imagem obtida por microscopia óptica da amostra Gfn-G2.



Figura 43 - Imagem obtida por microscopia óptica da amostra Gfn-GO.



Figura 44 - Imagem obtida por microscopia óptica da amostra US-1.



Figura 45 - Imagem obtida por microscopia óptica da amostra GO-1000-60.



Figura 46 - Imagem obtida por microscopia óptica do GO.



Figura 47 - Imagens obtidas por microscopia óptica da amostra Gfn-CVD-Si.

