

Simpósio de Integração Acadêmica

“Bicentenário da Independência: 200 anos de ciência, tecnologia e inovação no Brasil e 96 anos de contribuição da UFV”

SIA UFV 2022



Grafitização do carbono obtido como subproduto da síntese de carbeto de silício pelo processo Acheson

Gabriel Tomaz Massardi; Departamento de Física; Universidade Federal de Viçosa; gabriel.massardi@ufv.br
Eduardo Nery Duarte de Araujo; Departamento de Física; Universidade Federal de Viçosa; eduardo.araujo@ufv.br
Thamires Cordeiro Soares; Departamento de Física; Universidade Federal de Viçosa; thamires.soares@ufv.br
Clodoaldo Irineu Levartowski de Araujo; Departamento de Física; Universidade Federal de Viçosa; dearaujo@ufv.br
Espectroscopia Raman, grafeno, grafite.

Introdução

Os nanomateriais à base de carbono têm chamado a atenção da comunidade científica devido às suas propriedades físicas e inúmeras aplicações^[1]. Um exemplo desses materiais é o grafeno, que pode ser produzido por meio de diversas técnicas como, por exemplo, deposição química na fase vapor, sublimação de átomos de Si de wafers de SiC e esfoliação em fase líquida de grafite^[2]. Para esta última técnica, trabalhos anteriores relataram que o precursor do grafite pode ser sintetizado em altas temperaturas usando matérias-primas como coque de petróleo^[3,4].

Objetivos

O objetivo deste trabalho foi investigar o efeito do tratamento térmico em estruturas à base de carbono obtidas a partir de um subproduto da síntese de carboneto de silício pelo processo Acheson, utilizando as técnicas de espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura.

Materiais e Métodos

O carbono puro foi submetido a tratamentos térmicos utilizando um forno tubular em duas configurações: uma em atmosfera de argônio e outra em baixo vácuo, em pressões manométricas de, respectivamente, 0,25 MPa e -0,90 MPa. Em ambas configurações, as amostras foram tratadas nas temperaturas de 200, 400, 600, 850 e 1000 °C, durante um patamar de 30 minutos e resfriadas lentamente. Para comparar as mudanças estruturais e morfológicas das amostras em função da temperatura, utilizamos a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) antes e após o tratamento térmico. As amostras foram preparadas sobre uma fita de alumínio e foi feita uma cobertura utilizando cobre para melhorar a resolução das imagens. Para mais informações acerca das mudanças sofridas no material utilizamos também a Espectroscopia Raman com um comprimento de onda $\lambda = 633$. Para realizar a comparação foram analisadas as mudanças nas bandas D (~ 1330 cm^{-1}) e G (~ 1580 cm^{-1}) em função da temperatura. A banda D do grafite é associada ao modo respiração dos átomos de carbono na rede do grafeno, e é ativada pela presença de desordens e bordas em grafite policristalino^[5], a banda G se origina do estiramento no plano da cadeia aromática de átomos de carbono nos materiais com hibridização sp^2 ^[6].

Resultados e Discussões

Microscopia Eletrônica de Varredura

Através das imagens obtidas por MEV (Fig. 1) podemos analisar a morfologia das amostras tratadas termicamente e compará-las com o material carbonáceo puro (Fig. 1a). A amostra tratada em atmosfera de argônio (Fig. 1b) não apresenta sinais evidentes de mudança em sua morfologia, permanecendo semelhante ao material sem tratamento. A amostra tratada em atmosfera de baixo vácuo (Fig. 1c) difere completamente das duas analisadas anteriormente, pois nota-se a presença de grandes cristaltos de grafite com a aparência de camadas sobrepostas.

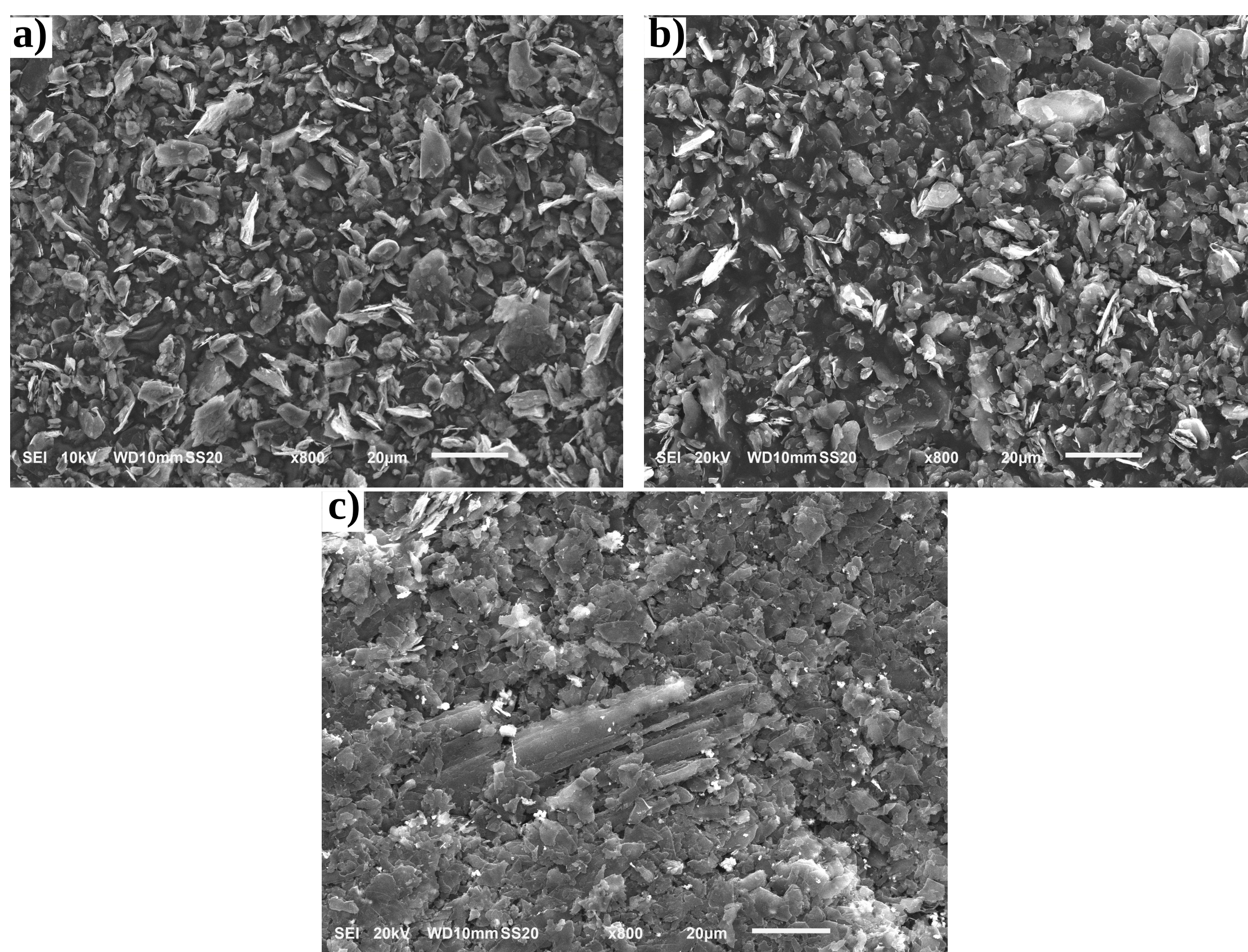
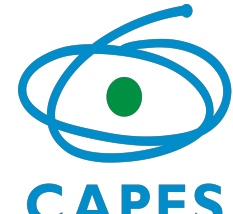


Fig. 1: MEV de: a) Carbono puro; b) Carbono tratado em argônio a 1000°C; c) Carbono tratado em baixo vácuo a 1000°C.

Apoio Financeiro



Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é muito utilizada para estudar as mudanças estruturais em nanomateriais à base de carbono^[5]. Abaixo temos os espectros Raman das amostras que passaram pelo tratamento térmico (Fig. 2). Em ambos tratamentos nota-se a redução da banda D em função do aumento da temperatura. No tratamento em argônio (Fig. 2a), na maior temperatura analisada notamos a banda D ainda ativa, o que indica a presença de defeitos no grafite. No tratamento em baixo vácuo (Fig. 2b), porém, notamos uma grande redução da banda D, o que indica uma diminuição na densidade de defeitos do grafite.

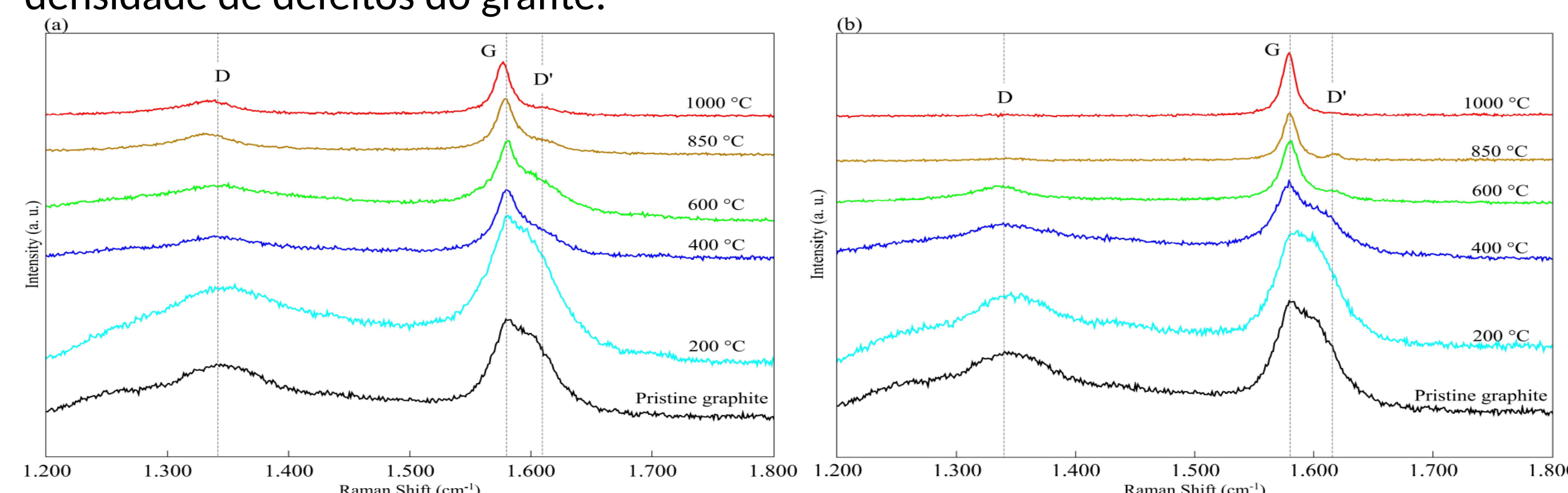


Fig. 2: Dependência dos espectros Raman das amostras tratadas em atmosferas de: a) argônio. b) baixo vácuo.

As imagens de MEV para as amostras tratadas em atmosfera de argônio são inconclusivas a respeito do processo de grafitização, sendo ainda mais importante as análises da espectroscopia Raman para tal análise. Corroborando com os resultados obtidos pelas imagens de MEV para a amostra de baixo vácuo, a espectroscopia Raman confirma a efetividade do tratamento térmico realizado neste trabalho.

Os resultados apontam para a hipótese de que quando o material é aquecido, as ligações de longo alcance são enfraquecidas. Em seguida, quando a amostra é resfriada lentamente, o sistema tende a minimizar sua energia livre, formando um material mais ordenado na fase cristalina. Trabalhos recentes tem sugerido que a carbonização de hidrocarbonetos residuais durante o aquecimento do grafeno em ambiente inerte é responsável pelo surgimento de defeitos na superfície do material^[7]. Isso é consistente com o que estamos observando neste trabalho, e novas análises estão sendo realizadas no sentido de compreender o papel dos hidrocarbonetos na origem de defeitos estruturais, após o tratamento térmico do material puro. Destre estas análises, estamos aplicando a abordagem proposta pelo modelo fenomenológico de Tuinstra-Koenig^[8], onde a razão entre as intensidades das bandas D e G permite a obtenção indireta das dimensões características de domínios gráfiticos presentes no material.

Conclusão

As técnicas utilizadas neste trabalho confirmam que ambos tratamentos térmicos contribuem para a grafitização do material carbonáceo usado neste trabalho e a redução das impurezas presentes nele. Os resultados mostram que o tratamento térmico em baixo vácuo é mais eficaz, em alguns casos eliminando completamente a banda D, deixando um grafite com menor densidade de defeitos estruturais. Em trabalhos em andamento, estamos investigando o papel dos hidrocarbonetos residuais no aumento da densidade de defeitos no material após o tratamento térmico em ambiente inerte. A partir do grafite produzido neste trabalho, serão produzidas amostras de grafeno com alta qualidade cristalina.

Bibliografia

- [1] Gopinath, K. P., Vo, D. V. N., Gnana Prakash, D., Adithya Joseph, A., Viswanathan, S., & Arun, J. (2021). Environmental applications of carbon-based materials: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 19(1), 557-582.
- [2] Novoselov, K. S., Colombo, L., Gellert, P. R., Schwab, M. G., & Kim, K. (2012). A roadmap for graphene. *Nature*, 490(7419), 192-200.
- [3] Anais - Congresso Brasileiro de Petróleo. [S.l.]: Instituto Brasileiro de Petróleo, p.76. (1978).
- [4] Pawlyta, M., Rouzaud, J. N., & Duber, S. (2015). Raman microspectroscopy characterization of carbon blacks: Spectral analysis and structural information. *Carbon*, 84, 479-490.
- [5] Casiraghi, C. F. A. R. J., Ferrari, A. C., & Robertson, J. (2005). Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons. *Physical review B*, 72(8), 085401.
- [6] Li, K., Liu, Q., Cheng, H., Hu, M., & Zhang, S. (2021). Classification and carbon structural transformation from anthracite to natural coaly graphite by XRD, Raman spectroscopy, and HRTEM. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 249, 119286.
- [7] Hong, J., Park, M. K., Lee, E. J., Lee, D., Hwang, D. S., & Ryu, S. (2013). Origin of new broad Raman D and G peaks in annealed graphene. *Scientific reports*, 3(1), 1-5.
- [8] Tuinstra, F., & Koenig, J. L. (1970). Raman spectrum of graphite. *The Journal of chemical physics*, 53(3), 1126-1130.

Agradecimentos

Gostaríamos de agradecer às pessoas e entidades que ajudaram neste trabalho. Em particular, Atilio Pedroni, LabSpin, SisNANO e Fiven Sika Carbeto de Silício Ltda.