

Simpósio de Integração Acadêmica

“Ciências Básicas para o Desenvolvimento Sustentável”

SIA UFV 2023



Análise estrutural do grafite obtido como subproduto da síntese de carvão de silício pelo processo Acheson

Gabriel Tomaz Massardi; Departamento de Física; Universidade Federal de Viçosa; gabriel.massardi@ufv.br
Eduardo Nery Duarte de Araújo; Departamento de Física; Universidade Federal de Viçosa; eduardo.araujo@ufv.br
Thamires Cordeiro Soares; Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais; thamires.soares@lnls.br
Erika Peixoto Pimenta; Departamento de Física; Universidade Federal de Viçosa; erika.pimenta@ufv.br
Daniel Cabreira Jardim; Departamento de Física; Universidade Federal de Viçosa; daniel.jardim@ufv.br
Clodoaldo Irineu Levartoski 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 à sua propriedades físicas e inúmeras aplicações [1]. Um exemplo desses materiais é o grafeno, que pode ser produzido através de diversas técnicas como, por exemplo, vapor químico deposição, 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 [4, 5]. Neste trabalho foi investigado o efeito do tratamento térmico em estruturas à base de carbono obtidas a partir de um subproduto da síntese de carvão de silício pelo processo Acheson através das técnicas de espectroscopia Raman, difração de raios-x e microscopia eletrônica de varredura.

Objetivos

O objetivo deste trabalho foi investigar o efeito do tratamento térmico sobre o tamanho de domínios gráfiticos bem ordenados em amostras à base de carbono obtidas a partir de um subproduto da síntese de carvão de silício pelo processo Acheson, utilizando as técnicas de espectroscopia Raman, difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura.

Materiais e Métodos

O pó de carbono puro foi submetido a tratamentos térmicos utilizando um forno tubular em duas configurações: em atmosfera de argônio com pressão manométrica de 0,25 kPa e em baixo vácuo. Em ambas as configurações, as amostras foram submetidas a tratamentos térmicos nas temperaturas de 200, 400, 600, 850 e 1000 °C durante um intervalo de tempo de 30 minutos. Depois disso, todas as amostras foram resfriadas lentamente. O efeito do tratamento térmico na morfologia das amostras foi realizado utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) antes e após o tratamento térmico. As amostras foram preparadas em fita de alumínio e cobertas com cobre para melhorar a resolução das imagens. Para mais informações sobre as alterações promovidas na estrutura do material, utilizamos também espectroscopia Raman com comprimento de onda de excitação de 633 nm e difração de raios-x (DRX) com comprimento de onda de 0,159 nm e $k \approx 0,89$ [5]. A fim de analisar a dependência do tamanho do domínio bem ordenado em função da temperatura, alterações nas bandas D (~1330 cm⁻¹) e G (~1580 cm⁻¹) foram monitoradas. A banda D de grafite origina-se do *breathing mode* dos carbonos hibridizados sp², e está associada à presença de desordens e bordas em grafite policristalino [7], enquanto a banda G se origina do *stretching mode* dos carbonos hibridizados sp² [8].

Resultados e Discussão

Através das imagens obtidas por MEV (Fig. 1) foi possível analisar as mudanças nas amostras antes e após o tratamento térmico (Fig. 1a). A amostra tratada em atmosfera de argônio (Fig. 1b) não apresenta alterações significativas em sua morfologia, permanecendo semelhante a o material não tratado. Por outro lado, é possível notar a presença de grandes cristallitos de grafite na amostra tratada em atmosfera de baixo vácuo (Fig. 1c).

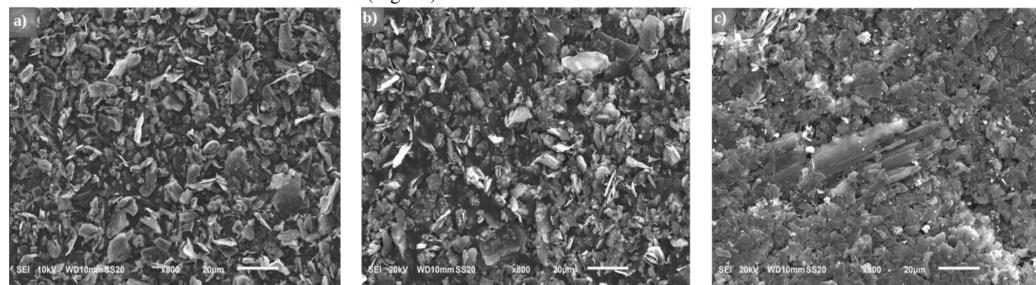


Fig. 1: Imagens de MEV das amostras de carbono a) Pura. b) Tratada termicamente em atmosfera de argônio em 1000 °C. c) Tratada termicamente em atmosfera de baixo vácuo em 1000 °C.

A espectroscopia Raman é amplamente utilizada para estudar mudanças estruturais em nanomateriais à base de carbono [7]. Os espectros Raman das amostras que foram submetidas a tratamento térmico são mostrados abaixo (Fig. 2). Em ambos os tratamentos, há redução da fluorescência do espectro que pode ser associada com a presença de impurezas no material original. Nas amostras tratadas sob atmosfera de argônio, é possível observar que a intensidade da banda D diminui, mas permanece presente mesmo na temperatura de 1000°C. Porém, no tratamento térmico realizado em baixo vácuo (Fig. 2b) a banda D é insignificante em altas temperaturas.

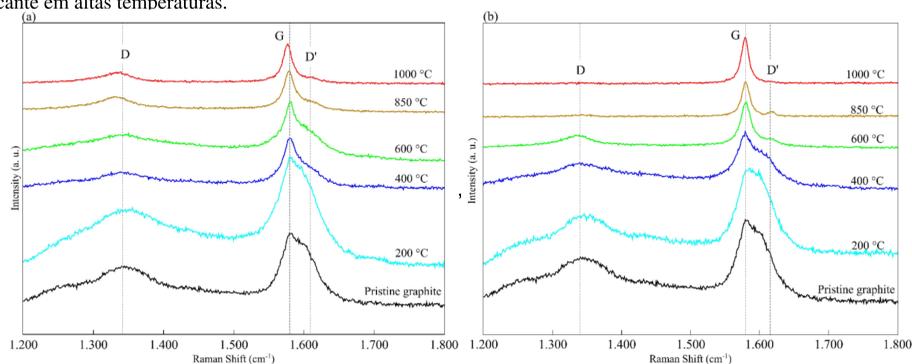


Fig. 2: Dependência do espectro Raman com a temperatura das amostras tratadas em: a) Atmosfera de argônio. b) Baixo Vácuo.

Para analisar o efeito do tratamento térmico nas amostras, a deconvolução dos espectros Raman (Fig. 3) foram realizados na faixa de 1000 cm⁻¹ a 1800 cm⁻¹ para obter as intensidades das bandas D e G. A banda D é composta por quatro bandas, D1 (~1330 cm⁻¹), D2 (~1610 cm⁻¹), D3 (~1500 cm⁻¹), D4 (~1180 cm⁻¹) [12].

Através do modelo fenomenológico de Tuinstra-Koenig (Eq. 1) foi possível observar que o tamanho médio dos cristallitos de grafite L_a é proporcional a $(I_{D1}/I_G)^{-1}$ [9]. Essa proporção nos fornece com uma compreensão do efeito do tratamento térmico no tamanho médio dos cristallitos para as diferentes temperaturas (Fig. 4a) que podem ser comparadas com as medições de DRX de L_c (Fig. 4b) obtido pela equação de Scherrer (Eq. 2).

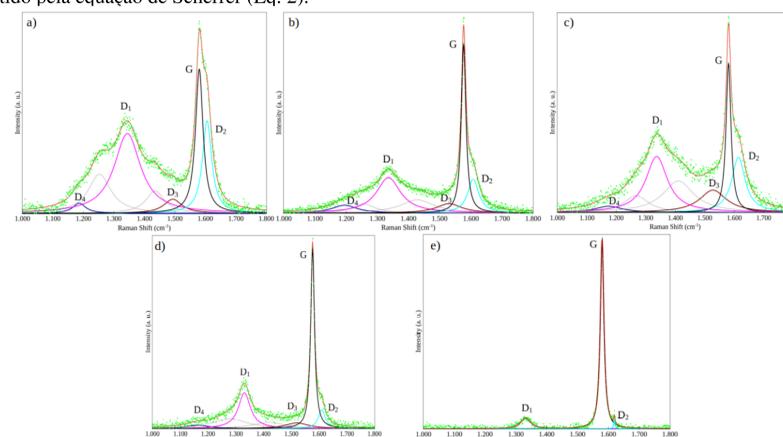


Fig. 3: Ajuste do espectro Raman das amostras de a) Carbono puro; b) 600 °C Argônio; c) 600 °C Baixo vácuo; d) 1000 °C Argônio; e) 1000 °C Baixo vácuo.

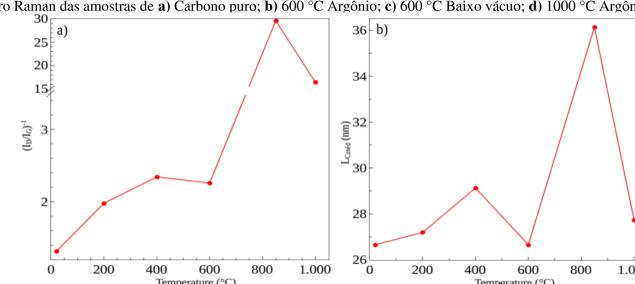


Fig. 4: a) $(I_{D1}/I_G)^{-1}$ de amostras tratadas em diferentes temperaturas em baixo vácuo; b) L_c das amostras tratadas em diferentes temperaturas em baixo vácuo.

$$L_a = C(\lambda) \left(\frac{I_{D1}}{I_G} \right)^{-1} \quad \text{Eq. 1}$$
$$L_c = \frac{K \lambda_{XRD}}{\beta \cos \theta} \quad \text{Eq. 2}$$

Eq. 1: Relação de Tuinstra-Koenig para materiais à base de carbono, onde I_{D1} e I_G são as intensidades das bandas D1 e G, $C(\lambda)$ é uma constante referente ao comprimento de onda utilizado e L_a é o tamanho do domínio bem ordenado ao carbono hibridizado sp² [9].
Eq. 2: Equação de Scherrer usada para determinar o tamanho do cristallito de amostras policristalinas, onde β é a meia largura do pico de difração (002) e θ é a posição do pico (002) [11].

Ambas as técnicas parecem concordar sobre o efeito do tratamento térmico no tamanho médio dos cristallitos de grafite, obtendo a melhor qualidade cristalina no tratamento realizado em baixo vácuo na temperatura de 850 °C. As diferenças estruturais observadas entre amostras tratadas em atmosfera de argônio e baixo vácuo podem estar relacionadas à presença de hidrocarbonetos na superfície da amostra [13]. Estes resultados apontam para a hipótese de que quando o material é aquecido, as ligações de longo alcance são enfraquecidas. O que sugere que para temperaturas de tratamento térmico até 850 °C, existe uma transição de carbono amorfo em cristais durante o resfriamento, pois as amostras tendem a minimizar sua energia livre. Entretanto, na temperatura de 1000 °C, uma diminuição no tamanho médio dos cristallitos é observada. Esta diminuição pode estar associada à formação de radicais livres, que são posteriormente são removidos pela bomba de vácuo, resultando em uma maior densidade de defeitos na estrutura cristalina.

Conclusões

As técnicas utilizadas neste trabalho confirmam que ambos os tratamentos térmicos contribuem para o grafiteação do carbono e redução das impurezas nele presentes. Os resultados mostram que o tratamento térmico de baixo vácuo provou ser mais eficaz, com um maior tamanho médio de cristallito na temperatura de 850°C. Futuras análises quantitativas serão feitas em outras temperaturas de tratamento térmico para obter mais informações sobre o processo de grafiteação. Além disso, a grafite de alta qualidade obtida neste trabalho foi utilizado para produzir grafeno monocamada pela técnica de esfoliação mecânica.

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] Chung, D. D. L. (2002). Review graphite. *Journal of materials science*, 37(8), 1475-1489.
- [4] Anais - Congresso Brasileiro de Petróleo. [S.l.]: Instituto Brasileiro de Petróleo, p.76. (1978).
- [5] Pawlyta, M., Rouzaud, J. N., & Duber, S. (2015). Raman microspectroscopy characterization of carbon blacks: Spectral analysis and structural information. *Carbon*, 84, 479-490.
- [6] Guichelaar, P. J. (1997) Chap. 4 in Weimer (1997), 'Acheson Process', pp. 115-129.
- [7] Casiraghi, C. F. A. R. J., Ferrari, A. C., & Robertson, J. (2005). Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons. *Physical review B*, 72(8), 085401.
- [8] 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.
- [9] Tuinstra, F., & Koenig, J. L. (1970). Raman spectrum of graphite. *The Journal of chemical physics*, 53(3), 1126-1130.
- [10] Lu, L., Sahajwalla, V., Kong, C., & Harris, D. (2001). Quantitative X-ray diffraction analysis and its application to various coals. *Carbon*, 39(12), 1821-1833.
- [11] Samoilov, V. M., Nakhodnova, A. V., Osmova, M. A., Verbets, D. B., Bubnenkov, A. N., Stepanyova, N. N., ... & Ovsyannikov, N. E. (2021). Effective Heat Treatment Temperature of Carbon Materials in High Temperature Furnaces: Determination by the Parameters of Raman Spectroscopy of Witness Samples. *Inorganic Materials: Applied Research*, 12(5), 1416-1427.
- [12] Sadezky, A., Muckenhuber, H., Grothe, H., Niessner, R., & Pöschl, U. (2005). Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. *Carbon*, 43(8), 1731-1742.
- [13] 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), 2700.

Agradecimentos

Gostaríamos de agradecer às pessoas e entidades que ajudaram neste trabalho. Em particular, Sukarno Olavo Ferreira, Atílio Pedroni, SisNANO e Fiven Sika Carvão de Silício Ltda.

