



Propriedades Termomecânicas do Óxido de Grafeno

Adriano Donizeti do Santos Júnior
Francisco das Chagas Marques

Palavras chaves: Óxido de grafeno, Propriedades termomecânicas, Stress

Resumo

Óxido de grafeno é um material muito versátil que vem sendo cada vez mais abordado nos ramos da ciência por possuir diversas propriedades de interesse como sua condutividade elétrica. Este trabalho consiste na preparação e análise das propriedades termomecânicas do óxido de grafeno com o uso da técnica “thermal inducing bending technique”. Os filmes utilizados foram preparados através do processo de evaporação lenta, foi então coletados os valores para o raio de curvatura dos filmes para temperaturas de 300K até 403K, e obtendo valores de obtendo valores de $399.4 \cdot 10^9$ Pa para o módulo reduzido de Young e $4.601 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ para o coeficiente de dilatação térmica. Juntamente dos dados analisados, foi realizada uma análise na literatura buscando artigos que abordam as propriedades do óxido de grafeno e as técnicas empregadas e observamos as técnicas utilizadas para sua obtenção com o intuito de podermos comparar os dados já obtidos por outros autores com os obtidos durante a realização do projeto.

Introdução

Grafeno é um material que consiste de uma camada de átomos de carbono, estruturados como uma folha. Apesar de simples, esse material tem sido amplamente estudado para os mais diversos objetivos devido a diversas de suas propriedades, como sua resistividade elétrica variável.

Podemos obter grafeno a partir de óxido de grafeno, que é obtido através do processo de oxidação de grafite. Óxido de grafeno tem sido amplamente estudado devido às suas possíveis aplicações em diversas áreas, desde uso para superfícies de interface, como usos devido a sua condutividade térmica e usos em melhorias de outras moléculas desde para usos nas áreas da engenharia e alguns casos em áreas biológicas.

Óxido de grafeno é um material com muitas aplicações e que tem ganhado mais foco em pesquisas recentemente. Além dos procedimentos experimentais apresentados também realizou-se uma análise da literatura em diversos artigos que tratam de propriedades térmicas e de propriedades mecânicas do óxido de grafeno. Com esse foco em mente, o estudo apresentado buscou obter propriedades termomecânicas, seu módulo de Young e seu coeficiente de dilatação térmica, desse promissor material.

Experimental

Para o estudo das propriedades termomecânicas foi necessário realizar a deposição de filmes de óxido de grafeno. Um filme é uma camada do material que desejamos estudar sobre um material de propriedades termomecânicas conhecidas, com isso é possível observar o comportamento do material. O processo usado para a deposição para este projeto é chamado de evaporação lenta, ele consiste no preparo de uma mistura de óxido de grafeno e água destilada, então os substratos onde o filme será depositado são colocados no fundo de um béquer (um recipiente que permite acomodar os substratos e a mistura durante o procedimento) e a mistura é colocada no recipiente, leva-se então o béquer a um forno, onde é deixado por um período de 24 horas a 70°C para que a água destilada evapore e o óxido de grafeno adira ao fundo do béquer e os substratos.

Com os filmes depositados, foi necessário obter os raios de curvatura do filme. Apesar de os filmes, a olho nu, parecem retos, ao olharmos em uma escala menor, é possível observar que ele possui uma curvatura. Com o auxílio de um perfilômetro, um equipamento que possui uma agulha que então a pressiona contra uma superfície e a move em uma linha reta sobre a superfície, obtendo assim uma imagem do perfil (do relevo) do objeto analisado. Com essas imagens de perfil é possível observar a curvatura dos substratos, e obter o raio de curvatura ao encontrar um círculo que tangencia a superfície analisada.

O procedimento experimental explorado durante o projeto é conhecido como “thermal inducing bending technique” que baseia-se em aquecer um filme de óxido de grafeno e o substrato depositado dentro de um forno com uma janela de vidro, e usando um laser, que após ser dividido por um “beam splitter” é redirecionado para um espelho que faz com que os dois novos lasers incidam sobre o substrato, que reflete o laser de volta em outro ponto do espelho, que por sua vez incide em dois fotodetectores.

Ao aquecer o filme, tanto ele quanto o substrato sofrem uma expansão, porém por terem coeficientes de dilatação térmica diferentes, eles expandem em quantias diferentes, e devido a ligação entre o filme com o substrato, isso acaba causando com que o sistema de filme e substrato se curvem, e ao analisar a variação do raio de

curvatura obtemos as informações desejadas. Só resta medir essa variação em função da temperatura.

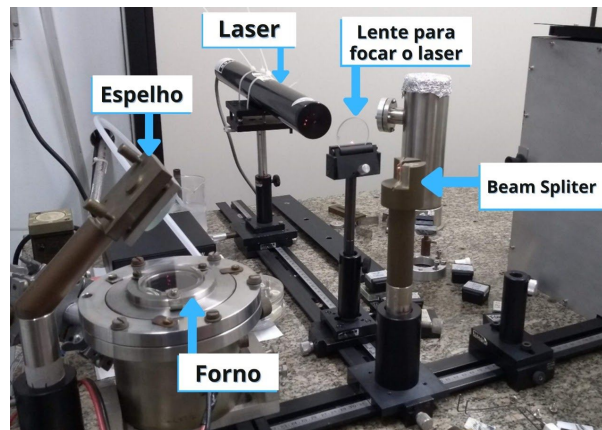


Figura 1: Foto da parte externa do sistema utilizado para realizar os experimentos

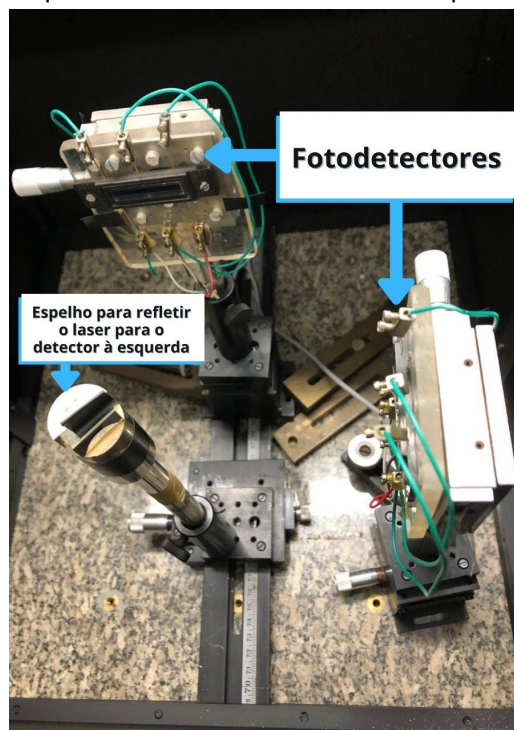


Figura 2: Foto da parte interna do sistema, onde se encontram os detectores

Resultados e discussão

Após a preparação dos filmes de óxido de grafeno e utilização do sistema experimental apresentado, foi possível coletar os dados através da já mencionada técnica. Medimos o raio de curvatura dos substratos em relação à temperatura, mas estamos procurando os valores para o módulo de Young e o coeficiente de dilatação térmica do óxido de grafeno. Para isso, usamos a fórmula do stress dada por:

$$\sigma = \left(\frac{E_s}{1-\nu_s}\right)\left(\frac{t_s^2}{6t_f}\right)\left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0}\right)$$

Onde σ é o valor para o stress, E_s é o módulo de Young do substrato, ν_s é a razão de Poisson. Os valores t_s e t_f são a espessura do substrato e do filme, respectivamente, e os valores são $\frac{1}{R}$, sendo o raio de curvatura do substrato com a amostra depositada e $\frac{1}{R_0}$ sendo o raio do substrato antes da deposição da amostra.

Realizamos então uma aproximação linear das curvas obtidas para encontrar um valor para a sua derivada, e aplicamos a seguinte equação:

$$\frac{d\sigma}{dT} = \left[\frac{E_f}{1-\nu_f}\right](\alpha_s - \alpha_f)$$

Onde α_s e α_f são os coeficientes de dilatação térmica do substrato e do filme respectivamente. Com o uso de diferentes substratos com alfas diferentes, é possível encontrar o valor para o coeficiente de dilatação térmica (α_f) e o módulo de Young reduzido ($\frac{E_f}{1-\nu_f}$) do filme.

Com o uso de softwares gráficos foi possível realizar um ajuste linear e obter os valores de $399.4 \cdot 10^9$ Pa para o módulo reduzido de Young e $4.601 \cdot 10^{-6}$ /°C o valor do coeficiente de dilatação térmica do filme de óxido de grafeno.

Para fins de comparação, e de diversificação experimental, foram consultados diversos artigos, que apresentaram uma grande gama de aplicações para óxido de grafeno, de como alterar suas propriedades ao modificar seu modo de preparo e adição de outras moléculas as cadeias de carbono.

Foi possível também observar alguns artigos com foco teórico, onde foi possível observar métodos computacionais para análise do óxido de grafeno e a variação de grupos de oxigênio e hidrogênio em sua superfície. Os resultados apresentados por esses artigos dão uma base teórica firme ao apresentarem dados que condizem com os dados já obtidos ao longo do projeto.

Ao longo dos artigos experimentais, um método recorrente apresentado pelos autores foi o utilizando um microscópio de força atômica (AFM), que consiste em uma agulha muito fina, com apenas alguns átomos em sua ponta, que fica se aproximando e afastando, e ao fazer isso registra a força e distância aplicada sobre a agulha devido a aproximação atômica. Através desse equipamento é possível analisar as forças e potenciais interatômicos e obter um valor para o módulo de Young de um substrato, método o qual pode ser usado para confirmar os resultados já obtidos.

Conclusões

Com o uso da teoria proposta foi possível obter valores para o módulo de Young reduzido e para o coeficiente de dilatação térmica. Durante a análise na literatura não foram encontrados outros trabalhos que compartilhassem do mesmo método, porém o conjunto de resultados obtidos é compatível com a bibliografia estudada.

Um dos materiais mais interessantes observados foram os materiais tipo papel, que são como folhas de papel feitas a partir de óxido de grafeno. Dentre as aplicações,

a mais notória é a sua boa utilidade como materiais de interface com o foco em dissipar calor. Através do estudo das novas técnicas para medir o módulo de Young, temos modelos que podem nos auxiliar a confirmar os resultados obtidos e ampliar a confiabilidade da pesquisa.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao suporte do PIBIC/CNPq processo 111375/2020-7 e ao CNPQ processos 435260/2018-9 e 465423/2014-0

Referências

1. Thermomechanical Properties of Bismuth Triiodide Natália F. Coutinho, Silvia A. S. Cucatti, Rafael B. Merlo, José Maria C. Silva Filho, Nelson F. V. Borrero, Fernando Alvarez, Ana F. Nogueira and Francisco C. Marques, UNICAMP, Campinas, SP - 13083-970, Brazil
2. Hoffman, R. W. Physics of thin films. Acad. New York 211 (1966).
3. Stoney, G. G. The tension of metallic films deposited by electrolysis. Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character 82, 172–175 (1909).
4. MARQUES, F. C. et al. Thermal expansion coefficient of hydrogenated amorphous carbon. Applied Physics Letters, v. 83, n. 15, p.3099-3101, 13 out. 2003. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1619557>.
5. de Lima Jr, M. M., Lacerda, R. G., Vilcarrero, J. & Marques, F. C. Coefficient of thermal expansion and elastic modulus of thin films. J. Appl. Phys. 86, 4936–4942 (1999).
6. A1 - Liu, Lizhao; Zhang, Junfeng; Zhao, Jijun; Liu, Feng; Mechanical properties of graphene oxides; The Royal Society of Chemistry; <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2012/nr/c2nr31164j#!divAbstract>
7. https://www.engineeringtoolbox.com/linear-expansion-coefficients-d_95.html
8. Manuela Cano, Umar Khan, Toby Sainsbury, Arlene O'Neill, Zhiming Wang, Ignatius T. McGovern, Wolfgang K. Maser, Ana M. Benito, Jonathan N. Coleman,
9. Improving the mechanical properties of graphene oxide based materials by covalent attachment of polymer chains, Carbon, Volume 52, 2013, Pages 363-371, ISSN 0008-6223, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.09.046>. (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000862231200783X>)
10. Amro Satti, Patrick Larpent, Yurii Gun'ko, Improvement of mechanical properties of graphene oxide/poly(allylamine) composites by chemical crosslinking, Carbon, Volume 48, Issue 12, 2010, Pages 3376-3381, ISSN 0008-6223, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.05.030>. (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622310003672>)
11. Mechanical Properties of Monolayer Graphene Oxide, Suk, Ji Won, Piner, Richard D., An, Jinho, Ruoff, Rodney S., American Chemical Society, 2010/11/23, ACS Nano, <https://doi.org/10.1021/nn101781v>
12. T1 - Thermal Expansion of Graphene Composites; Wang, Shiren; Tambraparni, Madhava; Qiu, Jingjing; Tipton, John; Dean, Derrick; 2009/07/28; Macromolecules; American Chemical Society; <https://doi.org/10.1021/ma900631c>
13. Mahdi Tavakol, Abbas Montazeri, S. Hamed Aboutalebi, Reza Asgari, Mechanical properties of graphene oxide: The impact of functional groups, Applied Surface Science, Volume 525, 2020, 146554, ISSN 0169-4332, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146554>. (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433220313118>)
14. Mechanical properties of graphene oxides; Lizhao Liu, Junfeng Zhang, Jijun Zhao and Feng Liu, First published on 30th July 2012
15. B. Cappella, G. Dietler, Force-distance curves by atomic force microscopy, Surface Science Reports, Volume 34, Issues 1–3, 1999, Pages 1-104, ISSN 0167-5729, [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(99\)00003-5](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(99)00003-5). (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167572999000035>)