



Propriedades Termomecânicas do Óxido de Grafeno

Adriano Donizeti do Santos Júnior
Francisco das Chagas Marques

Palavras chaves: Óxido de grafeno, Propriedades termomecânicas, estresse

Objetivos: O estudo de propriedades termomecânicas de óxido de grafeno através da técnica de *“thermal inducing bending technique”* com o objetivo de obter o coeficiente de dilatação térmica e o módulo de Young do material.

Introdução

Grafeno é um material composto por apenas uma camada de átomos de carbono, estruturados em folhas paralelas. Esse material é alvo de vários estudos devido a diversas de suas propriedades, sua mais conhecida sendo sua resistividade elétrica variável decorrente, em parte, da sua estrutura planar.

O óxido de grafeno é um dos precursores mais comuns para a produção de grafeno, através de um processo de desoxidação. Em estudos o óxido de grafeno apresenta propriedades interessantes para diversas aplicações, como, por exemplo, dispositivos químicos e microeletrônicos, armazenamento de energia, células solares e melhoria de propriedades mecânicas de outros materiais.

Com sua grande gama de aplicações e propriedades ainda a serem estudadas, buscou-se analisar as propriedades térmicas e mecânicas do óxido de grafeno, para estimar o efeito de forças e de variações de temperatura sobre ele. Entre as propriedades a serem consideradas, duas das mais importantes são o módulo de Young e o coeficiente de expansão térmica.

Módulo de Young, também conhecido como módulo de elasticidade, é uma propriedade do material que permite entender o comportamento físico de um objeto quando ele é comprimido ou esticado. Por exemplo, é possível, através do módulo de Young, descobrir o quanto um material se alonga ao ser esticado, ou o quanto uma viga enverga quando peso é colocado sobre ela.

Outra propriedade de materiais que iremos estudar é o coeficiente de expansão térmica, que consiste na análise do quanto um material expande conforme aumentamos sua temperatura. Por exemplo, quando pegamos um pote de conservas na geladeira, podemos ter dificuldade em abri-lo, mas se aplicarmos um pano ou água quente sobre a tampa, ela se expande, facilitando o processo de abertura. Diferentes materiais apresentam aumentos de tamanho distintos.

Experimental

Para o estudo dessas propriedades termomecânicas do óxido de grafeno foi necessário a deposição de filmes do material. Um filme é uma pequena camada de um material que desejamos estudar que é “colado” sobre outro material que conhecemos as propriedades, o qual chamamos de substrato. Existem várias

formas de produção de filmes, a escolhida para este projeto é chamada de evaporação lenta.

Para esta técnica, preparamos inicialmente uma mistura de óxido de grafeno e água deionizada. Esta mistura foi então submetida a um banho sônico por cinco horas, com o intuito de garantir que o óxido de grafeno diluído esteja igualmente distribuído na mistura.

Em seguida, a mistura foi depositada, sendo colocada acima dos substratos, que tinham sido dispostos no fundo de um béquer feito em uma impressora 3D, mostrado na figura 1. É necessário colocar a mistura lentamente dentro do béquer para evitar deslocamento dos substratos de lugar, ou até flutuação sobre a mistura.

O béquer com a mistura foi então levado a um forno, a temperatura de 70°C, e deixado em repouso por 24 horas, onde, durante esse tempo, ocorreu a evaporação da água, deixando para trás uma camada de óxido de grafeno sobre o fundo do béquer e sobre os substratos.

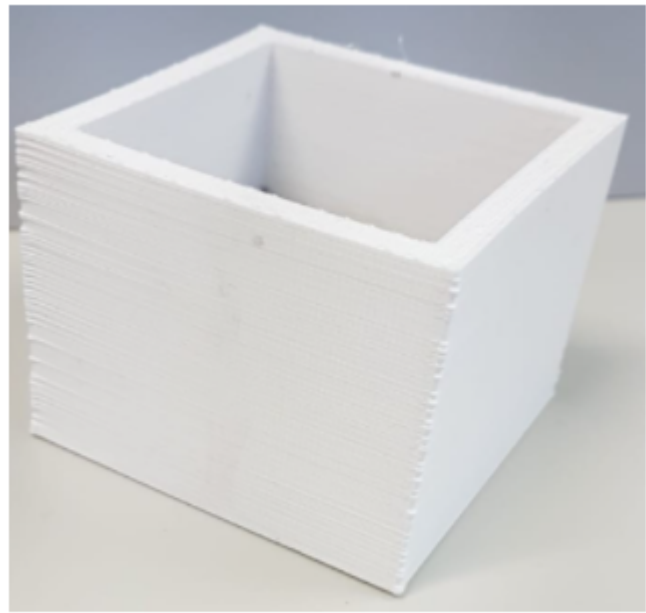


Figura 1: Imagem do béquer, impresso através da impressora 3D



Figura 2: Foto da parte externa do sistema utilizado para realizar os experimentos

Após a deposição, o resultado foi um grau de aderência entre o filme de óxido de grafeno e o substrato, onde o sistema passa a ser chamado de “bimaterial”. A propriedade que utilizamos deste sistema é que quando o mesmo é aquecido, ele se expande, mas a expansão do substrato e do filme de óxido de grafeno são diferentes, portanto o sistema como um todo se curva, já que suas extremidades estão acopladas.

Para a análise da variação da curvatura da superfície, foi necessário medir o chamado raio de curvatura (que é o raio de um círculo que teria a mesma curvatura) e como ele varia ao longo da superfície. Para isso, utilizamos um perfilômetro, que é um equipamento que consiste de uma agulha pequena, acoplada a um braço mecânico que percorre o comprimento da fita para ser possível obter uma imagem do perfil do material, e também obter um valor para o raio de curvatura, e esse processo foi repetido em cinco regiões diferentes de forma a garantir uma boa homogeneidade da curvatura do sistema.

Feito isso, para podermos analisar a alteração do raio de curvatura da superfície filme-substrato, em função da temperatura, utilizamos o sistema mostrado na figura 2 e esquematizado na figura 3, que consiste em um laser que é focado

através de uma lente e incide em um “*beam splitter*” (um divisor de raio que divide um feixe de laser em dois). Os dois raios resultantes então incidem em um espelho que é colocado de forma a refletir sobre o substrato, que possui uma superfície refletiva, e então são enviados de volta para o espelho e depois refletidos para dois fotodetectores (detectores de luz). Ao aquecer o sistema filme-substrato, ele começa a se curvar, o que faz com que os lasers refletidos pelo substrato se afastem ou se aproximem, e, através de um computador, conseguimos medir o quanto a fita se curvou conforme alteramos sua temperatura, utilizando deslocamento da posição dos lasers.

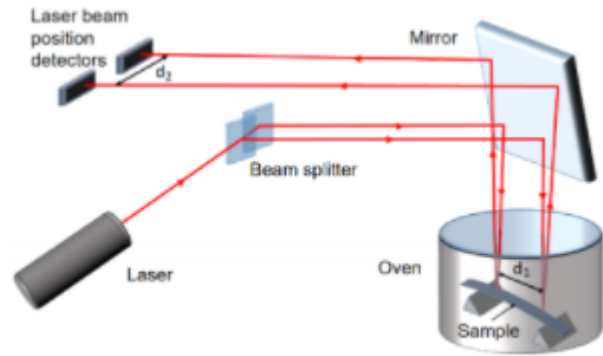


Figura 3: Esquema da técnica “thermal inducing bending technique”

Com os dados coletados, podemos analisar o raio de curvatura do sistema filme-substrato em função da temperatura ao montarmos um gráfico em um software. Através desse gráfico, podemos utilizar uma fórmula conhecida como a equação modificada de Stoney que nos permite relacionar a variação do raio de curvatura do sistema com o estresse sofrido pelo sistema. Ao realizarmos o ajuste linear desse gráfico, podemos utilizar uma equação que nos permite relacionar a derivada do estresse em função da temperatura com o coeficiente de dilatação térmica e o módulo de Young biaxial do filme de óxido de grafeno. Ao realizarmos este processo com mais de um tipo de substrato, obtemos um sistema que podemos resolver com o auxílio de técnicas gráficas.

Resultados e conclusões

Através das técnicas apresentadas, foi possível utilizar a fórmula modificada de Stoney

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

Onde σ é o valor para o estresse, E_s é o módulo de Young do substrato e ν_s é a razão de Poisson do substrato. 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 durante a medida e $\frac{1}{R_0}$ sendo o raio do substrato antes da medida.

A derivada do estresse com função da temperatura $d\sigma/dT$ se relaciona com coeficientes de expansão térmica do substrato(α_s) e do filme(α_f) através da equação:

$$\frac{d\sigma}{dT} = \left[\frac{E_f}{1-\nu_f}\right](\alpha_s - \alpha_f) \quad (2)$$

Com o uso de dois substratos com coeficientes de expansão térmica diferente podemos resolver a equação acima e obter o coeficiente de dilatação

térmica e o módulo de Young biaxial $\left(\frac{E_f}{1-\nu_f}\right)$ do filme. (O módulo de Young biaxial se trata do módulo de Young nas direções paralelas ao plano do material realizado, não incluindo a direção perpendicular)

Com o uso dessa equações foram colocados em gráficos como os mostrado abaixo:

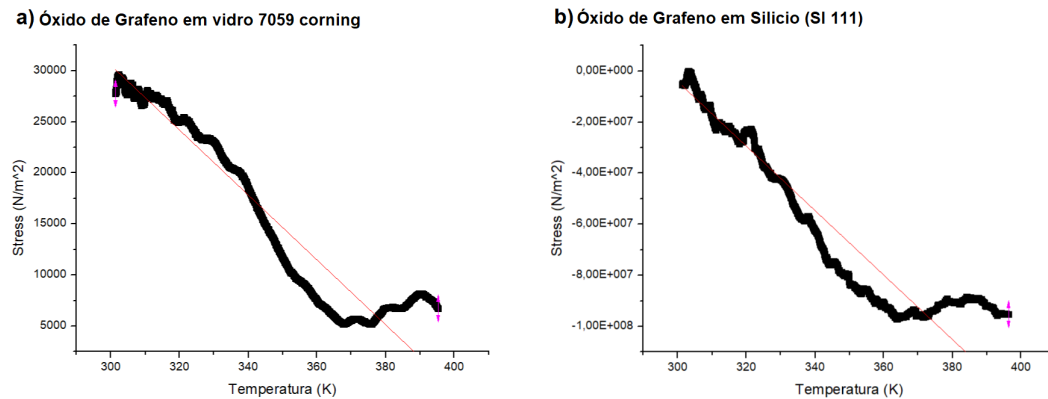


Figura 4: (a) Gráfico de estresse em função da temperatura do óxido de grafeno em vidro 7059. (b) Gráfico de estresse em função da temperatura do óxido de grafeno em silício (SI 111).

E através de um ajuste linear nos gráficos foi possível utilizar a equação (2) adquirindo-se valores para obter o coeficiente de dilatação térmica e o módulo de Young biaxial através de uma técnica gráfica:

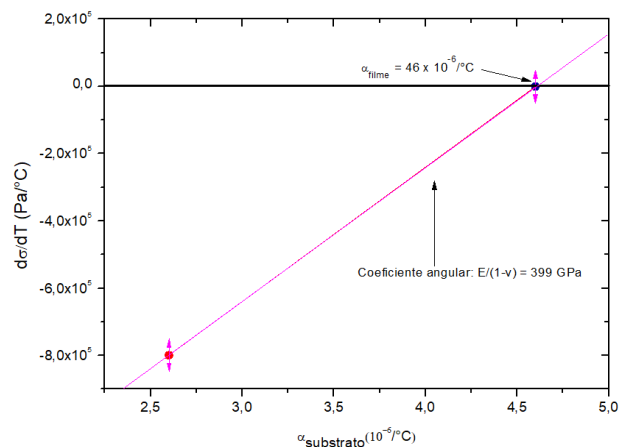


Figura 5: Gráfico da derivada do estresse em com respeito à temperatura versus coeficiente de dilatação térmica (α_s) dos substratos.

Através do gráfico da figura 5 obtivemos os valores de $399.4 \cdot 10^9$ Pa para o módulo de Young biaxial e $4.601 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$ o valor do coeficiente de dilatação térmica dos filmes de óxido de grafeno estudados.

Referências

1. Hummers WS, Offeman RE. Preparation of graphitic oxide. J Am Chem Soc 1958;80(6):1339.
2. C. Gomez-Navarro, R. T. Weitz, A. M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard and K. Kern, Nano Lett., 2007, 7, 3499–3503.
3. G. Eda, G. Fanchini and M. Chhowalla, Nat. Nanotechnol., 2008, 3, 270–274.

4. J. D. Fowler, M. J. Allen, V. C. Tung, Y. Yang, R. B. Kaner and B. H. Weiller, *ACS Nano*, 2009, 3, 301–306.
5. L. Wang, K. Lee, Y. Y. Sun, M. Lucking, Z. F. Chen, J. J. Zhao and S. B. B. Zhang, *ACS Nano*, 2009, 3, 2995–3000.
6. J. Xu, K. Wang, S.-Z. Zu, B.-H. Han and Z. Wei, *ACS Nano*, 2010, 4, 5019–5026.
7. Wang X, Zhi LJ, Mullen K. Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano Lett* 2008;8(1):323–7.
8. Liang J, Huang Y, Zhang L, Wang Y, Ma Y, Guo T, et al. Molecular-level dispersion of graphene into poly(vinyl alcohol) and effective reinforcement of their nanocomposites. *Adv Funct Mater* 2009;19(14):2297–302.
9. Putz KW, Compton OC, Palmeri MJ, Nguyen ST, Brinson LC. High-nanofiller-content graphene oxide–polymer nanocomposites via vacuum-assisted self-assembly. *Adv Funct Mater* 2010;20(19):3322–9.
10. S. Park and R. S. Ruoff, *Nat. Nanotechnol.*, 2009, 4, 217–224.
11. M. J. Allen, V. C. Tung and R. B. Kaner, *Chem. Rev.*, 2010, 110, 132– 145.
12. D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski and R. S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39, 228–240.
13. Y. Gao, L.-Q. Liu, S.-Z. Zu, K. Peng, D. Zhou, B.-H. Han and Z. Zhang, *ACS Nano*, 2011, 5, 2134–2141.
14. 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>)
15. 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>)
16. 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>
17. 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>
18. 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>)
19. Hofman, R. W. *Physics of thin films*. Acad. New York 211 (1966).
20. Stoney, G. G. Te tension of metallic flms deposited by electrolysis. *Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character* 82, 172–175 (1909).
21. de Lima Jr, M. M., Lacerda, R. G., Vilcarrromero, J. & Marques, F. C. Coefficient of thermal expansion and elastic modulus of thin films. *J. Appl. Phys.* 86, 4936–4942(1999).
https://www.engineeringtoolbox.com/linear-expansion-coefficients-d_95.html
23. Huh, Seung & Choi, Seongho & Ju, Hae-Mi & Kim, Dha-Hae. (2014). Properties of interlayer thermal expansion of 6-layered reduced graphene oxide. *Journal- Korean Physical Society*. 64. 10.3938/jkps.64.615.