

ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO POR RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

Palavras-Chave: Óxido de Grafeno, Ultravioleta, Resistência Elétrica

Autores:

LEONARDO ANTICO MARQUES, FCA – UNICAMP

Dr. ERIK POLONI, Imperial College London

Prof^(a). Dr^(a). ANA LUIZA C. PEREIRA (orientadora), FCA - UNICAMP

INTRODUÇÃO:

O grafeno é um material bidimensional que despertou grande interesse desde sua descoberta [1], devido à sua combinação única de propriedades mecânicas, elétricas, químicas e ópticas, incluindo uma notável condutividade elétrica à temperatura ambiente [2]. Diversas aplicações, como em eletrônicos, materiais compósitos, energia, e sensores, têm sido propostas [2]. A síntese química do óxido de grafeno e sua subsequente redução abriram novas possibilidades para aplicações em larga escala [3-6]. O óxido de grafeno, obtido geralmente por técnicas 'top-down' a partir do grafite, apresenta grupos funcionais oxigênio que prejudicam sua condutividade elétrica, porém é possível recuperar suas excelentes propriedades condutoras removendo esses grupos através de técnicas de redução térmica, química ou por irradiação [3-6].

Este projeto consistiu em investigar a redução do óxido de grafeno (GO) por irradiação ultravioleta (UV), visando obter o chamado óxido de grafeno reduzido (rGO). O foco foi investigar as mudanças nas propriedades elétricas do óxido de grafeno (GO) após a irradiação por UV. A relação carbono/oxigênio do óxido de grafeno pode ser diminuída após a exposição em radiação de ultravioleta [3,8-10], com isso surgiu a motivação para verificarmos se as propriedades elétricas são alteradas após essa irradiação por UV..

METODOLOGIA:

Preparo das Amostras: Foram preparadas amostras a partir da deposição por *drop-casting* de GO sobre lâminas de vidro. O óxido de grafeno utilizado foi previamente sintetizado pelo grupo, usando o método de Hummers modificado [4]. A concentração da suspensão de GO utilizada foi de 4,2 mg/ml. Antes da deposição, a solução de óxido de grafeno deve ser submetida a banho de ultrassom por duas horas, evitando dessa forma que os “flakes” de GO se aglomerem e formando uma suspensão homogênea. Os filmes foram deixados para secar por pelo menos 72 horas em condições ambientes.

Exposição das amostras de Óxido de Grafeno à radiação ultravioleta: A montagem experimental envolveu a utilização de radiação UV emitida através de duas lâmpadas UV dentro de uma caixa totalmente vedada e reflexiva por dentro, como esquematizado na Figura 1a. Uma foto da caixa real é mostrada na Figura 1b. Assim, após a preparação das amostras, estas foram dispostas então no suporte no centro da caixa, para a irradiação de UV nas amostras. Foram realizadas exposições de algumas amostras ao ultravioleta em atmosfera ambiente, e também exposições de outras amostras ao UV em atmosfera de argônio (usando argônio 5.0). Diferentes tempos de exposição ao UV foram considerados. A aplicação da radiação ultravioleta (UV) para promover a redução do óxido de grafeno foi examinada e comprovada com êxito [7]. As energias na faixa de UV próximo (de comprimentos de onda mais próximos da luz visível) são intensamente absorvidas na superfície dos materiais, correspondendo a transições eletrônicas. Por outro lado, o UV de energias mais elevadas pode fornecer energia suficiente para ionizar as moléculas do material, desencadeando o processo de fotoionização ou a formação de pares elétron-buraco [3,8].

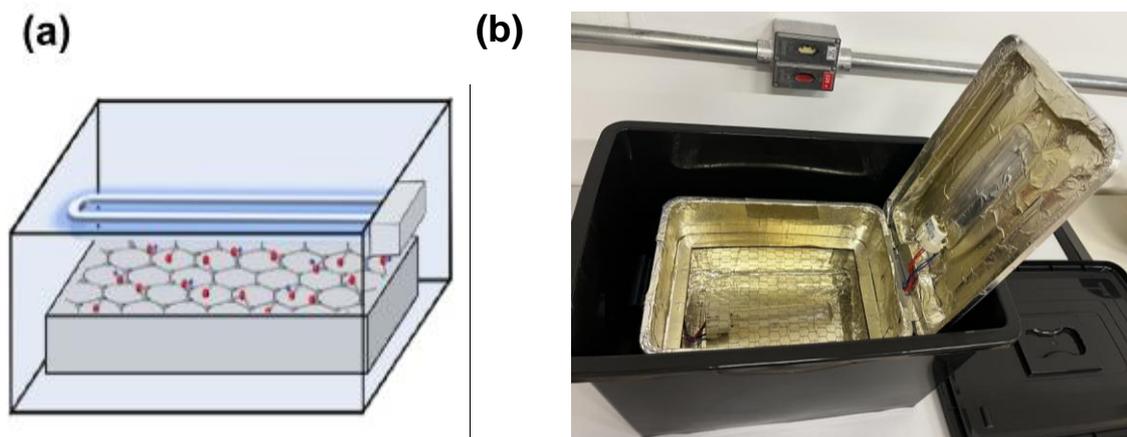


Figura 1: (a) Esquema e (b) Foto da montagem experimental para irradiação das amostras de óxido de grafeno por ultravioleta, consistindo de uma caixa fechada, com paredes internas refletoras, contendo duas lâmpadas ultravioleta na faixa UV-C. Figura (a) reproduzida da referência [10].

Medidas Elétricas: Para as medições das propriedades elétricas das amostras foi utilizado o método das quatro pontas, para poder comparar as propriedades elétricas antes e depois da irradiação. Uma fonte de corrente de precisão (Keithley, modelo 6220) proporcionou uma corrente elétrica de até 100 mA (Figura 2a), enquanto um multímetro digital (Keithley, modelo 2100 6 1/2) foi utilizado como voltímetro (Figura 2b). Os equipamentos foram empregados simultaneamente e são gerenciados por software feito em LabVIEW para a coleta de dados, permitindo obtenção das curvas I-V (corrente x voltagem).

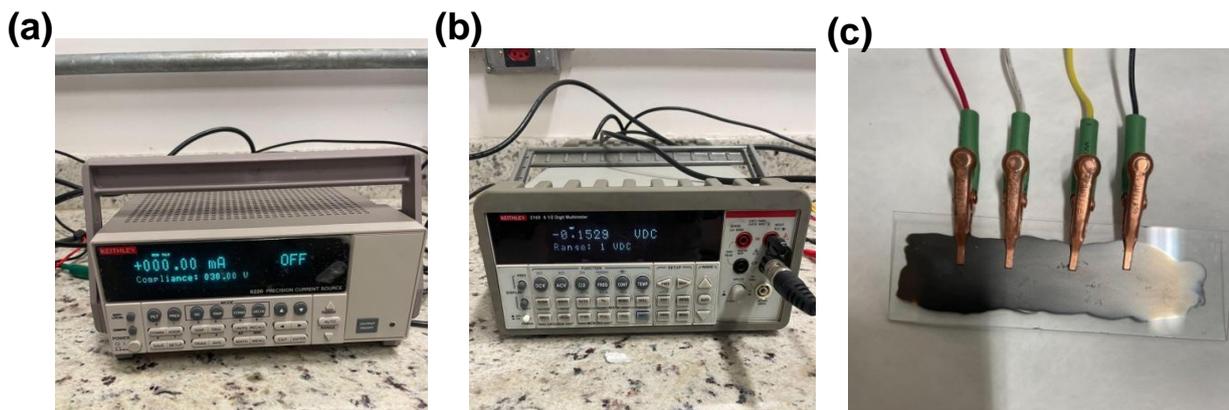


Figura 2: (a) Fonte de corrente Keithley modelo 6220, (b) Multímetro digital Keithley, modelo 2100 6 ½. (c) Amostra preparada para medidas elétricas por método de quatro pontas: a corrente é injetada através dos dois eletrodos externos, enquanto a tensão é medida sobre os outros dois internos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

As medidas de resistência das amostras de óxido de grafeno, antes da exposição ao UV, apresentam alta resistência elétrica, de $1,1 \pm 0,2 \text{ M}\Omega$, sendo estas amostras portanto consideradas isolantes. Após a exposição das amostras à radiação UV, nota-se uma variação na coloração das amostras, passando de uma cor amarronzada para uma cor mais escura, fosca, e próxima ao grafite, característica da redução do óxido de grafeno.

A Figura 3a mostra o gráfico da curva I-V de uma amostra que foi exposta ao ultravioleta por 48 horas, em atmosfera ambiente. A curva ficou linear, indicando um comportamento Ôhmico, e o ajuste linear forneceu uma resistência elétrica de $496 \pm 2 \text{ k}\Omega$. Nota-se portanto uma redução na resistência elétrica em relação à amostra não reduzida.

A Figura 3b mostra o gráfico da curva I-V de outra amostra que foi exposta ao ultravioleta por 48 horas, mas agora em atmosfera de argônio 5.0. A curva foi novamente bem ajustada por uma reta e o ajuste linear forneceu uma resistência elétrica ainda menor, de $225,6 \pm 0,7 \text{ k}\Omega$. Como todas as amostras foram preparadas em idênticas condições e o espaçamento entre as pontas na medida de quatro pontas foi mantido constante entre as diferentes medidas, esta variação na resistência reflete uma variação na resistividade do material, reflexo da redução do óxido de grafeno.

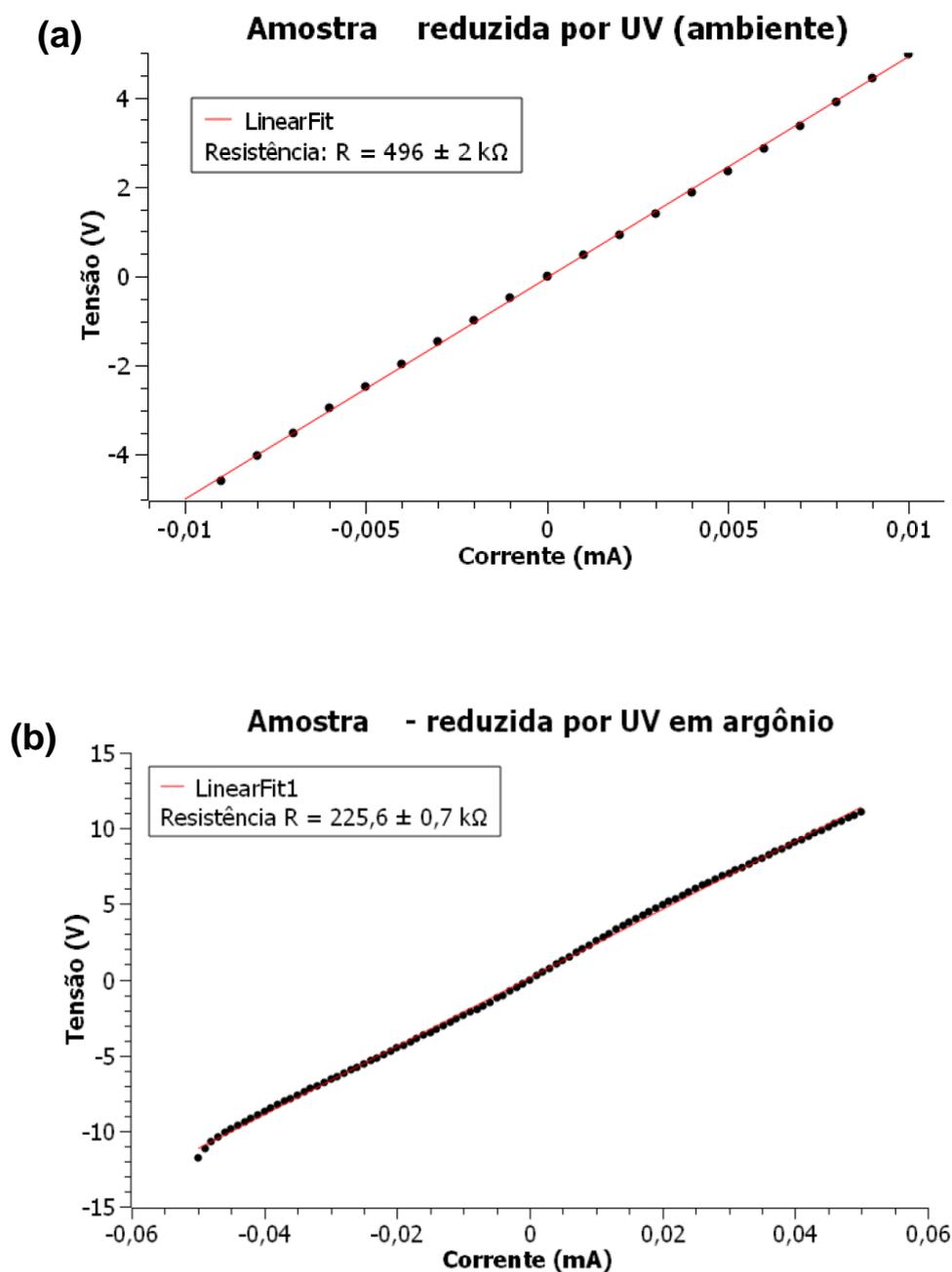


Figura 3: (a) Curva I-V correspondente à amostra de óxido de grafeno que foi exposta à radiação ultravioleta em condições ambientes por 48 horas. O ajuste linear indica uma resistência elétrica de $496 \pm 2 \text{ k}\Omega$. (b) Curva I-V correspondente à amostra de óxido de grafeno que foi exposta à radiação ultravioleta em atmosfera de argônio por 48 horas. O ajuste linear indica uma resistência elétrica de $225,6 \pm 0,7 \text{ k}\Omega$.

CONCLUSÕES:

Nesse projeto foi investigado o efeito da exposição de filmes de óxido de grafeno à radiação ultravioleta. Observou-se que esta exposição produziu uma diminuição na resistência elétrica das amostras investigadas, reflexo da redução do óxido de grafeno induzida por ultravioleta. Este efeito foi intensificado quando a exposição ao UV ocorreu em atmosfera de argônio em vez de em condições ambientes. A análise dos efeitos de diferentes tempos de exposição ao ultravioleta ainda está sendo sistematizada. Como perspectivas futuras, outras caracterizações das amostras, como por difração de raios-X (DRX), por espectroscopia Raman e espectroscopia UV-Vis ainda estão sendo realizadas e deverão ser analisadas, em continuidade a este trabalho, para permitir um maior entendimento das modificações induzidas pelo ultravioleta no óxido de grafeno.

BIBLIOGRAFIA

- [1] K. S. Novoselov et al., "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films" *Science* 306, 666 (2004)
- [2] A. K. Geim and K. S. Novoselov, "The rise of graphene", *Nature Materials*, 6, 183 (2007)
- [3] T. T. Tung, Ana L. C. Pereira et al. "Irradiation methods for engineering of graphene related two-dimensional materials" *Applied Physics Reviews*, 10, 031309 (2023)
- [4] D. C. Marcano et al. "Improved Synthesis of Graphene Oxide", *ACS Nano* 4, 4806 (2010)
- [5] M. Li, C. Gao, H. Hu, Z. Zhao, "Electrical conductivity of thermally reduced graphene oxide/polymer composites with a segregated structure" *Carbon* 65, 371 (2013)
- [6] A. J. Marsden et al., "Electrical percolation in graphene–polymer composites", *2D Materials* 5, 032003 (2018)
- [7] N. Ma, "The mechanism of the reaction of graphite oxide to reduced graphene oxide under ultraviolet irradiation," *Carbon* 54, 412–418 (2013).
- [8] Ding, Y.; Zhang, P.; Zhuo, Q.; Ren, H.; Yang, Z.; Jiang, Y. "A green approach to the synthesis of reduced graphene oxide nanosheets under UV irradiation". *Nanotechnology* 22, 215601 (2011)
- [9] Han, D. D.; Zhang, Y. L.; Liu, Y.; Liu, Y. Q.; Jiang, H. B.; Han, B.; Fu, X. Y.; Ding, H.; Xu, H. L.; Sun, H. B. "Bioinspired graphene actuators prepared by unilateral UV irradiation of graphene oxide papers". *Advanced Functional Materials* 25 (28), 4548 (2015)
- [10] Mirshekarloo, M. S.; Shaibani, M.; Cooray, M. D.; Easton, C. D.; Bourgeois, L.; Hernandez, S.; Jovanović, P.; Dumée, L. F.; Banerjee, P. C.; Majumder, M. "UV-assisted fabrication of green quality rGO with wavelength-dependant properties". *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 8 (2), 1031 (2019)