



## Síntese do óxido de grafeno voltado ao desenvolvimento de capacitores

**Morgana de Oliveira, Matheus Poletto, Tiago Cassol Severo**

Campus Universitário da Região dos Vinhedos (CARVI)

Universidade de Caxias do Sul (UCS)

(m oliveira16@ucs.br; mpolett1@ucs.br; tcsevero@ucs.br)

### Resumo

Este trabalho apresenta a síntese de óxido de grafeno a partir de grafite comercial, além da aplicação do óxido de grafeno obtido no armazenamento de energia por dispositivos capacitivos. A síntese do óxido de grafeno foi realizada através do método de Hummers modificado. O óxido de grafeno desenvolvido foi caracterizado através de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. Os resultados comprovaram a eficácia do método utilizado para a obtenção de óxido de grafeno. Posteriormente, o óxido de grafeno foi testado em capacitores de placas planas com eletrodos de alumínio e titânio e um eletrólito ácido de  $H_2SO_4$  1M. Em ambos os eletrodos, o óxido de grafeno apresentou acúmulo de carga elétrica, isto é, efeito capacitivo. Os capacitores foram testados também em função do tempo de armazenamento de carga e apresentaram efeito capacitivo, principalmente, para o eletrodo de titânio.

Palavras-chave: Grafite. Óxido de grafeno. Capacitores.

Área Temática: Energia e energias renováveis.

## Synthesis of graphene oxide for development of capacitors

### Abstract

*In this work the synthesis of graphene oxide from commercial graphite is presented, besides its application in the storage of energy by capacitive devices was evaluated. The synthesis of graphene oxide was carried out by the modified Hummers method. The graphene oxide was characterized by field emission scanning electron microscopy and Fourier transform infrared spectroscopy. The results showed the effectiveness of the method used to obtain graphene oxide. Subsequently, graphene oxide was tested on flat plate capacitors with aluminum and titanium electrodes and 1M  $H_2SO_4$  acid electrolyte. In both electrodes, graphene oxide presented accumulation of electric charge, that is, capacitive effect. The capacitors were also tested as a function of the charge storage time and also showed a capacitive effect, mainly for the titanium electrode.*

Key words: Graphite. Graphene oxide. Capacitors.

Theme Area: Energy and renewable energies.



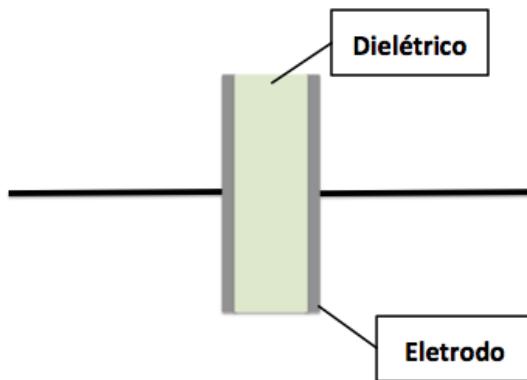
## 1 Introdução

Durante os últimos anos as modificações químicas envolvendo o grafeno e seus derivados, tais como o óxido de grafeno, vêm sendo extensivamente estudadas (DREYER et al., 2010, PEI et al., 2012, ZHONG et al., 2017). Alguns dos campos de aplicação desses materiais contemplam os compósitos poliméricos, capacitores e supercapacitores, sensores, aplicações biomédicas, entre outras, devido as suas excelentes propriedades elétricas, mecânicas e térmicas (DREYER et al., 2010, KHAN et al., 2016).

O óxido de grafeno pode ser obtido do grafite, ou seja, um material de baixo custo, que é encontrado na natureza na forma de lâminas (*flakes*) ou em pó. O óxido de grafeno possui uma estrutura em camadas similar a do grafite, no entanto apresenta grupos funcionais que contém oxigênio, como carbonilas, hidroxilas e grupos epóxi (PEI et al., 2012, KHAN et al., 2016, PAVOSKI et al., 2017). A presença destes grupamentos proporciona característica hidrofílica ao óxido de grafite em contrapartida ao caráter apolar do grafite. Os métodos de obtenção do óxido de grafeno podem seguir rotas químicas ou físicas. O método de oxidação química proposto por Hummers e Offeman (1958) é um dos métodos químicos mais utilizados devido a reação ser completada em poucas horas, a utilização de KMnO<sub>4</sub> ao invés de KClO<sub>3</sub> deixou a reação de síntese mais segura e por fim o uso de NaNO<sub>3</sub> no lugar de HNO<sub>3</sub> eliminou a formação de vapores ácidos durante a síntese (CHEN et al., 2013).

Devido suas propriedades químicas e físicas, o óxido de grafeno tem sido estudado para implementação em supercapacitores, isto é, materiais com alta densidade de potência e longa vida útil, capazes de substituir o uso de capacitores, baterias e células de combustíveis (ALAM et al., 2017; JEON et al., 2017; CHEN et al., 2013). Um supercapacitor simples é baseado em um capacitor de placas planas. Este é um dispositivo que possui como característica principal o armazenamento de cargas elétricas e, consequentemente, energia potencial. O mesmo consiste em duas placas planas paralelas, chamadas eletrodos, separados por um material dielétrico e um eletrólito. Sua configuração mais simples pode ser vista na Figura 1.

Figura 1– Capacitor de placas planas e paralelas com dielétrico



O mesmo pode ser carregado mediante a aplicação de uma diferença de potencial entre estes eletrodos, no qual causa o movimento de cargas negativas e positivas proveniente do dielétrico aos eletrodos de polaridades opostas ao das cargas. Quando o capacitor está carregado, o mesmo pode se comportar como uma fonte de tensão por um determinado período de tempo.



## 6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

Esta capacidade do dispositivo em acumular cargas elétricas é chamada de capacidade e sua unidade de medida é o farad [F]. A equação geral para o desenvolvimento de dispositivos capacitivos pode ser vista na equação 1.

$$C = k \varepsilon_o \frac{A}{d} \quad (1)$$

onde:

C é a capacidade dada em farad (F);

k é a constante do dielétrico usado (adimensional)

$\varepsilon_o$  é a constante de permissividade elétrica ( $8,85 \times 10^{-12}$  F/m)

A é a área dos eletrodos dada em metros quadrados ( $m^2$ )

d é a distância entre os eletrodos dada em metros (m)

Assim, o presente trabalho tem por objetivo principal avaliar o comportamento capacitivo do óxido de grafeno sintetizado a partir do grafite comercial usando um meio ácido com eletrólito e eletrodos de alumínio e titânio, ambos comerciais.

## 2 Materiais e métodos

Utilizou-se grafite comercial (0,6mm Faber-Castell) para preparação do óxido de grafeno. Os reagentes utilizados para a síntese do óxido de grafeno possuíam pureza analítica e foram obtidos da Vetec Química Fina Ltda.

### Preparação do óxido de grafeno

O grafite comercial foi moído até obter-se a granulometria média de 40  $\mu\text{m}$ . A síntese do óxido de grafeno foi realizada de acordo com o método de Hummers modificado (ZHANG et al., 2010). 1g de grafite moído e 0,52g de  $\text{NaNO}_3$  foram pesados e transferidos para Becker de 100mL. Com o auxílio de uma proveta acrescentou-se 24mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 95% m/m. Agitou-se a mistura utilizando um agitador magnético a 500 rpm, durante 30 min, em um banho de gelo. Após, adicionou-se 3g de  $\text{KMnO}_4$ , sob agitação constante mantendo a temperatura entre 25 e 30°C. A mistura foi agitada por aproximadamente 8h. Após adicionou-se 150mL de água deionizada e a mistura foi agitada por mais 2h mantendo agitação constante a 1300 rpm. Em seguida adicionou-se 10mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 30% v/v. Agitou-se por mais 30 min, e depois adicionou-se 50mL de HCl, 5% v/v, agitando mais 30 min para eliminação do peróxido de hidrogênio. Posteriormente, a amostra foi centrifugada a uma velocidade de 2500 rpm por 5 min. Separou-se o sobrenadante do precipitado através de filtração à vácuo. O precipitado foi lavado com água deionizada até obter pH neutro. O pó obtido foi seco em estufa a 100 °C por 30 min.

### Caracterização do óxido de grafeno

#### Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias do grafite e do óxido de grafeno foram obtidas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (MEV/FEG) (Mira 3 Tescan) operando com tensão de aceleração de 15 kV. Análises de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) também foram realizadas. As superfícies das amostras foram recobertas com ouro para realização da análise.



## 6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

### Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de ATR-FTIR tanto para o grafite quanto para o óxido de grafeno foram obtidos em espectrofômetro (Nicolet IS10-Termo Scientific) no intervalo de  $4000\text{cm}^{-1}$  a  $400\text{cm}^{-1}$  com resolução de  $4\text{cm}^{-1}$  através de 32 varreduras.

### Montagem e medição dos capacitores

Os supercapacitores a base de óxido de grafeno foram montados em dois tipos de eletrodos, titânio e alumínio. Assim, 0,5g de óxido de grafeno eram colocados entre placas de titânio ou alumínio com 3,0 cm de diâmetro. A espessura da placa de titânio é 1,0mm e da placa de alumínio é de 3,0 mm de espessura, conforme disponibilidade de material. Posteriormente, 0,2 ml de ácido sulfúrico (1M) era inserido ao óxido de grafeno e medido suas propriedades elétricas.

Para as medidas elétricas, uma ponte de medição, LCR-816 da Instek, foi utilizada em paralelo aos capacitores para determinação das características de resistência e capacidade dos dispositivos. Os mesmos eram medidos já na montagem e sem processo de carregamento. Já para os testes de comportamento capacitivo, um circuito de carga e descarga para capacitores foi construído para verificação. O mesmo contou com uma placa de aquisição de dados National USB-6000 para leitura de tensão elétrica direta ao capacitor e para a medição de corrente elétrica via um *shunt* de  $1,0\text{M}\Omega$  e um gerador de tensão DC da Keysight de  $\pm 10\text{V}$ . Os capacitores eram carregados por três minutos, a 3V DC, e depois eram descarregados sobre a carga de  $1,0\text{M}\Omega$  até atingirem 5% da tensão de carga onde as medidas eram encerradas. Após a medição, tabela e gráfico de tensão elétrica de descarga versus tempo foram montados e serão apresentados a seguir.

### 3 Resultados e Discussão

As micrografias obtidas por MEV/FEG do grafite e do óxido de grafeno estão apresentadas na Figura 2. A Figura 2(a) apresenta a morfologia do grafite, onde pode-se observar partículas esféricas juntamente com uma estrutura que apresenta algumas lâminas de carbono, como mostrado no detalhe da Figura 2(b). Em contrapartida, o óxido de grafeno apresenta uma estrutura totalmente em camadas, como pode ser visto na Figura 1(c) e também na Figura 2 (d). Na Figura 2(c) observa-se que o óxido de grafeno possui uma estrutura de múltiplas lâminas em camadas, onde é possível distinguir as bordas das camadas individuais, como mostrado em detalhe na Figura 2(d). A introdução de grupos contendo oxigênio entre as lâminas de carbono, além de tornar o material hidrofílico, causa exfoliação e consequentemente, expande a distância entre as camadas (KAHN et al., 2016, ALAM et al., 2017) e assim, uma estrutura mais laminar pode ser observada na Figura 2(c) em comparação aquela observada na Figura 2(a).

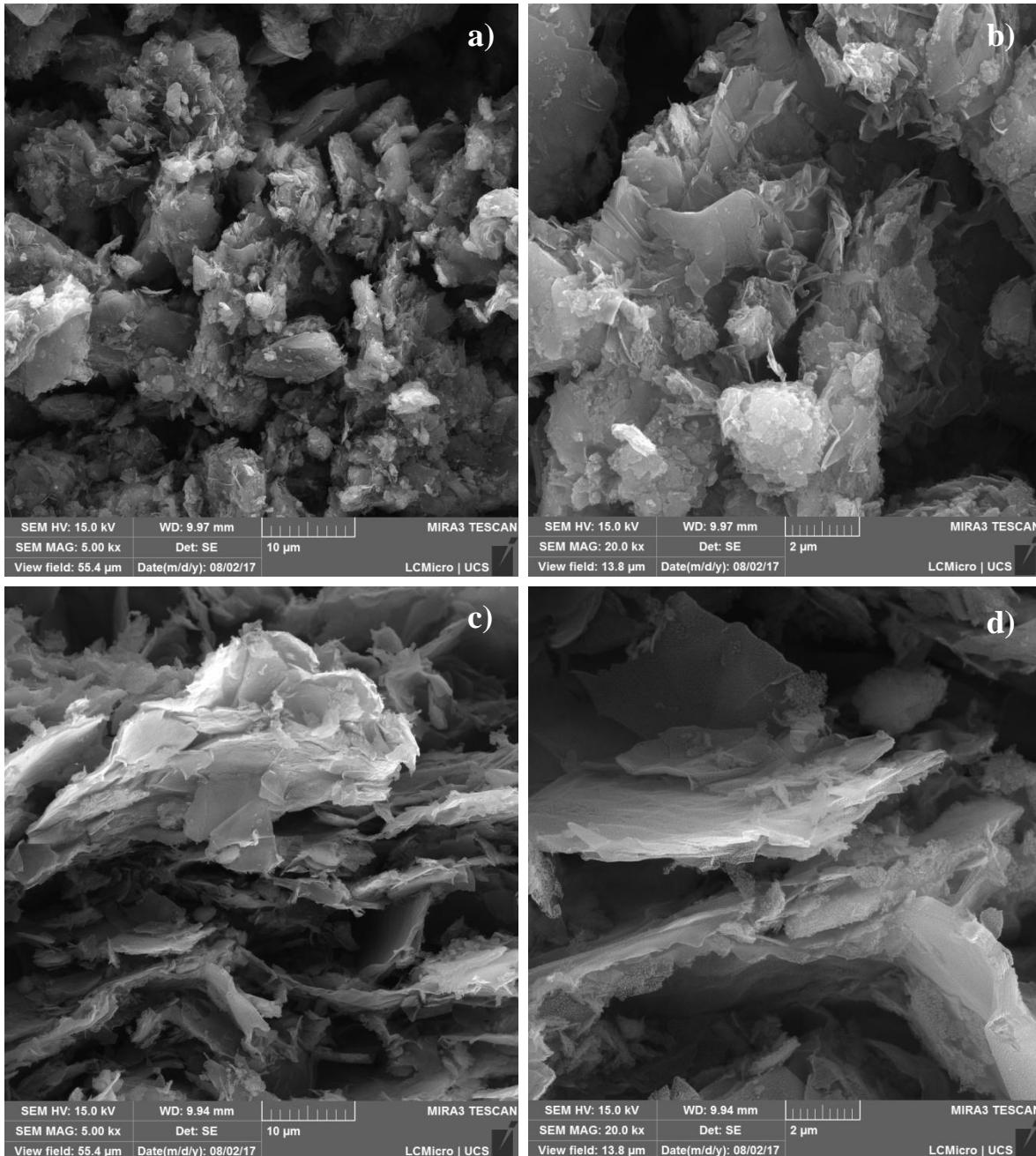
Junto ao MEV/FEG análises de EDS apresentam um aumento da concentração de oxigênio quando comparados o grafite comercial com o óxido de grafeno produzido pelo método proposto. Este aumento de oxigênio é uma evidência da formação do óxido de grafeno e corrobora os espectros de FTIR apresentados a seguir.



## 6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

Figura 2 – Micrografias do grafite (a, b) e do óxido de grafeno (c, d)



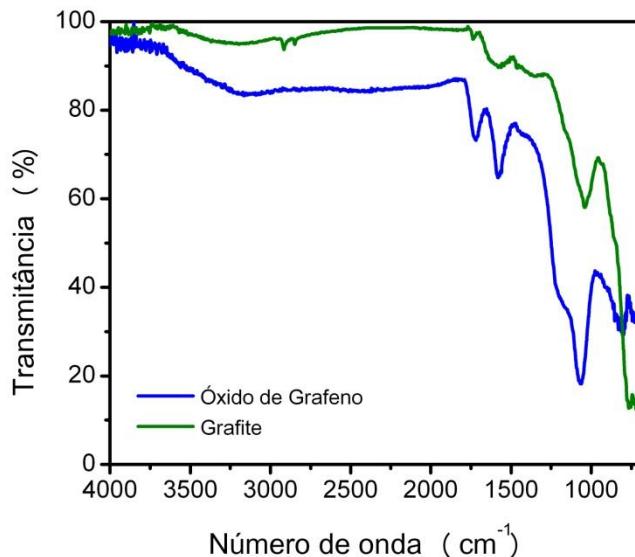
Os espectros de FTIR do grafite e do óxido de grafeno são apresentados na Figura 3. O óxido de grafeno apresenta uma banda em  $1720\text{cm}^{-1}$  correspondente ao estiramento do grupo carbonila ( $\text{C=O}$ ) presente na sua superfície, bem como uma banda em aproximadamente  $1580\text{cm}^{-1}$  que pode ser atribuída aos carbonos aromáticos presentes na estrutura do óxido de grafeno (VIANA et al., 2015, ALAM et al., 2017). O ombro observado em aproximadamente  $1200\text{cm}^{-1}$  está provavelmente associado com o estiramento de grupos C-OH, enquanto que a banda em  $1060\text{cm}^{-1}$  está possivelmente relacionada com vibrações do tipo C-O de grupos epoxídicos (MEHL et al., 2014, VIANA et al., 2015).



## 6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

Figura 3 – Espectros de FTIR do grafite e do óxido de grafeno



As características elétricas do óxido de grafeno foram testadas junto a eletrodos de alumínio e titânio. Foram montados dois capacitores com cada eletrodo e suas medidas foram repetidas três vezes em sequência. Na Tabela 1, são apresentados os valores da capacidade e da resistência utilizando a ponte LCR-816 da Instek. Observa-se que o eletrodo de titânio apresenta uma capacidade quase quatro vezes maior que o eletrodo de alumínio. Isso pode ser justificado pela alta resistência interna apresentada pelo capacitor de alumínio, que pode ter prejudicado o acúmulo de cargas.

Tabela 1– Capacitância e Resistência médias dos capacitores desenvolvidos.

Eletrodo	Unidade	Capacitância Média	Dispersão	Unidade	Resistência Média	Dispersão
<b>Titânio</b>	uF	21,3	7%	$\Omega$	24	12%
<b>Alumínio</b>		5,6	9%		1306	3%

Obs.: uF = microFarad

Já na Figura 4 é apresentado um comportamento elétrico para os capacitores baseados em eletrodos de titânio. O mesmo apresenta a curva de descarga deste capacitor após três minutos de tensão constante de 3,0V DC aplicado sobre o dispositivo. Na Figura 4 só foi apresentada a curva de descarga, sendo omitida a carga por não apresentar nenhuma relevância a este estudo.

É possível observar que o tempo de descarga até 10% do valor de carga é dado em 111s e para uma descarga total, isto é, 0% do valor de carga, o tempo é dado em 550s. Esses dados foram medidos a partir de três repetições e o desvio dos valores de descarga foram inferiores a 2%.

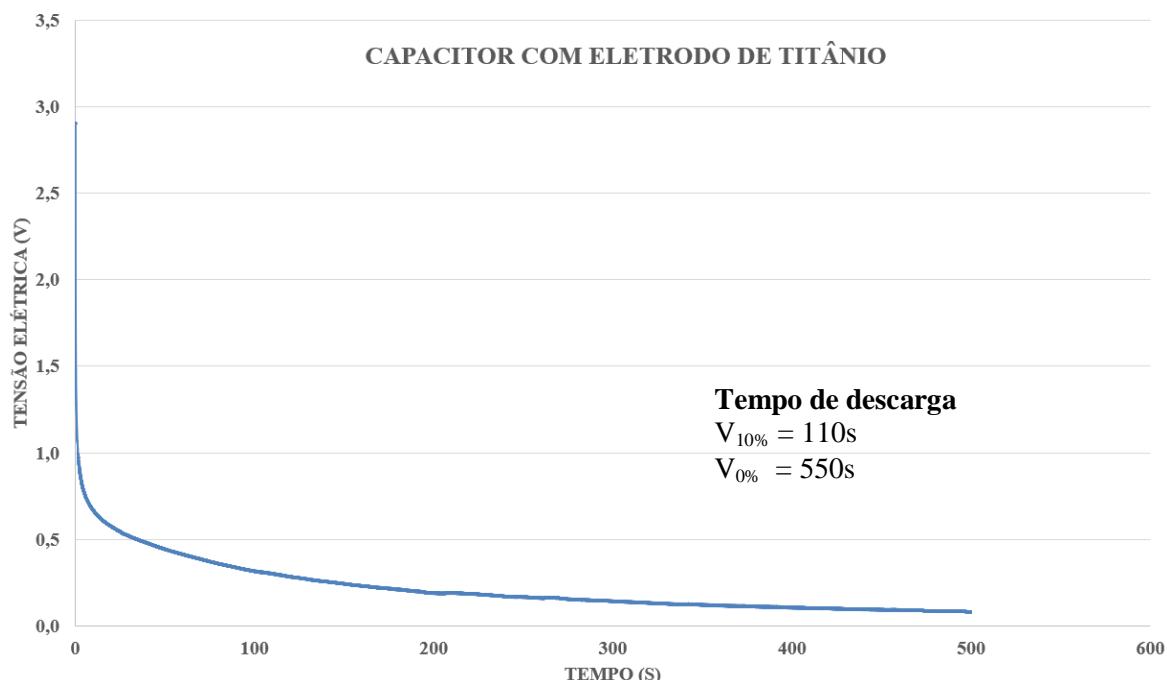
Com a utilização de eletrodos de alumínio, as curvas não apresentaram uma coerência esperada. Isso é justificado pela presença de uma força eletromotriz contrária a tensão aplicada pela fonte. Acredita-se que o  $H_2SO_4$  junto ao eletrodo de alumínio está liberando íons para a formação desta tensão reversa e estudos de camadas de óxidos sobre o alumínio poderão reduzir este efeito e melhorar a descarga.



## 6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

Figura 4 – Curva de descarga do capacitor com eletrodo de titânio



## 4 Conclusão

O uso de grafite comercial mostra-se uma alternativa interessante para a produção de óxido de grafeno para uso em laboratório. Os resultados da obtenção de óxido de grafeno são confirmados pelas micrografias de MEV/FEG, onde é possível observar as facetas laminadas do óxido de grafeno. Reforçando os resultados, as medidas de EDS apresentam um aumento da concentração de oxigênio no óxido de grafeno e as análises de FTIR apresentam as bandas próximas das carbonilas e dos anéis aromáticos presentes também no óxido de grafeno.

Já as análises dos supercapacitores propostos indicam um caminho promissor a ser desenvolvido, já que os tempos de descargas apresentam valores interessantes para a aplicação neste quesito, principalmente para o titânio. Novos eletrólitos como ácidos e bases poderão ser testados para alcançar a potencialidade máxima deste tipo de dispositivo. A inserção de nanopartículas metálicas com o óxido de grafeno também pode apresentar novos caminhos para este trabalho, além de ser possível trabalhar o eletrodo com camadas de óxidos e anodizações para o aumento do dielétrico.

## 5 Agradecimentos

Os autores agradecem a UCS por toda a estrutura cedida para este projeto.

## Referências

ALAM, N.S.; KUMAR, L.; SHARMA, N. “Synthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummers Method and Its Thermal Reduction to Obtain Reduced Graphene Oxide (rGO)”. *Graphene*, v.6, 2017, pg. 1-18.



## 6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

CHEN, J.; YAO, B.; LI, C.; SHI, G. “*An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide*”. **Carbon**, v. 64, 2013, pg. 225-229.

DREYER, D.R.; PARK, S.; BIELAWSKI, C.W.; RUOFF, R.S. “*The chemistry of graphene oxide*”. **Chemical Society Reviews**, v. 39, 2010, pg. 228-240.

HUMMERS Jr W.S.; OFFERMAN, R.E. “*Preparation of graphitic oxide*”. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, 1958, pg. 1339-1339.

JEON, H.; HAN, J. H.; YU, D.M.; LEE, J. H.; KIM, T-H.; HONG, T. H. “*Synthesis of mesoporous reduced graphene oxide by Zn particles for electrodes of supercapacitor in ionic liquid electrolyte*”. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.45, 2017, pg. 105-110.

KHAN, Z.U.; KAUSAR, A.; ULLAH, H.; BADSHAH, A.; KHAN, W.U. “*A review of graphene oxide, graphene buckypaper, and polymer/graphene composites: properties and fabrication techniques*”. **Journal of Plastic Film and Sheeting**. v. 32, 2016, pg. 336-379.

MEHL, H.; MATOS, C.F.; NEIVA, E.G.C.; DOMINGUES, S.H.; ZARBIN, A.J.G. “*Efeito da variação de parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite*”. **Química Nova**, v. 37, 2014, pg.1639-1645.

PAVOSKI, G.; MARASCHIN, T.; FIM, F.C.; BALZARETTI, N.M.; GALLAND, G.B.; MOURA, C.S.; BASSO, N.R.S. “*Few layer reduced graphene oxide: evaluation of the best experimental conditions for easy production*”. **Materials Research**, v. 20, 2017, pg. 53-61.

PEI, S.; CHENG, H-M. “*The reduction of graphene oxide*”. **Carbon**, v. 50, 2012, pg. 3210-3228.

VIANA, M.M.; LIMA, M.C.F.S.; FORSYTHE, J.C.; GANGOLI, V.S.; CHO, M.; CHENG, Y.; SILVA, G.G.; WONG, M.S.; CALIMAN, V. “*Facile graphene oxide preparation by microwave-assisted acid method*”. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.26, 2015, pg. 978-984.

ZHANG, K.; ZHANG, L.L.; ZHAO,X.S.; WU, J. “*Graphene/polyaniline nanofibers composites as supercacitor electrodes*”. **Chemistry of Materials**, v. 22, 2010, pg. 1392-1401.

ZHONG, Y.; ZHEN, Z.; ZHU, H. “*Graphene: fundamentals research and potential applications*”. **FlatChem**, v. 4, 2017, pg.20-32.