UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação

MARA ADRIANA CANESQUI

FILMES CONDUTORES FLEXÍVEIS EM NANOFITAS DE GRAFENO DE MÚLTIPLAS CAMADAS

CAMPINAS

2020

MARA ADRIANA CANESQUI

FILMES CONDUTORES FLEXÍVEIS EM NANOFITAS DE GRAFENO DE MÚLTIPLAS CAMADAS

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestra em Engenharia Elétrica, na área de Eletrônica, Microeletrônica e Optoeletrônica

ORIENTADOR: Prof. Dr. JOSÉ ALEXANDRE DINIZ

COORIENTADOR: Profª. Drª. RALUCA SAVU

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA ALUNA MARA ADRIANA CANESQUI ORIENTADA PELO PROF.DR. JOSÉ ALEXANDRE DINIZ E COORIENTADA PELA PROF (A). DR (A) RALUCA SAVU.

Assinatura do Orientador

CAMPINAS

2020

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

C162f

Canesqui, Mara Adriana, 1967-
Filmes condutores flexíveis em nanofitas de grafeno de múltiplas camadas / Mara Adriana Canesqui. – Campinas, SP : [s.n.], 2020.

Orientador: José Alexandre Diniz.
Coorientador: Raluca Savu.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação.

1. Grafeno. 2. Grafite. I. Diniz, Alexandre José, 1964-. II. Savu, Raluca, 1978-. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Flexible conductive films in multilayer graphene nanofibers

Palavras-chave em inglês:
Graphene
Graphite
Área de concentração: Eletrônica, Microeletrônica e Optoeletrônica

Titulação: Mestra em Engenharia Elétrica

Banca examinadora:
José Alexandre Diniz [Orientador]
Ednan Joanni
Leandro Tiago Manêra
Data de defesa: 28-02-2020

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Elétrica

Identificação e informações acadêmicas da aluna
- ORCID do autor: 0000-0002-3202-0394.
- Currículo Lattes do autor: http://lattes.cnpq.br/3775797139041209

COMISSÃO JULGADORA – DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Candidata: Mara Adriana Canesqui

RA: 109270

Data da defesa: 28 de fevereiro de 2020

Título da Dissertação: “Filmes Condutores Flexíveis em Nanofitas de Grafeno de Múltiplas Camadas”

Prof. Dr. José Alexandre Diniz (Presidente, FEEC/UNICAMP) - titular

Prof. Dr. Leandro Tiago Manêra (FEEC/UNICAMP) - titular

Prof. Dr. Ednan Joanni (CTI) - titular

A Ata de Defesa, com as respectivas assinaturas dos membros da Comissão Julgadora, encontra-se no SIGA (Sistema de Fluxo Dissertação) e na Secretaria de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação.

Aos meus pais Celso e Teresa e aos meus irmãos Celso, Bruno e Andrea responsáveis pela sólida base familiar e ótima educação, que permitiram seguir meus sonhos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus orientadores Prof. Dr. José Alexandre Diniz e a Prof.(a) Dra. Raluca Savu, pela oportunidade e tantos ensinamentos.

Agradeço a Grazielle Setti pela dedicação e paciência por ter me ajudando logo nos primeiros passos desse trabalho.

Agradeço os membros da equipe do CCS Nano e o Prof. Dr Stanislav Moshkalev pelo apoio e pela ajuda no trabalho.

Agradeço aos meus amigos, Marco Aurélio Keller e Daniel de Lara, pelas conversas, pela atenção e por ter me tolerado.

Agradeço ao meu irmão Celso por ter me acompanhado nos momentos onde tudo parecia sem saída.

RESUMO

No presente trabalho, foi desenvolvida uma tecnologia de deposição de filmes flexíveis condutores a partir de material grafítico, nanofitas de grafeno de múltiplas camadas (nanografite). Para deposição dos filmes foram utilizados os processos de dispersão em fase líquida com ajuda de ultrassom e de filtração a vácuo.

Os filmes foram caracterizados quanto a sua qualidade e estrutura microscópica, composição química e condutividade elétrica.

Alta cristalinidade das nanofitas foi confirmada utilizando técnicas de espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura e transmissão. O tamanho médio de cristalitos livres de defeitos foi estimado perto de 45 nm.

Observamos que antes da compactação dos filmes, a resistividade dos mesmos mostrou uma ampla variação (duas ordens de grandeza), provavelmente devido a porosidade excessiva do material como depositado em processo de filtração a vácuo.

Como resultado de otimização de tecnologia pós-deposição, incluindo processos de compactação e aquecimento para remoção de resíduos voláteis e redução de porosidade dos filmes, foi possível diminuir a resistividade dos filmes obtidos nesta pesquisa variando na faixa de (2 - 3) x $10^{-4}\Omega$.cm, comparável com os melhores resultados na literatura que variam na faixa de (0,9 -8,1) x $10^{-4}\Omega$.cm.

Palavras-chave: grafeno, grafite, filtração a vácuo, filmes flexíveis e condutores, caracterização estrutural e elétrica.

ABSTRACT

In the present work, a technology was developed for deposition of flexible conductive films based on multilayer graphene nanobelts (nano graphite). For deposition of the films, the dispersion processes in liquid phase were used with the help of ultrasound and followed by the vacuum filtration process.

The films were characterized in terms of their quality and microscopic structure, chemical composition and electrical conductivity.

High crystallinity of the nanofibers was confirmed using Raman Spectroscopy, scanning and transmission electron microscopy techniques. The mean size of crystallites free of defects was evaluated to be near 45 nm.

We observed that before compacting the films, their resistivity showed a wide variation (two orders of magnitude), probably due to the excessive porosity of the material as deposited in a vacuum filtration process.

As a result of optimization of post-deposition technology, including compaction and heating processes to remove volatile residues and reduce porosity of the films, we were able to lower the resistivity of the films obtained in this research in the range of (2 - 3) x $10^{-4}\Omega$.cm, that is comparable with the best results in the literature that vary in the range of (0,9 - 8,1) x $10^{-4}\Omega$.cm.

Keywords: graphene, graphite, vacuum filtration, conductive flexible films, structural and electrical characterization.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Esquema indicando os tipos de grafite natural e grafite sintético.....19

Figura 2- Processo de classificação granulométrica do grafite após o processamento inicial.....23

Figura 3 -Fotografia de um cristal de grafite natural (a) e sua estrutura cristalina (b) (PIERSON, 1994).....24

Figura 4 - Representação esquemática de nanoestruturas de carbono formadas a partir do grafeno.(NOVOSELOV, 2004).....29

Figura 5 - Desenho esquemático comparando o *band gap* de um semicondutor e do grafeno(SEGUNDO.VIEIRA J. E. D; VILAR E. O., 2016).....30

Figura 6- Esquema das etapas envolvidas no crescimento do grafeno por CVD(SILVA, 2014).....33

Figura 7- Fases da produção do grafeno por esfoliação mecânica do grafite: a) floco de grafite sobre a fita adesiva; b) primeira transferência do grafite para a fita adesiva-esfoliação; (c) (d) repetindo o procedimento de esfoliação; f) silício sendo posicionado sobre fita adesiva contendo grafite; (g) imagem obtida através de um microscópio óptico. (Adaptado de YI; SHEN, 2015).....34

Figura 8- a) Banho de ultrassom tradicional (“Ultrasonic Cleaning: Fundamental Theory and Application”, 2020)b) Sistema de ultrassom por sonda. Adaptado de (NAVIK et al., 2018).....36

Figura 9- Desenho esquemático dos métodos mais usados de deposição de filmes a partir de precursor líquido (RIO; BOULOGNE, 2017).....37

Figura 10 - Representação esquemática da técnica de deposição Langmuir Blodgett (FERREIRA, et al 2005).....38

Figura 11 - Desenho esquemático dos principais componentes de um sistema de filtração a vácuo Disponível em: https://brasilescola.uol.com.br/quimica/filtracao-vacuo.htm. Acesso em: 22 de jan de 2020.....39

Figura 12 - (a) e (b) Fotografias de filmes freestanding de óxido de grafeno (GO); (c) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de uma folha de GO (KHAN et al 2016).....39

Figura 13 a) Imagens óticas e de MEV superfície de filme de nanotubos de carbono com a espessura de 30□m; a.1)fotografia de origami de filme de nanotubos de carbono flexível e mecanicamente forte; b) Imagem de MET de baixa resolução indicando a morfologia da amostra(KIM et al., 2006).....40

Figura 14 - Desenho esquemático da configuração de um microscópio eletrônico de varredura (BRADBURY SAVILE; JOY C. DAVID; FORD J. BRIAN, 2012).....42

Figura 15 - a) Esquema de operação do microscópio de força atômica com contato intermitente, mostrando duas senóides: uma representa a oscilação do piezo solidário com a sonda, outra representa o sinal do foto detector(COSTA CARLOS A. R., 2002).b) Sonda (cantilever) para medida semi-contato. NT-MDT Spectrum Instrument Disponível em: <https://www.ntmdt-tips.com/products> acesso em: 02 jan 2020).....44

Figura 16 - Diagrama básico de um equipamento para análise por XPS(Disponível em: <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=7333636> Acesso em: 10 jan 2020).....45

Figura 17 - Esquema de funcionamento do equipamento Espectroscopia Raman (ER).(HINRICHS; VASCONCELLOS, 2014).....46

Figura 18 - Esquema de medida de resistividade de duas sondas e de 4 sondas.(MICCOLI et al., 2015).....48

Figura 19 - Medida de resistividade pelo método quatro pontas (ou de quatro terminais). A letra “s” representa a distância entre as pontas, que deve ser conhecida (GIROTTO; SANTOS, 2002).....49

Figura 20 - Medida de resistividade pelo método quatro pontas (ou de quatro terminais). A letra “s” representa a distância entre as pontas, que deve ser conhecida (GIROTTO; SANTOS, 2002).....50

Figura 21- Foto do equipamento JEM-2100 - JEOL. Disponível em: <https://www.jeol.co.jp/en/> Acesso em: 10 jan. 2020.....51

Figura 22- Sistema Raman - AFM marca NTEGRA Spectra da NT- MDT.As imagens são expostas com a cortesia do CCSNano/Unicamp.....52

Figura 23 - Espectrômetro de Fotoelétrons por Raios X da empresa: SPECS. As imagens são expostas com a cortesia do CCSNano/Unicamp.....52

Figura 24 - (a) Equipamento Agilent modelo B2912A, (b) acessório de medida para 4 pontas, (c) detalhes da ponteira. (Cortesia do CCSNano/Unicamp).....53

Figura 25 - Amostra de suspensão de nanofitas: (a) Amostras Tipo A, (b) Amostra Tipo C.....54

Figura 26- Equipamento ultrassom de sonda. Marca: Hielscher, modelo: UP400St.....55

Figura 27 Frasco com dispersão de nanofitas preparado para deposição.....55

Figura 28- Sistema de filtração a vácuo.....56

Figura 29 (a) Imagem de AFM do filtro. (b) Filtros com diâmetros diferentes 25,4 mm e 50 mm com destaque da imagem de MEV.....56

Figura 30- Filme depositado no filtro Millipore.....57

Figura 31-Prensa hidráulica, empresa: Solab, modelo: SL11.....57

Figura 32- Nanofitas depositadas do tipo A (a) e do tipo C (b) em um substrato de Si para avaliação da morfologia pela técnica MEV.....58

Figura 33-Nanofita individual depositada entre dois eletrodos de metal (Cortesia: Dr. A. R. Vaz, CCSNano).....59

Figura 34- Imagem AFM de fita individual tipo A (a) e análise da espessura (b).....59

Figura 35-Amostras de nanofitas A com contatos elétricos fabricados pela técnica de litografia por feixe de elétrons(Cortesia: Dr. A. Alaferdov, CCSNano).....60

Figura 36 - Imagem de nanofitas de depositadas em cima de uma grade de carbono amorfo para avaliação pela técnica MET. Cortesia: Dr. A. Alaferdov (CCSNano).....61

Figura 37- Análise de MET número de nanofitas individuais tipo A de espessura reduzida: (a) de 2,5 nm (8 camadas) e (b) de 9 nm (28 camadas). Cortesia: Dr. A. Alaferdov (CCSNano).....62

Figura 38-(a)Imagem MEV da superfície do filme fabricado com nanofitas tipo A, (b)Imagem MEV da superfície do filme, com inclinação de 52□.....62

Figura 39- Imagem MEV da superfície do filme fabricado com nanofitas tipo C (a). Imagem MEV da superfície do filme, com inclinação de 52□ (b).....63

Figura 40- Imagem MEV de corte transversal do filme tipo A.....63

Figura 41- O filme compactado com diâmetros de 35 mm (a) ,70 mm (b) e filme flexionado (c)(d) e (e) filme enrolado formando um cilindro com diâmetro de 2 mm.....64

Figura 42- Resultado de análise de composição química pela técnica EDS.....65

Figura 43 - Espectros Raman de filmes de nanofitas: (a) amostra tipo A, (b) amostra tipo C..... 66

Figura 44 - Espectro XPS da linha de Carbono - C 1s: (a) Intensidade da linha com satélites, (b) resultado de deconvolução da linha. Cortesia: Dr. A. Alaferdov (CCSNano).....67

Figura 45- Curvas I - V para duas amostras de filmes em nanofitas tipo A com espessuras médias de 14 μm e resistividade ρ= 9,6 x$10^{-4}\Omega$.cm (a) e 50 μm e resistividade ρ=7,9x$10^{-4}\Omega$.cm (b), antes da prensagem (como depositado).....69

Figura 46- Curvas I - V para duas amostras de filmes em nanofitas tipo A com espessuras médias de 36 μm e resistividade ρ= 1,8 x $10^{-4}\Omega$.cm (a) e 24 μm e resistividade ρ=2,5x$10^{-4}\Omega$.cm (b), depois da prensagem.....70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Produção mundial de grafite natural em 2017 e 2018 para os principais países produtores (mil toneladas/ano).(OLSON D., 2020). 21

Tabela 2 - Propriedades físicas do grafite.(MUKHOPADHYAY, et al., 2012).....26

Tabela 3 - Elementos condutores refratários.(PIERSON, 1994). 27

Tabela 4 - Propriedades térmicas do grafite (PIERSON, 1994). 27

Tabela 5 - Lista de valores de resistividade de grafite encontrados na literatura. (GLENN ELERT, 2020) (Disponível em: <https://physics.info> acesso em: 30 jan 2020]. 28

Tabela 6 - Comparação de diferentes métodos de obtenção de grafeno, suas vantagens e sugestões de uso em cada método(SEGUNDO.VIEIRA J. E. D; VILAR E. O., 2016). 32

Tabela 7 - Composição química do filme pela técnica EDS. 65

Tabela 8 - Resultado de deconvolução da linha C1s. 68

Tabela 9 - Resultados de medidas de resistividade de filmes como depositados, antes de prensagem.....71

Tabela 10 - Resultados de medidas de resistividade de filmes após a prensagem, pressão 16 kg/cm2. 72

Tabela 11 - Resultados de medidas de resistividade de filmes após da prensagem e aquecimento, temperatura até 200°C, 4 horas. 73

Tabela 12 - Comparação de parâmetros elétricos de filmes em grafeno com dados de literatura. 73

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL 16
1.1. Motivação 16
1.2. Objetivos 16
1.3. Estrutura da dissertação 17
2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA 19
2.1. Materiais 19
2.1.1. Grafite natural 19
2.1.1.1. Produção mundial de grafite natural 20
2.1.1.2. Processamento do grafite natural 22
2.1.1.3. Características e propriedades do grafite 24
2.1.1.4. Métodos de fabricação de grafeno 31
2.1.2.2. Esfoliação do grafite em fase líquida. 35
2.2. Métodos de deposição de materiais grafíticos em forma de filmes 36
2.3. Técnicas de caracterização 41
2.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 41
2.3.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) 43
2.3.3. Microscopia de Força Atômica (AFM) 43
2.3.4. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X 44
2.3.5. Espectroscopia Raman 45
2.4. Caracterização elétrica 47
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 50
3.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). 50
3.1.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). 50
3.1.3. Microscopia de Força Atômica (AFM). 51
3.1.4. Espectroscopia Fotoelétrons Excitados por Raios X 52

3.1.5. Espectroscopia Raman. 53
3.1.6. Caracterização elétrica. 53
3.1.7. Materiais - Nanofitas de grafeno de múltipla camadas 54
3.2. Preparação de suspensões de nanofitas para deposição 54
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 58
4.1. Caracterização Estrutural 58
4.2. Caracterização Elétrica 68
5. CONCLUSÕES, CONTRIBUIÇÕES CIENTÍFICAS E PERSPECTIVAS 75
5.1. CONCLUSÕES E CONTRIBUIÇÕES CIENTÍFICAS 75
5.2. PERSPECTIVAS 78
REFERÊNCIAS 79
ANEXO 85
I. AQUECEDORES POR EFEITO JOULE (Cortesia Dr. Alfredo Vaz, CCSNano) 85
II. SENSORES DE DEFORMAÇÂO MECÂNICA: 87
III. ANTENAS RFID (Resultados - cortesia de Ursula Fernanda Salazar Roggero, doutoranda, FEEC) 89

1. INTRODUÇÃO GERAL

1.1. Motivação

Nanociência e nanotecnologia têm como principal foco de estudo, pesquisa e desenvolvimento os materiais orgânicos, inorgânicos e biológicos em escala nanométrica. Por definição, um nanomaterial é “material natural ou sintético que tem pelo menos uma das dimensões compreendidas entre 1e 100 nm”. Ele pode ser encontrado na forma de pó, nanopartículas dispersas em meio liquido, na forma de filmes finos ou ainda como peça chave de dispositivos compostos por uma única nanoestrutura. Os materiais nanométricos podem ser classificados quanto à sua geometria, sendo eles 0, 1, 2 e 3 dimensionais. Dependendo da sua geometria, eles apresentam diferentes propriedades mesmo quando se trata de estruturas do mesmo elemento químico, como o carbono, ouro, prata, entre outros(KHAN et al., 2016). O que diferencia os nanomateriais dos materiais microestruturados e/ou em *bulk*, são os efeitos de superfície, ditados pela alta razão superfície/volume, e os efeitos quânticos, não observados em micro e macro escala, que aprimoram as suas propriedades.

Os nanomateriais a base de carbono tem um grande destaque devido a possibilidade de se obter estruturas em diversas geometrias e ligações químicas (sp^1, sp^2, sp^3), como fulereno (0D), nanotubos de carbonos (1D), grafeno (2D) e diamante (3D), o que muda significativamente as suas propriedades. Devido a vantagens como custo, facilidade de processamento e propriedades elétricas, ópticas e térmicas extraordinárias, os materiais grafíticos são muito atraentes para diversas áreas de pesquisa emergentes, dentre elas: eletrônica e optoeletrônica flexível, onde componentes e/ou dispositivos são fabricados em plataformas de papel ou plástico, micro supercapacitores, baterias, antenas flexíveis para RFID(*Radio Frequency IDentification*), etc.(LENG et al., 2019).

1.2. Objetivos

O principal objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de tecnologias para fabricação de filmes flexíveis a partir de nanofitas de grafeno de múltiplas camadas ou nanografite, com alta condutividade elétrica. Como material precursor para a

fabricação das amostras usamos o material grafítico fornecido pela empresa Nacional do Grafite Ltda., empresa brasileira da área de mineração de grafite. Sendo assim, o principal material utilizado para a fabricação dos filmes torna-se ainda mais atrativo por ser nacional, que, além de facilitar o fornecimento e a qualidade do mesmo, pode ganhar valor agregado por ter seu leque de aplicações estudado e gerenciado.

As principais etapas para o desenvolvimento do trabalho são as seguintes:

i) Obtenção de filmes *freestanding* de nanografite.

ii) Caracterização morfológica e elétrica dos filmes *freestanding* com diferentes espessuras e tamanhos e estudo do efeito das condições de processamento sobre as propriedades das amostras.

iii) Testes preliminares do uso dessas amostras como aquecedores e antenas de RFID.

1.3. Estrutura da dissertação

A dissertação foi pensada de seguinte maneira:

1.INTRODUÇÃO GERAL: este capítulo faz uma apresentação sucintado contexto de pesquisa e a motivação deste trabalho bem como, apresenta os principais objetivos de pesquisa.

2.REVISÃO BIBLIOGRAFICA: contém uma ampla revisão bibliográfica sobre materiais grafíticos, o seu processamento e os métodos de fabricação e caracterização de amostras baseadas em nanografite/grafeno.

3.PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL: apresentação dos materiais utilizados para preparação de amostra e das técnicas de fabricação e caracterização de filmes *freestanding* de nanografite

4.RESULTADOS E DISCUSSÃO: são apresentados os resultados de todas as medidas morfológicas, químicas e elétricas das amostras assim como, a comparação dos parâmetros elétricos de filmes em grafeno com dados da literatura.

5.CONCLUSÕES, CONTRIBUIÇÕESCIENTÍFICAS E PERSPECTIVAS:

Conclusão do trabalho com os resultados finais obtidos, perspectivas e contribuições científicas.

2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1. Materiais

2.1.1. Grafite natural

O grafite é uma das formas alotrópicas de carbono e é formado por folhas planas, empilhadas na direção z, constituídas de átomos de carbono com cada átomo ligado a três vizinhos em uma estrutura alveolar não compacta. Não é correto falar em "camadas de grafite" quando se trata de lâminas de carbono bidimensionais. Até os termos "camada de carbono" ou "folha de carbono" são inadequados. Uma camada atômica de grafite pode se organizar de maneira compacta em uma estrutura bidimensional em formato favo de mel (2D) conhecida como grafeno. Portanto, o termo grafeno deve ser usado para designar as camadas individuais de carbono que, superpostas, formam o grafite. (LOBATO E., 2009) .O grafite natural, o precursor de grafeno, é encontrado na natureza em forma de grafite cristalino ou grafite amorfo. A Figura 1 apresenta um esquema resumido dos principais tipos de grafite.

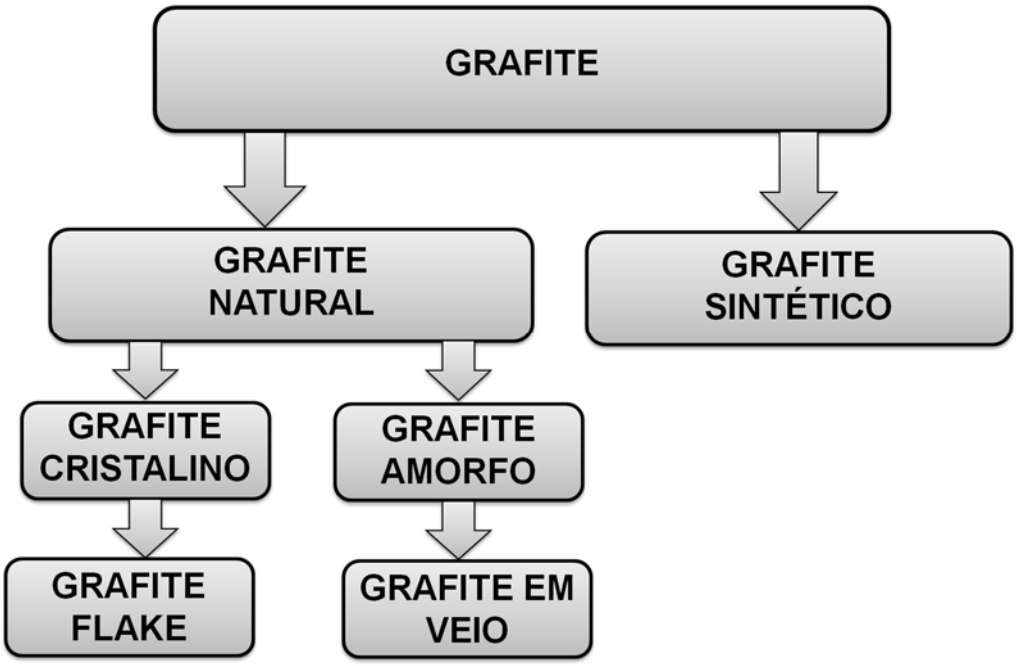


Figura 1- Esquema indicando os tipos de grafite natural e grafite sintético.

Na forma cristalina, o material é subdividido em dois grupos: grafite em *flakes* e grafite em veios.

Grafite em *flakes*: como o próprio nome indica, apresenta morfologia em flocos e se forma os ambientes geológicos que incluem contato ou metamorfismo regional em depósitos de calcário ou argilas com material orgânico, com a concentração de carbono variando entre 5 e 40%. Os flocos podem ocorrer com distribuição homogênea em todo corpo do minério e podem variar de 1 a 25mm em comprimento. Os flocos diferem em dureza e densidade entre os jazidos.

Grafite em veios: grafite altamente cristalino, também chamada de*lump*, é encontrada em veios cristalinos bem definidos e representa a forma natural do carbono. Essa forma exibe morfologia acicular com cristais orientados perpendicularmente a rocha. Esses depósitos são raros e fornecem grafite maciço, com os grãos tendo desde dimensões bem pequenas (pó fino na casa de micrometros) até grumos de 80 a 100 mm. A concentração de carbono pode variar de 80 a 90%.

Grafite amorfo: com uma aparência preta terrosa e macia ao tato, este material pode ser encontrado em tamanhos muito variados (5μm até 75mm), tendo geometrias diversas e teor de carbono que varia entre 75 e 90%. (LOBATO Emilio, 2009)

Grafite sintético: é um material obtido pelo aquecimento de um precursor carbonáceo, originário de petróleo, carvão ou produtos químicos, a temperatura superior a 2400ºC em atmosfera inerte. A temperatura alta é necessária para que possa ser efetuado a transição de fase que leva a formação de cristalitos de grafite.(BUNDY et al., 1961).

2.1.1.1. Produção mundial de grafite natural

A China lidera a produção mundial de grafite natural, seguida pelo Brasil e Canadá. A tabela 1 mostra a produção de grafite, em mil toneladas/ano, para os principais países produtores em 2017 e 2018.(OLSON D.,2020).

Tabela 1- Produção mundial de grafite natural em 2017 e 2018 para os principais países produtores (mil toneladas/ano).(OLSON D., 2020).

Pais	2017	2018
Brasil	90	95
Canadá	40	40
China	625	630
Índia	35	35
Coréia do Norte	5,5	6
Madagascar	9	9
México	9	9
Noruega	15	16
Sri Lanka	3,5	4
Ucrânia	20	20
Estados Unidos	0	0
Outros	1,9	4

Novas tecnologias térmicas e de lixiviação ácida permite a produção de pó de grafite de maior pureza e consequentemente pode levar ao desenvolvimento de novas aplicações do grafite em alta tecnologia. Com técnicas mais refinadas e inovadoras, se torna possível a utilização de grafite em compósitos de carbono-grafite, em diversas áreas, tais como; eletrônicos, chapas, materiais de baixo atrito e aplicações de lubrificantes especiais. Os produtos flexíveis a base de grafite provavelmente serão o nicho de mercado que mais crescerá nas próximas décadas.(LOBATO E., 2009).

As reservas brasileiras de grafite economicamente exploráveis estão localizadas nos Estados de Minas Gerais, Ceará e Bahia totalizando 152,6 milhões de toneladas. As três principais empresas brasileiras que extraem e beneficiam o grafite são:

Nacional de Grafite Ltda. - empresa brasileira fundada em 1939, concentra suas atividades na mineração e no beneficiamento do grafite natural cristalino de alta qualidade, seus produtos são comercializados. Explorando as jazidas situadas em Minas Gerais, a Nacional do Grafite gera cerca de 70.000 toneladas anuais de grafite com diferentes características, que definem a comercialização para fins específicos. O minério de grafite natural depois de lavrado é concentrado. O teor de carbono varia entre 89 a 94 % e são classificadas segundo a granulometria.

Extrativa Metalquímica S/A - localizada em Maiquinique no Estado da Bahia,a mina fica no topo da Serra do Macal. A empresa beneficia o mineral, gerando em média uma produção de 4.800 toneladas ano.

Grafita MG - A empresa está localizada em Minas Gerais nos municípios de Serra Azul e Mateus Leme. A empresa reportou uma produção de 17.307 toneladas de grafite em 2004 com teor de 14% de carbono, sendo destinado primordialmente ao mercado de produtores de ferro-gusa.

2.1.1.2. Processamento do grafite natural

Após extração do minério bruto de grafite, o material segue para o processo de lavra, que é o roteiro de operações da mina dentro de um determinado intervalo de tempo que satisfaz as imposições ditadas pela usina de tratamento(ANDRADE, 2014).As etapas de processamento são as seguintes:

Homogeneização - a deposição do minério no pátio de alimentação é sistematizada para formar pilhas de alimentação em camadas. O objetivo é reduzir a variabilidade natural do minério.

Concentração Mecânica - o minério é submetido a sucessivas moagens e processo de separação mecânica das impurezas presentes no grafite. A concentração mecânica objetiva a máxima recuperação do grafite presente no minério, preservando suas características físicas.

Concentração química - a concentração com uso de produtos químicos é utilizada na remoção das impurezas remanescentes no grafite previamente concentrado mecanicamente. Geralmente, o processo utilizado é a flotação em células. Nestas células (tanques), o grafite é introduzido na forma de polpa, agitado com injeção de ar e por agitadores mecânicos. A presença de reagente cria uma

espuma à qual o grafite adere e sobe à superfície das células de onde é retirado por processo de raspagem. Depois desta etapa o grafite atinge teores de 75% a 98% de pureza. Para um grau maior de pureza o grafite terá que ser tratado quimicamente.

Filtragem e secagem - Após a concentração química, o material é lavado com água deionizada até atingir o pH neutro. A umidade é removida com o uso de secadores rotativos.

O processo de classificação granulométrica e o teor de carbono do grafite determinarão o uso nos diferentes segmentos industriais. A Figura 2 apresenta o esquema resumido das etapas.

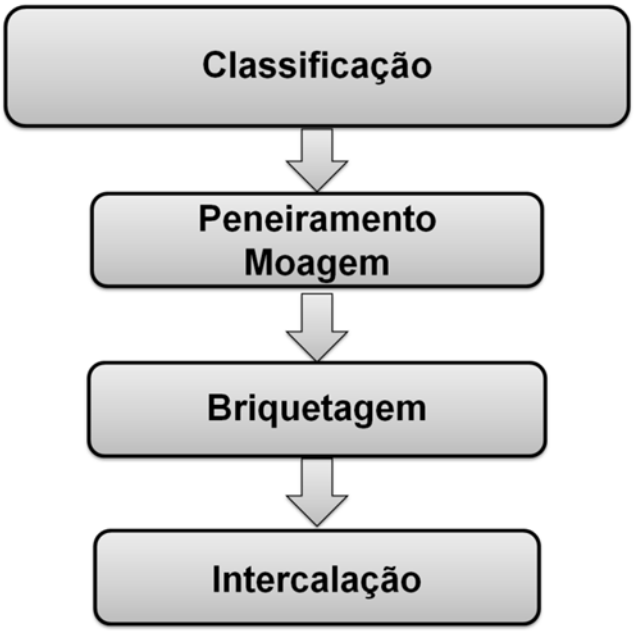


Figura 2- Processo de classificação granulométrica do grafite após o processamento inicial.

Peneiramento/Moagem - técnicas de peneiramento e moagem são utilizadas para classificar as partículas de grafite concentrado e para alcançar a distribuição granulométrica desejada e as características distintas de densidade e de superfície específica.

Briquetagem - neste processo são produzidos grãos de grafite aglomerados para uso como carburante e aditivos de carbono.

Intercalação - devido a sua anisotropia, o cristal do grafite permite intercalação de vários reagentes na sua estrutura, entre as camadas grafíticas. Quando o material é aquecido, provoca o rompimento das ligações interplanares,dando origem ao grafite expandido.

2.1.1.3. Características e propriedades do grafite

As características e propriedades do grafite natural são determinadas pelas fracas ligações entre camadas, permitindo o fácil deslizamento dos planos basais. Isso confere ao grafite sua maciez, que é classificada inferior à do talco, menor que 1 na escala Mohs. A aparência do grafite natural é preta e brilhante, (Figura 3a). Por causa de sua maciez, o grafite marca outras substâncias facilmente deixando uma típica marca preta(PIERSON, 1994).

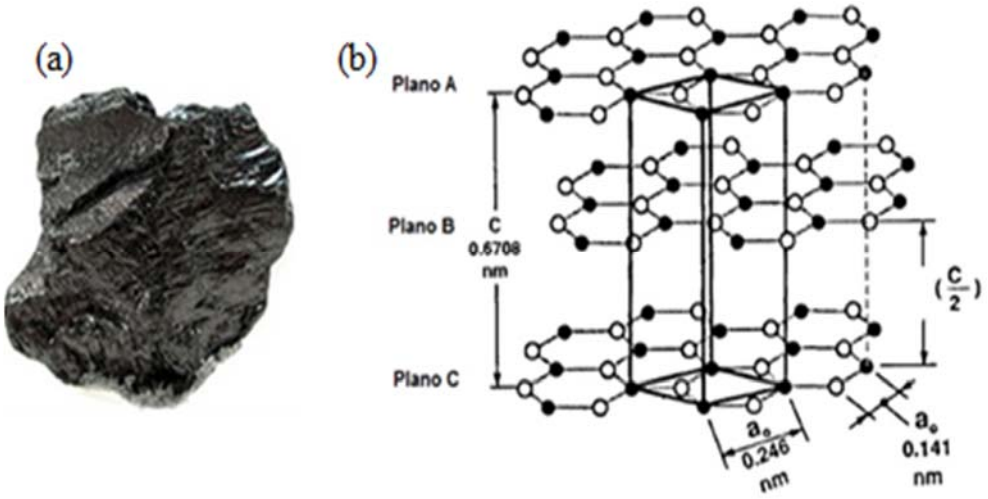


Figura 3 - Fotografia de um cristal de grafite natural (a) e sua estrutura cristalina (b) (PIERSON, 1994).

A estrutura de uma camada de grafite é de anéis hexagonais de átomos de carbono unidos por ligações do tipo sp^2formando os planos grafíticos; os planos grafíticos são dispostos um sobre os outros a uma distância de 0,334nm. A Figura 3b traz um desenho esquemático da estrutura hexagonal do grafite, indicando as dimensões da estrutura cristalina e a distância interatômica. Levando em consideração a estrutura eletrônica de bandas, o grafite apresenta os átomos de carbono hibridizados em sp^2. Cada orbital “p” perpendicular ao plano da folha do grafite apresenta um elétron de valência por átomo de carbono desta forma, a combinação desses orbitais “p” originam orbitais moleculares que se estendem por todo plano grafítico originando um contínuo energético denominado de banda de energia. A banda de valência está totalmente preenchida enquanto que a banda de condução está vazia. Genericamente, a condutividade elétrica do grafite pode ser explicada pela ausência de diferença energética entre a banda de valência e a banda de condução sendo, portanto, possível a mobilidade de elétrons entre a

banda de valência e a banda de condução(PRITHU MUKHOPADHYAY; RAKESH K. GUPTA, 2012).

O grafite apresenta morfologia esférica, plana ou fibrosa e possui uma alta inércia química, sendo resistente a ataques com ácidos, bases e agentes corrosivos. Tal resistência é resultado da estrutura lamelar do grafite e observa-se que reações que ocorrem de preferência nas terminações dos planos basais do que na superfície basal. Maior porosidade e defeitos estruturais proporcionam maior área superficial e, portanto, tornam este material menos inerte. Por outro lado, esta estrutura lamelar permite realizar a intercalação de íons, moléculas e até mesmo polímeros entre as camadas do grafite. A intercalação do grafite possibilita a difusão de espécies ativas e a formação de compósitos com propriedades melhoradas para diferentes aplicações. Como exemplo(KUMAR, et al., 2019), foi comprovado que o grafite intercalado com metais alcalinos é capaz de armazenar consideráveis quantidades de hidrogênio molecular.

No que diz respeito à condutividade elétrica e às propriedades térmicas, o grafite exibe um comportamento anisotrópico significativo. Devido às forças fracas de van der Waals entre as camadas de grafeno, a condutividade elétrica é ruim na direção *c*. Por outro lado, o material apresenta alta condutividade ao longo das camadas de grafeno devido ao seu caráter metálico(PRITHU MUKHOPADHYAY; RAKESH K. GUPTA, 2012)

Tabela 2 - Propriedades físicas do grafite.(MUKHOPADHYAY, et al., 2012).

Propriedades Física do Grafite	
Forma Cristalina	hexagonal
Parâmetros de Rede	a_0=0,246 nm, c_0=0,671 nm
Cor	Preta
Densidade a 300K, a 1atm	2,26 g/cm^3
Volume Atômico	5,315 cm^3/mol
Ponto de Sublimação a 1atm (estimado)	4000K
Ponto Triplo (estimado)	4200K
Calor de Fusão	4560K
Entalpia de vaporização	716,9 kj/mol
Eletronegatividade de Pauling	2,5

As propriedades físicas do grafite estão resumidas na Tabela 2.Deve-se enfatizar, obter medições precisas das propriedades de materiais muito acima de 2700°C é uma tarefa difícil. No caso do grafite, muitas dessas medições são baseadas em experimentos de arco de carbono que são difíceis de executar e interpretar. O valor teórico da densidade do grafite é de 2,26g/cm^3, mas a maioria dos materiais grafíticos apresentará densidade mais baixa devido a presença de imperfeições estruturais, como por exemplo, porosidade e deslocamentos. Com exceção do nitreto de boro, os materiais de grafite apresentam menor densidade do que todos os outros materiais refratários, exceto os aerogéis de óxidos (Tabela 3). Isto é uma característica vantajosa, especialmente em aplicações aeroespaciais.

Tabela 3 - Elementos condutores refratários.(PIERSON, 1994).

Densidade de alguns materiais refratários (g/cm^3)	
Grafite	2,26
Molibdênio	10,22
Rutênio	21,04
Tântalo	16,6
Tungstênio	19,3

As propriedades físicas não são afetadas pelo tamanho ou orientação dos cristais de grafite (com exceção da densidade). Estes parâmetros físicos do grafite podem ser considerados válido para todas as formas de grafite. Isso, porém, não acontece com as propriedades térmicas que podem variar consideravelmente dependendo do tamanho e orientação dos cristais e outros fatores relacionados as condições de processamento (Tabela 4).(PIERSON, 1994).

Tabela 4 - Propriedades térmicas do grafite(PIERSON, 1994).

Propriedades Térmicas do Grafite	
Poder calorífico: ΔHCo@25°C a pressão constante para formar gás CO_2, (kj/mol)	393,13
Entropia molar padrão S°at 25°C (j/mol·K)	5,697 - 5,743
Entropia ΔS_{298} (J/mol·K)	152,3
Entalpia ΔH 298, (KJ/ mol)	716,88
Calor específico @ 25°C, (W/m·K)	0,690 - 0,719
Condutividade térmica @ 25°C, (W/m·K)	direção *ab*: 398 direção *c* : 2,2

Eletronicamente, o grafeno monocamada e de poucas camadas são materiais distintos. Foi comprovado que depois da terceira camada, as propriedades do grafeno de múltiplas camadas são parecidas com as do grafite em forma de *bulk*e a partir da décima camada o grafeno exibirá as propriedades elétricas do grafite(ZHU et al., 2010).

Em metais, os elétrons podem mover-se livremente formando o fluxo de elétrons, e consequentemente a corrente elétrica, o que os faz bons condutores de eletricidade. No caso de materiais isolantes (ou dielétricos), os elétrons estão fortemente ligados ao núcleo e não são livres para mover. Eletricamente, o grafite pode ser considerado um semimetal. A resistividade elétrica de grafite paralela aos planos basais (direções *a* e *b*) é baixa e o material é um bom condutor de eletricidade. Na direção *c* do cristal, o espaçamento entre planos é comparativamente grande, e não há mecanismo comparável para os elétrons se moverem de um plano a outro, em outras palavras, na direção normal ao plano basal. Como resultado, o a resistividade elétrica nessa direção é alta e o material é considerado um isolador elétrico. Tabela 5 lista alguns valores de resistividade encontrados na literatura.

Tabela 5 - Lista de valores de resistividade de grafite encontrados na literatura.(GLENN ELERT, 2020)(Disponível em: <https://physics.info> acesso em: 30 jan 2020].

Fonte	**Resistividade** (Ω.m)	
(LEONARD BOND, 2020).	Grafite $7{,}837 \times 10^{-6}$	
(GREGG E. CHILDS; LEWIS J. ERICKS AND ROBERT L. POWELL, 1973)	Perpendicular ao eixo c: $9{,}8 \times 10^{-6}$ Paralelo ao eixo c: $4{,}1 \times 10^{-5}$ Natural: $1{,}2 \times 10^{-6}$	
(“Isotropic Graphite G/HK Series”, 2020)	Grade padrão	Resistividade
	G140	$9{,}0 \times 10^{-6}$
	G145	$8{,}5 \times 10^{-6}$
	G146	$8{,}5 \times 10^{-6}$

Grafeno

O grafeno, a monocamada de grafite composta por átomos de carbono com ligações sp^2 e espessura de um átomo, foi isolado e caracterizado pela primeira vez em 2003 na Universidade de Manchester, Reino Unido, por Andre Geim e Konstantin Novoselov. O resultado foi publicado na revista *Science*, em 2004, e despertou o interesse de vários grupos de pesquisa e aumentou o número de trabalhos e publicações nesse tema nos anos que se seguiram. O estudo intensificado do grafeno foi coroado, em 2010,com o prêmio Nobel da Física, concedido aos que conseguiram isolar pela primeira vez uma monocamada de grafeno; o A. Geim e o K. Novoselov foram premiados "*pelos seus trabalhos revolucionários sobre o material bidimensional, grafeno*" (NOVOSELOV, 2004).

O grafeno pode ainda ser considerado como a unidade básica de outras formas alotrópicas do carbono, além do grafite. Essa estrutura única fornece ao grafeno propriedades superiores, tais como: alta condutividade elétrica e térmica, resistência mecânica, flexibilidade e área superficial específica.

A Figura4 apresenta um desenho esquemático das estruturas formadas a partir do grafeno como matriz: fullereno, que pode ser definido como *quantum dot* (0D) de carbono, nanotubo de carbono, estrutura unidimensional (1D) e grafeno/grafite com estruturas bi (2D) e tridimensional (3D).

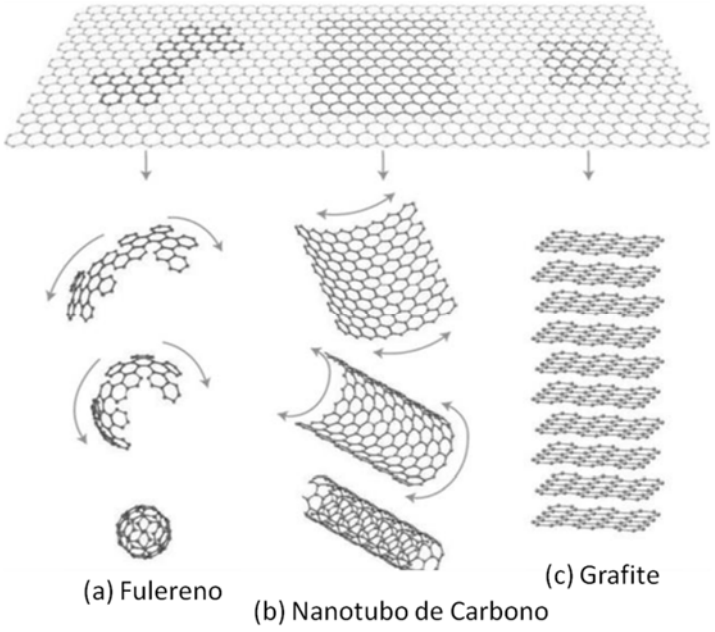


Figura 4 - Representação esquemática de nanoestruturas de carbono formadas a partir do grafeno.(NOVOSELOV, 2004).

A superfície altamente cristalina do grafeno é quimicamente inerte. O grafeno puro normalmente interage com outras moléculas via adsorção física (interações π-π). Para que a superfície do grafeno seja mais reativa são introduzidos defeitos ou grupos funcionais de superfície.

A condutividade elétrica do grafeno é da ordem de $2x10^4$ S/cm e a mobilidade eletrônica é de até $2x10^5$ $cm^2/V.s$. Uma vez que a estrutura eletrônica de uma monocamada de grafeno sobrepõe dois pontos cônicos na zona de Brillouin, como esquematizado na Figura 5, os portadores de carga podem ser entendidos como elétrons "sem massa" ou férmions de Dirac. Elétrons em um sólido são restritos a certas bandas de energia. Em um isolante ou semicondutor, um elétron ligado a um átomo pode se libertar somente se ele recebe energia suficiente para pular o *"gap"*, mas no grafeno a diferença é infinitesimal. Esta é a principal razão pela qual os elétrons do grafeno podem mover-se muito rapidamente(ZHU et al., 2010).Deste modo os elétrons em uma única camada de grafeno se comportam como partículas sem massa, deslocando-se a uma velocidade de aproximadamente 10^6m/s.

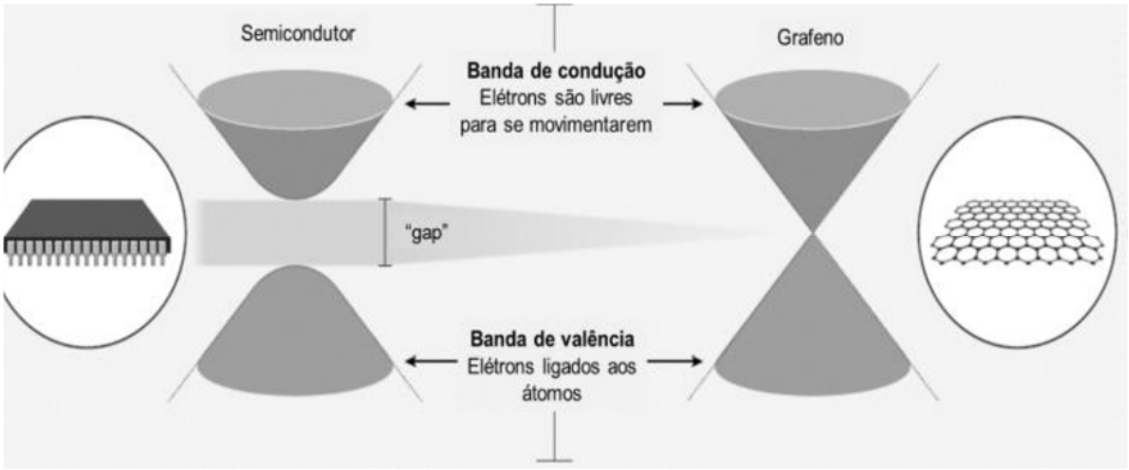


Figura 5 - Desenho esquemático comparando o *band gap* de um semicondutor e do grafeno(SEGUNDO.VIEIRA J. E. D; VILAR E. O., 2016).

Grafeno, tem um módulo de Young extremamente elevado, de 1 TPa, e a maior resistência intrínseca de ~130 GPa.

A condutividade térmica do grafeno em temperatura ambiente pode atingir 5000 W/m.K o que sugere uso em uma variedade de aplicações, como aquecedores flexíveis e ultraleves, roupas aquecidas de mergulho, etc. A sua área superficial é

elevada, da ordem de 2600 m^2/g, muito maior do que as áreas superficiais do grafite (10 m^2/g) e dos nanotubos de carbono (1300 m^2/g).(BALANDIN et al., 2008).

De ponto de vista óptico, o grafeno apresenta uma transparência alta. Por exemplo, uma única camada de grafeno absorve apenas 2,3% da luz, de modo que 97,7% da luz passa por uma única camada. No entanto, quanto mais camadas de grafeno forem empilhadas umas sobre as outras, maior será a absorção de luz e menor será a transparência óptica. Mas a relação é linear, com cada camada absorvendo 2,3% da luz; assim, uma amostra de grafeno composta por 5 camadas teria uma absorção de 11,5% e uma transparência óptica de cerca de 88-88,5% (quando também é considerada a fração de luz refletida). (SEGUNDOVIEIRA J. E. D; VILAR E. O, 2016).

2.1.1.4. Métodos de fabricação de grafeno

Existem duas rotas mais utilizadas atualmente para a obtenção de grafeno: crescimento a partir de precursores gasosos e esfoliação a partir de grafite natural.

A partir da sua descoberta em 2004(NOVOSELOV, 2004)diversos métodos para a produção de grafeno têm sido propostos e são continuamente aperfeiçoados em função da qualidade do produto desejado e da sua aplicação(SEGUNDO.VIEIRA J. E. D; VILAR E. O., 2016). A tabela 6 exemplifica alguns métodos de fabricação, tais como esfoliação mecânica, métodos químicos e deposição química em fase vapor (CVD).

Tabela 6 - Comparação de diferentes métodos de obtenção de grafeno, suas vantagens e sugestões de uso em cada método(SEGUNDO.VIEIRA J. E. D; VILAR E. O., 2016).

Métodos de preparação	Materiais de Início	Técnicas de operação	Vantagens	Desvantagens	Sugestões
Esfoliação mecânica	HOPG (*Highly oriented pyrolytic graphite*)	Scotch - tape	Método simples, elevada qualidade estrutural e eletrônica	Delicado e muito demorado com baixo rendimento	Usado na pesquisa fundamental
Crescimento epitaxial sobre SiC	4H /6H SiCwafer	Dessorção térmica de Si do substrato de SiCtemperatura (>1000°C) e UHV (*ultra high vacuum*)	Pode ser produzido em larga escala com qualidade elevada	Temperatura e custo elevado, não uniformidade e baixo rendimento	Pesquisa básica e eletrônica a base de grafeno
Crescimento epitaxial (CVD)	Hidrocarbonetos (CH_4)	Deposição química em fase vapor com alta temperatura	Pode ser produzido em larga escala com qualidade elevada	Temperatura e custo elevado, processo complicado e baixo rendimento	Pesquisa básica e eletrônica a base de grafeno
Redução química do óxido de grafite	Grafite	Esfoliação e oxidação do grafite, redução do óxido de grafite esfoliado	Alto rendimento, baixo custo	Defeitos estruturais, estrutura eletrônica do grafeno com defeitos	Compósitos eletrônicos e dispositivos possível fabricação
Esfoliação em fase líquida	Grafite	Dispersão e esfoliação de grafite em solventes orgânicos	Direto, simples, produção em larga escala e de baixo custo, prático	Demorado, impurezas	Dispositivos eletrônicos, eletrodos transparentes e compósitos condutores

O método por crescimento epitaxial é considerado ótimo para a síntese de grafeno para fins tecnológicos, pois o grafeno assim produzido tem alta cristalinidade, baixo teor de defeitos e possui elevada mobilidade de portadores de cargas. No crescimento epitaxial, o grafeno é produzido na terminação de Si de um monocristal de H-SiC por dessorção térmica de Si, que produz uma folha de grafeno com espessura de 2 a 3 camadas. A preparação da superfície é feita por oxidação ou ataque de H_2, com as amostras sendo aquecidas por bombardeamento de elétrons em ultra alto vácuo (1×10^{-10} Torr), comas temperaturas variando entre 1250°C e 1450°C por um tempo de 1-20 minutos. Perante essas condições as camadas finas de grafite são formadas e a espessura da camada será determinada pela temperatura. Os filmes resultantes são

eletricamente contínuos. Medidas de magneto-condutância revelam claramente propriedades anisotrópicas e alta mobilidade. Estes resultados são evidências de que o sistema grafite/SiC poderia fornecer uma plataforma para novos dispositivos de portadores de carga balísticos perfeitamente integrados baseados em grafeno epitaxial nano-modelado(BERGER et al., 2004)

A deposição química em fase vapor (*Chemical Vapor Deposition* - CVD) é uma técnica que permite a deposição de filmes finos de vários materiais em diferentes substratos, a partir de uma fase gasosa, como resultado de várias reações químicas. É a técnica mais utilizada para crescer os mais diversos materiais cerâmicos, metálicos ou semicondutores. O crescimento de grafeno por CVD é dividido em duas etapas: pirólise dos precursores e formação do grafite sobre o substrato por dissolução e precipitação (Figura 6). Uma superfície metálica ou um substrato de silício oxidado (~300nm de SiO_2) com recobrimento metálico é aquecido em um forno com sistema de fornecimento de gás precursor. Em temperaturas relativamente altas, o carbono se dissolverá no metal, formando uma solução sólida. Sabe-se que a solubilidade do carbono no metal é diretamente proporcional a temperatura, logo, o resfriamento do suporte metálico causa precipitação de carbono na superfície formando camadas de grafeno. Consequentemente, resfria-se o suporte metálico lentamente até 800°C, para que assim a solubilidade do carbono diminua, direcionando-o assim, para a superfície. Posteriormente, o sistema é submetido a um resfriamento rápido até a temperatura ambiente para promover o descolamento do grafeno do suporte metálico (REINA ALFONSO et al., 2009). Esse processo de crescimento é reprodutível em larga escala, permite a fabricação de estruturas com poucos defeitos e apresenta boa flexibilidade; contudo, possui a desvantagem de ser um método ainda caro.

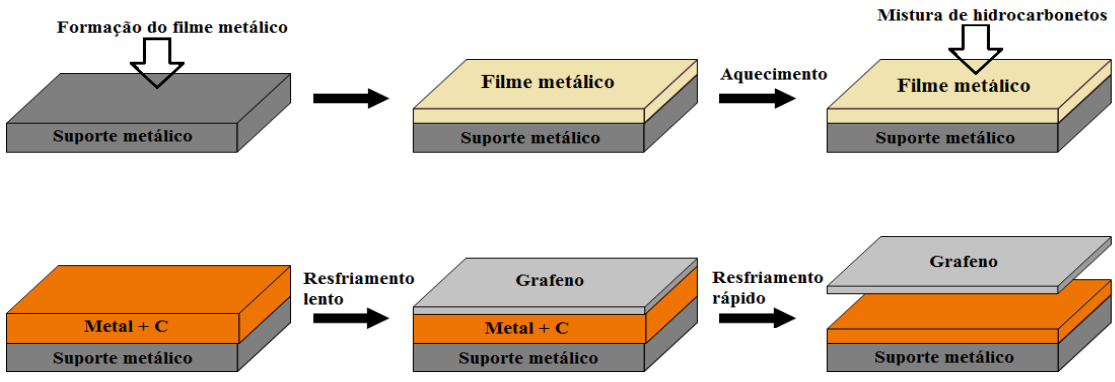


Figura 6- Esquema das etapas envolvidas no crescimento do grafeno por CVD(SILVA, 2014).

O método de esfoliação mecânica é a "descamação" de grafeno monocamada do floco de grafite com o auxílio de uma fita adesiva.

O primeiro passo é usar a fita em uma série de repetições de movimento de “colagem e descolagem" (Figuras 7(a) - (d)). Depois de subsequentes etapas de esfoliação, o grafeno é transferido para um substrato de silício polido e oxidado (Figuras 7(e) e (f)). O procedimento de esfoliação é repetido até que é transferido para o substrato de silício oxidado apenas uma camada(Novoselov, et al., 2004:)O método de clivagem micromecânica é de baixo custo, porém não é reprodutivo em larga escala, sendo mais utilizado em pesquisa fundamental para estudo de propriedades do grafeno.(YI; SHEN, 2015).

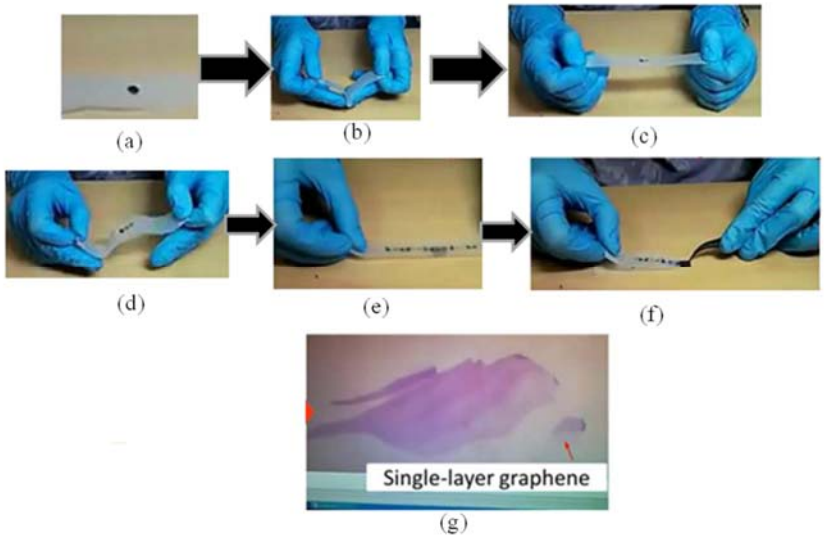


Figura 7 - Fases da produção do grafeno por esfoliação mecânica do grafite: a) floco de grafite sobre a fita adesiva; b) primeira transferência do grafite para a fita adesiva- esfoliação; (c) (d) repetindo o procedimento de esfoliação; f) silício sendo posicionado sobre fita adesiva contendo grafite; (g) imagem obtida através de um microscópio óptico. (Adaptado de YI; SHEN, 2015).

A colagem anódica é outro método de esfoliação mecânica (Segundo et al. 2016). O grafite é colado em um substrato de vidro e em seguida fragmentado para deixar poucas camadas de grafeno sobre o substrato, que são identificadas opticamente. Logo em seguida é aquecido a 200°C e, após estabilização da temperatura, é aplicada uma diferença de potencial, fazendo uma fixação do grafeno em várias regiões do vidro que será removido posteriormente com fita adesiva.

2.1.2.2. Esfoliação do grafite em fase líquida.

A esfoliação do grafite em fase líquida utilizando ultrassom funciona da seguinte maneira: as ondas sonoras se propagam no líquido e criam microbolhas a partir das impurezas existentes, como gases dissolvidos (O_2, N_2 ou Ar) (COLEMAN et al 2009). Essas microbolhas ganham energia e sofrem um rápido crescimento até que implodem através de uma série de estágios coletivamente denominados cavitação. O colapso de bolhas de cavitação ocorre rapidamente, criando "*hot spots*" (pontos superaquecidos). Altas temperaturas locais (10.000 K) e pressões (até 10.000 atm) são geradas, o que alimenta a hemólise (Hemólise - quebra da ligação covalente, na qual ocorre a separação do mesmo par de elétrons; esta separação forma os radicais livres), formando radicais altamente reativos.

Um sistema de esfoliação por ultrassom é composto por três componentes principais: gerador, conversor e sonda. O gerador eletrônico transforma a energia da linha AC em energia elétrica de alta frequência. O gerador fornece pulsos de energia de alta tensão que aciona um conversor piezo elétrico, conversor que transforma energia elétrica em vibração mecânica a uma frequênciatípica de 20 kHz. O tempo de processamento e a amplitude (intensidade) são ajustáveis eo sistema pode funcionar por pulsação para reduzir o efeito do calor gerado pelo processo de esfoliação mecânica. Existem dois tipos básicos de sistemas de sonicação: i) sonicação indireta- banho de ultrassom ii) sonicação direta - sonda em contato direto com a solução:

i) **Sonicação indireta** - Essa técnica é baseada no uso de um banho de alta intensidade, no qual energia do ultrassom é transmitida, através da água, para o recipiente onde a amostra está contida (Figura 8a). A sonicação indireta é mais eficaz para amostras pequenas.

ii) **Sonicação direta** - uma sonda é introduzida no recipiente que contem a amostra, com a energia sendo transmitida diretamente da sonda para a amostra o que implica em um processamento mais rápido de amostras (Figura 8b).

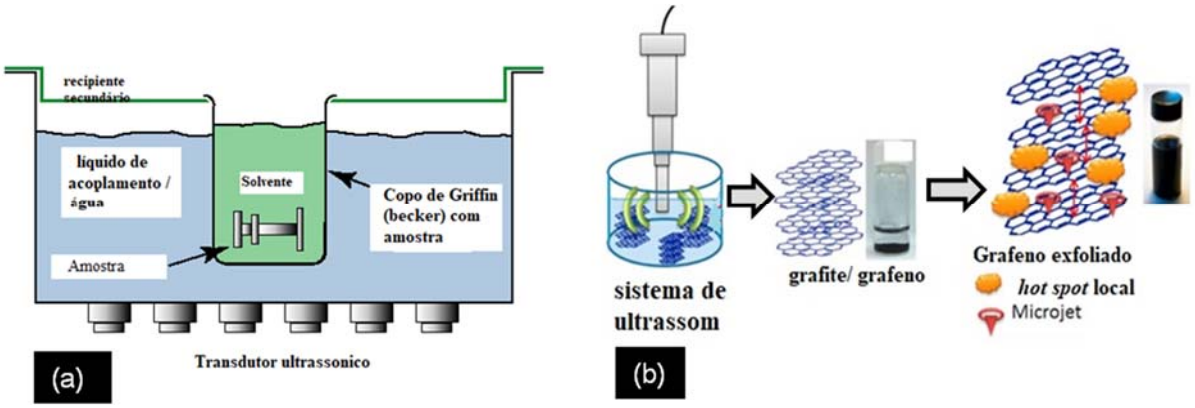


Figura 8 - a) Banho de ultrassom tradicional ("Ultrasonic Cleaning: Fundamental Theory and Application", 2020)b) Sistema de ultrassom por sonda. Adaptado de (NAVIK et al., 2018).

Para um sistema heterogêneo contendo materiais sólidos, como o grafeno, o mecanismo de esfoliação funciona da seguinte forma(COLEMAN, 2009): as bolhas de cavitação são criadas após a irradiação por ultrassom, porém, a descarga que ocorre perto da superfície sólida do grafeno gera bolhas não esféricas que resultam em jatos líquidos de alta velocidade que penetram na superfície do grafeno causando um maior espaçamento entre as camadas. É um método que dispersa o grafite em soluções contendo surfactantes com o auxílio de ultrassom. Isso possibilita um processo de esfoliação em maior escala de grafeno de múltiplas camadas (com menos de cinco camadas) e em menores quantidades a possibilidade da produção de grafeno monocamada. Os flocos esfoliados são estabilizados e a aglomeração é evitada por repulsão eletrostática com a ajuda de surfactante, levando a obtenção de suspensões razoavelmente estáveis. O sucesso da clivagem por ultrassom depende da escolha apropriada de solventes e de agentes tenso ativos, bem como a frequência sônica, amplitude e tempo.

2.2. Métodos de deposição de materiais grafíticos em forma de filmes

Várias técnicas[i] têm sido utilizadas para deposição de grafeno e nanografite em forma de filmes *freestanding*.

No caso de deposições a partir de meio líquido, suspensões de grafeno são geralmente utilizadas como precursor. As técnicas mais utilizadas para fabricação de amostras de materiais grafíticos em meio líquido são: (i) filtração a vácuo, (ii)

Langmuir-Blodgett (LB), (iii) *dip coating*, (iv) *spin coating*, (v) *drop casting* (vi) *spray coating*. Figura 9.

Esses métodos, com a exceção da filtração à vácuo, necessitam no uso de um substrato sobre o qual é transferido o material em suspensão com ajuda de rotação, mergulho, gotejamento, spray ou transferência. A uniformidade, cobertura e espessura do filme assim depositado dependerão do método e parâmetros utilizados durante a deposição. Em alguns casos, para aumentar a adesão das partículas no substrato é feito um tratamento na superfície do substrato, como por exemplo imersão do substrato em solução ácida.(EDA; CHHOWALLA, 2010)

Figura 9- Desenho esquemático dos métodos mais usados de deposição de filmes a partir de precursor líquido (RIO; BOULOGNE, 2017).

No caso da técnica de Langmuir-Blodgett, a camada fina é formada na interface meio/ar e o filme fino é transferido da superfície líquida para um substrato sólido. O equipamento necessário para obtenção dos filmes de LB (Figura 10) consiste basicamente de um recipiente que contém o líquido (ou subfase), que normalmente é água, sobre o qual as moléculas são espalhadas, uma barreira móvel para compressão e orientação das moléculas e um suporte motorizado que auxilia no mergulho ou retirada do substrato e a transferência do material sobre o mesmo.(CHEUNG et al., 2006).

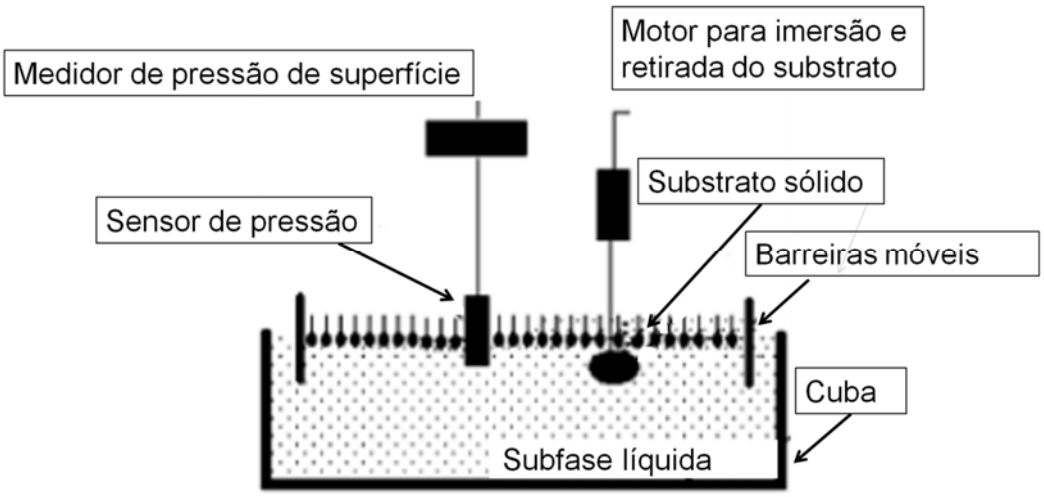


Figura 10 - Representação esquemática da técnica de deposição Langmuir Blodgett (FERREIRA, et al 2005).

A filtração a vácuo é um método de separação muito utilizado tanto na indústria quanto no dia a dia da população. Refere-se ao método de separação de misturas heterogêneas que tem por objetivo separar o componente sólido não dissolvido em um determinado solvente. A filtração à vácuo pode ser efetuada utilizando a pressão reduzida de ar no recipiente abaixo do filtro, tornando esse método muito mais rápido do que uma filtração comum. A filtração a vácuo pode ser efetuada utilizando os seguintes equipamentos (Figura 11):

Kitassato: é utilizado no laboratório para efetuar filtrações a pressão reduzida. Na filtração a pressão reduzida, a tubuladura lateral do kitassato utiliza-se para a ligação a uma bomba de vácuo através de um tubo de borracha. O kitassato apresenta paredes de vidro mais espessas que o vulgar matraz para oferecer maior resistência nos processos de filtração por pressão reduzida. (PINTO, 2014).

Funil de büchner: é um funil feito de porcelana que apresenta vários orifícios, como se fosse uma peneira.

Bomba de vácuo: trata-se de um equipamento elétrico utilizado para abaixar pressão de ar num determinado espaço.(RIBEIRO, 2014).

Papel de filtro: um tipo de papel poroso que permite passagem do solvente separando o do material suspenso. Os papéis de filtro distinguem-se uns dos outros pela dimensão dos seus poros. No entanto, é necessário ponderar a relação entre a eficiência da filtração e o tempo em que ela decorrerá.

A dimensão dos poros de qualquer papel de filtro situa-se geralmente na ordem da milésima parte do milímetro – o micrômetro (μm), 10^{-6} m. O papel de filtro a ser

utilizado será de acordo com as dimensões das partículas dos precipitados terá que filtrar. O papel é colocado dentro do funil de Büchner.

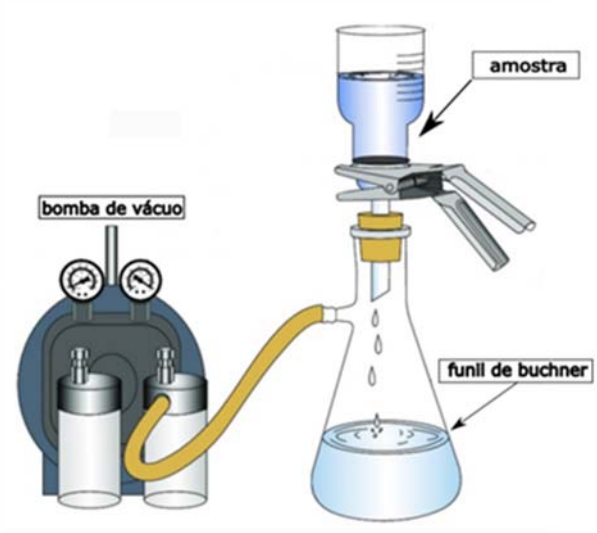


Figura 11 - Desenho esquemático dos principais componentes de um sistema de filtração a vácuo Disponível em: https://brasilescola.uol.com.br/quimica/filtracao-vacuo.htm. Acesso em: 22 de jan de 2020.

A filtração a vácuo tem sido frequentemente usada para a fabricação de filmes *freestanding* de materiais carbônicos, como nanotubos de carbono, grafeno, óxido de grafeno (*graphene oxide* - GO), grafite simples ou mistura de dois ou mais destes materiais, como apresentado nas Figuras 12 e 13(KHAN et al., 2016).

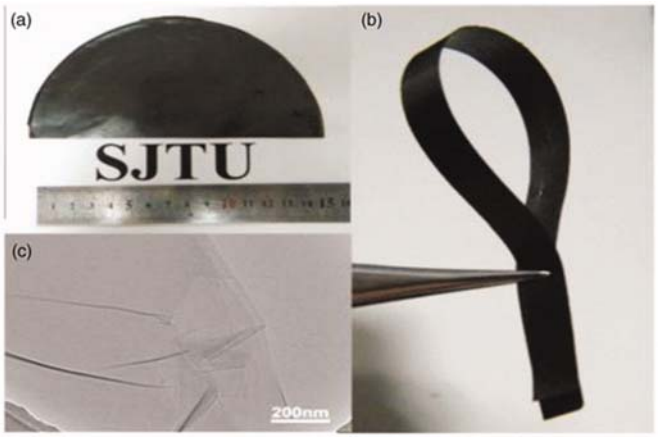


Figura 12 - (a) e (b) Fotografias de filmes *freestanding* de óxido de grafeno (GO); (c) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de uma folha de GO (KHAN et al 2016).

Para obter filmes de grafeno, por filtração à vácuo, as suspensões são filtradas através de membranas de éster de celulose (MCE) com poros do tamanho de

centenas de nanômetros. A suspensão possui concentrações relativamente baixas de grafeno. A suspensão passa pelo filtro com o auxílio de uma bomba de vácuo e as folhas de grafeno ficam alojadas na membrana, levando à deposição de um filme na membrana(KIM et al., 2006).

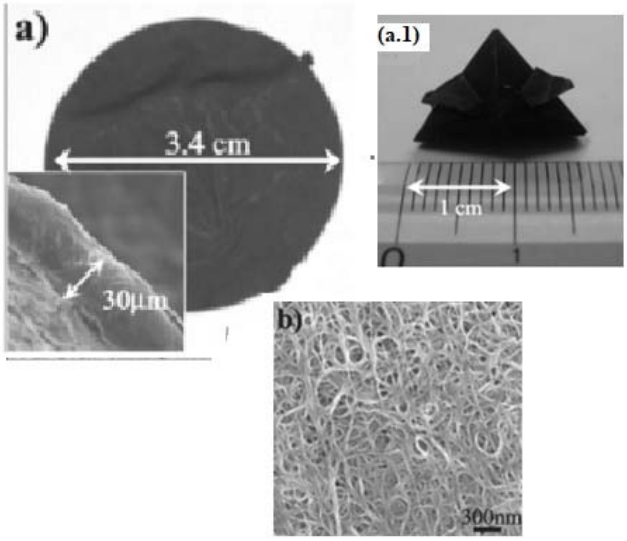


Figura 13 a) Imagens óticas e de MEV superfície de filme de nanotubos de carbono com a espessura de 30μm; a.1)fotografia de origami de filme de nanotubos de carbono flexível e mecanicamente forte; b) Imagem de MET de baixa resolução indicando a morfologia da amostra(KIM et al., 2006).

Em trabalhos reportados na literatura durante os últimos anos, diferentes materiais grafíticos foram utilizados para fabricação de filmes flexíveis altamente condutores. Em termos de resistividade de filmes, os melhores resultados estão na faixa de 0,9 a 8,0x10^{-4}Ω.cm, variando em uma ordem de grandeza (Paliotta et al, 2015, Teng et al, 2017, Jiang et al. 2017, Fan et al, 2019, Yang et al, 2019). Na maioria dos trabalhos, a técnica de filtração a vácuo foi utilizada para preparar os filmes, seguida pela secagem e prensagem, para obter filmes compactos. Suspenções de grafite expandido preparadas por sonicação na fase líquida, foram utilizadas para fabricação de filmes com espessura ~20μm, visando aplicações em blindagem eletromagnética (Paliotta et al, 2015). O melhor resultado neste trabalho, com condutividade do filme de 1440 S/cm (resistividade de 6,9x10^{-4}Ω.cm), foi obtido aplicando pressão de 5 Mpa e temperatura 250ºC, durante 14 horas. Em outro trabalho feito também com grafite expandido misturado com fibras de nanocelulose para a mesmo tipo de aplicação (Yang et al, 2019), a prensagem foi realizada em duas etapas: (i) 150 MPa, temperatura ambiente, 10 minutos, (ii) 20 Mpa, 75ºC, 10 minutos. A melhor condutividade de filmes com espessura ~50μmfoi de 1230 S/cm

(resistividade de 8,1x10^{-4}Ω.cm). Em outro trabalho, foi utilizada a técnica de esfoliação de grafite natural por moedor de bolas feitas de oxido de zircônio, que é um material extremamente rígido (Teng et al, 2017). Após a moagem, a suspensão do grafite esfoliada foi depositada pelo método de filtração a vácuo formado filmes com espessura de ~70 μm. Posteriormente, os filmes foram tratados termicamente, com temperatura 2850ºC por 2 horas, e finalmente, prensadas com pressão de 30 Mpa, resultando em filmes com espessura final de 30 μm e condutividade de 2230 S/cm e resistividade de 4,5x10^{-4}Ω.cm. A aplicação proposta para estes filmes é em aquecedores de alta potência. O melhor resultado reportado na literatura foi obtido com filmes de óxido de grafeno reduzido, aplicando temperaturas e pressões extremamente altas (Fan et al, 2019). Primeiramente, suspensões de grafite oxidado foram depositadas e secadas a temperatura ambiente durante 24 horas. Os filmes assim obtidos foram tratados termicamente em duas etapas: (i) 1300ºC por 2 horas, (ii) 2800ºC por 1 hora e, finalmente, prensadas em rolo com pressão 300 MPa. Os filmes com espessura de ~30 μm mostraram melhores resultados: condutividade de 11300 S/cm e resistividade de 0,88x10^{-4}Ω.cm.

2.3. Técnicas de caracterização

2.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia óptica continua a ser a principal técnica de microscopia para a avaliação estrutural e morfológica de amostras por ser de fácil acesso, exigir pouca preparação de amostra e ser de baixo custo. O microscópio óptico convencional usa luz visível (comprimento de onda de 400 a 700nm) e, portanto, a sua resolução é limitada, não sendo possível resolver imagens de objetos menores que metade do comprimento de onda da luz. (RAZA, 2012).

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é amplamente utilizada na caracterização de sólidos para estudar a estrutura, morfologia e tamanho de cristalitos, para examinar defeitos e determinar a distribuição de elementos.

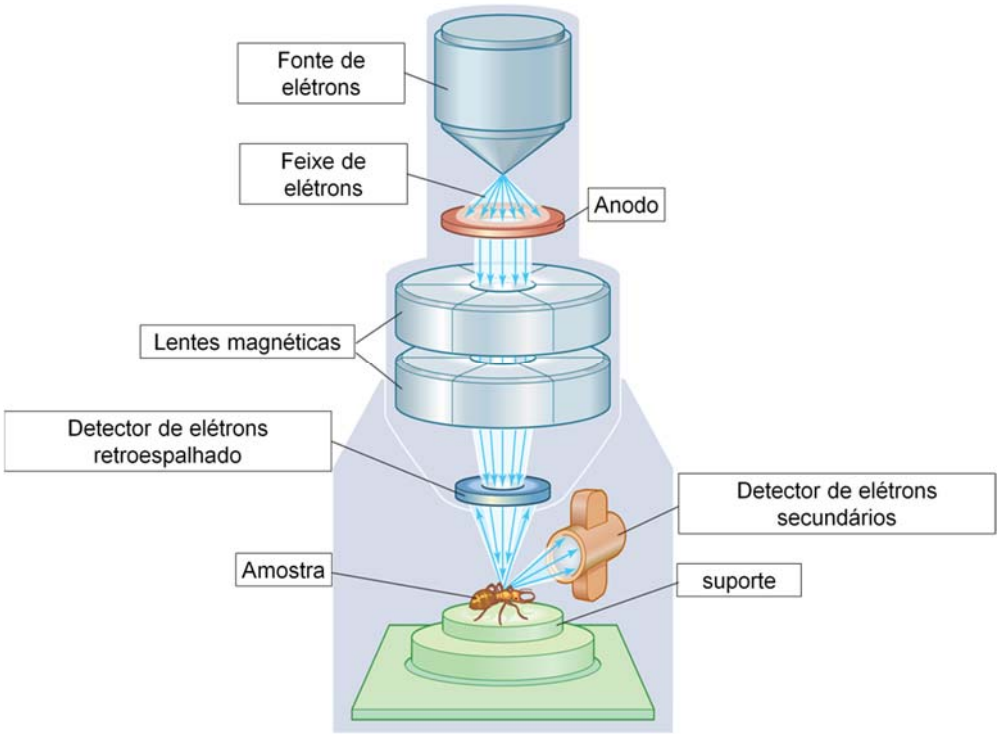


Figura 14 - Desenho esquemático da configuração de um microscópio eletrônico de varredura (BRADBURY SAVILE; JOY C. DAVID; FORD J. BRIAN, 2012).

O princípio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste emutilizar um feixe focalizado de elétrons para explorar a superfície da amostra,ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Um desenho esquemático de um microscópio eletrônico de varredura é apresentado na Figura 14.Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação. A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entreo filamento e o ânodo. Ele é, em seguida, focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas com um spot menor que poucos nanômetros. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons que podem ser coletadas por detectores adequados e convertidas em um sinal de vídeo(DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

2.3.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Em MET, uma amostra fina (com espessura no máximo de 200nm) é utilizada e submetida a um feixe de elétrons com alta energia e alta intensidade; aqueles que atravessam a amostra e sofrem algum tipo de espalhamento são detectados sobre uma tela fosforescente, formando um sistema bidimensional de projeção da amostra. Os elétrons podem ser elasticamente ou inelasticamente espalhados. Dependendo do instrumento a resolução pode ser de 0,5 nm ou ainda melhor(DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

2.3.3. Microscopia de Força Atômica (AFM)

A Microscopia de Força Atômica, AFM – do inglês *Atomic Force Microscopy*, é uma técnica que permite observar a topografia em escala nanométrica.

A Figura 15 mostra o esquema de funcionamento do AFM.O AFM é composto por uma sonda, de pequenas dimensões (diâmetro de curvatura d<10 nm), colocada na ponta de um braço em balanço (*cantilever*) sobre o qual incide um feixe delasere a partir da deflexão do *cantilever* na varredura da superfície é determinada a informação topográfica. O microscópio pode operar em modo contato, onde uma força constante é aplicada sobre cantilever, e em modo contato intermitente, onde o *cantilever* oscila a uma frequência perto da sua frequência de ressonância. O modo não contato opera devido a forças interatômicas existentes entre a ponta e a superfície. A imagem de topografia permite, após tratamento de software adequado, obter uma visão global acerca da rugosidade do filme.(COSTA CARLOS A. R., 2002)

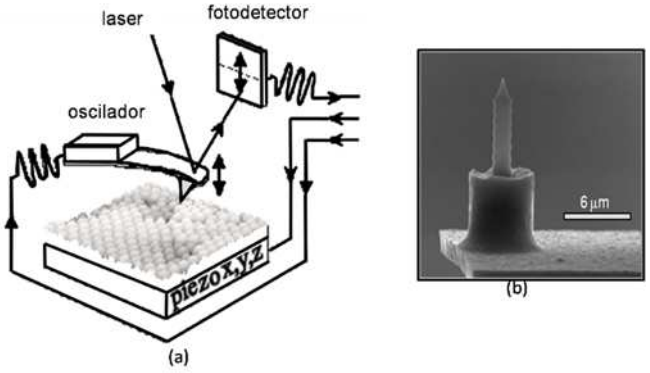


Figura 15 - a)Esquema de operação do microscópio de força atômica com contato intermitente, mostrando duas senóides: uma representa a oscilação do piezo solidário com a sonda, outra representa o sinal do fotodetector(COSTA CARLOS A. R., 2002).b) Sonda (*cantilever*) para medida semi-contato. NT-MDT Spectrum Instrument Disponivel em: <https://www.ntmdt-tips.com/products> acesso em: 02 jan 2020).

2.3.4. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X ou XPS, do inglês *X-ray Photoelectron Spectroscopy*, é uma técnica utilizada para quantificar e identificar o tipo de ligações químicas existentes num determinado material.

A Figura 16 mostra o esquema de funcionamento do equipamento XPS. O seu princípio de funcionamento é baseado na irradiação de uma superfície por raios X provocando a emissão de elétrons devido ao efeito fotoelétrico, isto é, quando a energia da radiação incidente é próxima da energia de excitação do átomo, um fotoelétron é irradiado. A partir da energia cinética do fotoelétron é possível calcular a energia de ligação do elétron. Os fotoelétrons são originários de uma profundidade <10 nm e por isso a informação obtida é relativa a camada superficial somente de até 10 nm de profundidade. O XPS foi utilizado para determinar o tipo de ligações e as porcentagens atômicas dos elementos presentes nas superfícies.(IWASHITA, 2016).

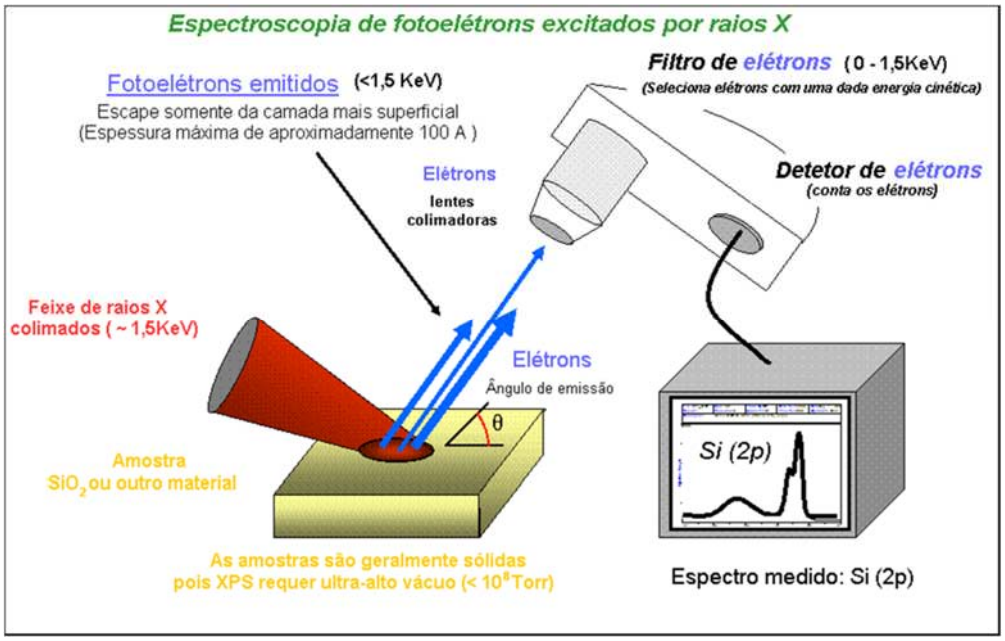


Figura 16 - Diagrama básico de um equipamento para análise por XPS(Disponível em: <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=7333636> Acesso em: 10 jan 2020)

2.3.5. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman tem sido amplamente utilizada para caracterizar sistemas de carbono sp^2 e materiais grafíticos em geral. A resposta espectral do Raman detecta desde a quebra da simetria da rede até mudanças no nível de Fermi. Esses dois aspectos são muito importantes ao passar de materiais 3D em massa para nanomateriais, onde defeitos únicos, bordas e interações com o ambiente tornam-se freqüente importantes. Nesse cenário, o grafeno bidimensional (2D) torna-se um importante sistema de protótipo para estudar esses efeitos.

A Figura 17 mostra o esquema de funcionamento do equipamento Raman. A espectroscopia Raman é baseada na dispersão inelástica de fótons por fônons, devido à mudança de polarização causada pelo modo fônon. É usado para estudar a vibração, rotação e outras modos de baixa frequência em um sistema. Explicando de modo sucinto temos então; quando um fóton colide sobre uma molécula, ele excita a molécula de seu estado fundamental. Quando a molécula relaxa, emite um fóton e retorna a uma nova vibração ou estado rotacional. A diferença de energia entre os estados inicial e final causa mudança no comprimento de onda de fóton. A diferença no comprimento de onda é conhecida como o número da onda de deslocamento.

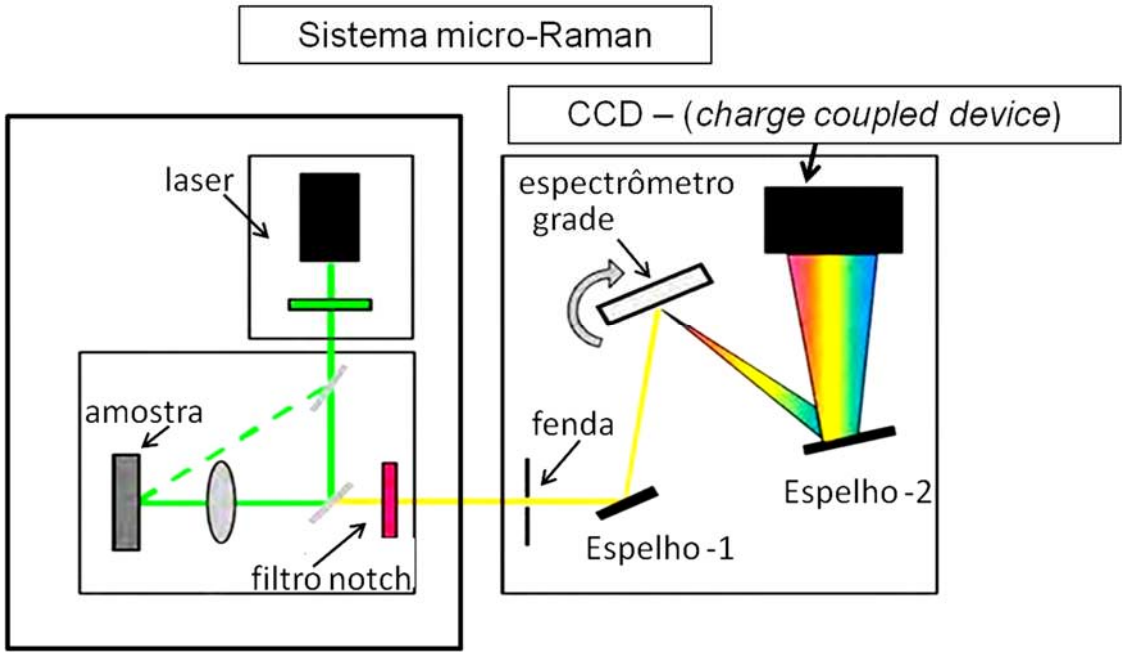


Figura 17 - Esquema de funcionamento do equipamento Espectroscopia Raman (ER).(HINRICHS; VASCONCELLOS, 2014).

O grafite tem vários modos vibracionais que são ativos Raman. Um dos modos mais intensos, com o número de onda Raman de 1580 cm^{-1}, é conhecido como banda *G*. O grafite policristalino mostra um pico adicional em 1360 cm^{-1}, chamado de banda *D*. O último torna-se ativo devido a bordas e imperfeições de cristalitos, por isso a razão das intensidades desses dois picos pode ser usada para estimar o nível de cristalinidade em uma determinada amostra. No entanto, essa abordagem é válida apenas para amostras com pequenos cristalitos com tamanho inferior a 200nm,conforme (CANÇADO et al., 2011).

O equipamento pode possuir várias fontes de excitação monocromática (lasers) intercambiáveis, de comprimento de onda diferente, para que seja possível obter espectros diferentes. Para comprimentos de onda menores, a intensidade no sinal é mais intensa. Por outro lado, utilizando o comprimento de onda maior, em alguns materiais é possível eliminar o sinal de luminescência que pode mascarar o sinal de espalhamento Raman. A radiação é guiada por fibra ótica é focada na área da amostra que deseja analisar. A luz de sinal Raman dispersa é então coletada e guiada novamente pela fibra óptica ao detector multicanal, que utiliza um espectrômetro com o objetivo de separar os diferentes comprimentos de onda e ser detectado simultaneamente pelo detector CCD (*Charge Coupled Device*).

2.4. Caracterização elétrica

A resistência elétrica (*R*) é uma grandeza física que expressa o “espalhamento” sofrido pelos portadores de carga, sujeitos à ação de um campo elétrico, ao atravessarem de um ponto a outro em um determinado “corpo”, sendo dependente das dimensões e do tipo de material do qual este corpo é constituído. A resistividade elétrica é uma grandeza que também está relacionada a um impedimento sofrido pelos portadores de carga, porém, é uma propriedade intrínseca do material, sendo independente das dimensões do corpo estudado.(GIROTTO; SANTOS, 2002).

Representada pela letra ρ, a resistência elétrica específica ou resistividade de um sólido representa uma das propriedades físicas mais fundamentais, cujos valores variam amplamente, de 10^{-8} a $10^{16}\Omega$.cm, e são usados para classificar os materiais em metais, semicondutores e isolantes. Esta medida é extremamente importante e é usada de várias maneiras para caracterização de materiais.

De um ponto de vista fundamental, a precisão medição da resistência está intimamente relacionada a outras unidades metrológicas. Em geral, quando um campo elétrico *E* é aplicado a um material, elecausa uma corrente elétrica. No regime de transporte , a resistividade ρ do material é definida pela razão entre o campo elétrico e a densidade de corrente *J*, então teremos a Equação 1(CORCUERA et al., 2010):

$$\rho = E / J \qquad \text{(Eq. 1)}$$

onde:

ρ- resistividade do material [Ω.cm],

E - o campo elétrico [$V \cdot cm^{-1}$],

J - densidade de corrente em [$A \cdot cm^{-2}$].

Experimentalmente, uma resistência *R* é deduzida da razão entre a tensão aplicada *V* e a corrente *I*, onde *I* = *J* x *A*, e *A* é a área de seção transversal do condutor. A resistividade calculada pode ser precisa somente quando a geometria da configuração é bem conhecida. Como mostra a Figura 18, a resistência *R* é determinada medindo a queda de tensão *V* entre dois eletrodos, com uma corrente

definida *I* na amostra. Contudo, o valor da resistência da amostra geralmente está incorreto, pois inclui intrinsecamente a resistências de contato das sondas, que estão em série com a resistência da amostra. Este problema foi encontrado e resolvido pela primeira vez em 1915 por Frank Wenner, enquanto tentava medir a resistividade do planeta Terra. Ele primeiro propôs uma linha de quatro pontos (4P) com espaçamentos equidistantes entre as sondas (Figura 18) para minimizar contribuições causadas pela fiação e/ou contatos. Na comunidade geofísica é conhecido como método de Wenner(MICCOLI et al., 2015).

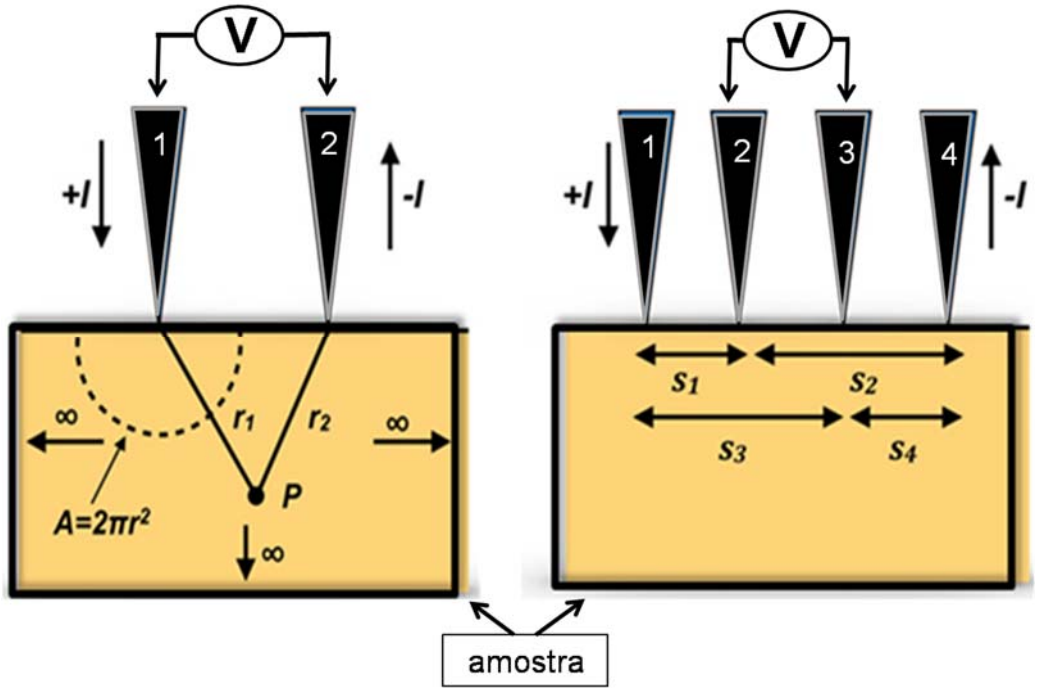


Figura 18 - Esquema de medida de resistividade de duas sonda se de 4 sondas.(MICCOLI et al., 2015).

Em 1954, quase 40 anos depois, Leopoldo Valdes usou a ideia de uma geometria 4P para medir a resistividade ρ de um material semicondutor e em 1975 esse método passou a ser estabelecido em toda a indústria microeletrônica como procedimento de referência para testes e padrões de materiais semicondutores (Figura 19).

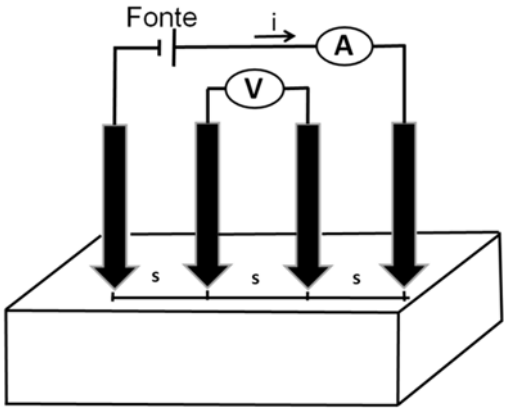


Figura 19 Medida de resistividade pelo método quatro pontas (ou de quatro terminais). A letra “s” representa a distância entre as pontas, que deve ser conhecida(GIROTTO; SANTOS, 2002).

A configuração de quatro pontas funciona da seguinte maneira: duas das sondas servem para transportar a corrente (*I*) e as outras duas para monitorar a tensão (*V*). Embora as duas pontas que transportam a corrente ainda possuam resistências elétricas associadas com a propagação da corrente e com os contatos, o mesmo não ocorre nas outras duas pontas, pois nestas, a tensão é medida com um potenciômetro (o qual não extrai corrente) ou com um voltímetro de alta impedância (que extrai muito pouca corrente).Esquema na Figura 19mostra os quatro terminais onde duas das sondas eqüidistantes externas estão conectadas à fonte de corrente e as duas sondas internas à fonte de tensão. Para a utilização do método quatro pontas, faz-se necessário a utilização de fatores de correção que estão relacionados ao formato e arranjo das amostras.(MICCOLI et al., 2015).

O método quatro pontas é utilizado para a determinação da resistividade elétrica de condutores metálicos e semicondutores, nas suas mais diversas formas (amostras cilíndricas, circulares, quadradas, etc.) ou arranjos substrato/amostra (e.g. filmes finos depositados sobre substrato condutor ou sobre substrato isolante). O método de quatro pontas é útil para medidas de rotina pois é uma medida rápida e de precisão. É também um método recomendado pela norma padrão ASTM (F43-99) para a medida de resistividade em materiais semicondutores. Neste método, as sondas que monitoram a corrente e a tensão são contatos pontuais, usualmente montados em um suporte especial com as pontas da sonda dispostas em linha, a uma distância equivalente umas das outras (existe também a disposição quadrada).

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Para a caracterização microestruturas das fitas individuais e filmes foi utilizado o equipamento de microscopia eletrônica de varredura Nova 200 Nanolab da FEI Co., Figura20.

Os parâmetros do equipamento: a energia de elétrons de até 30 KeV, diâmetro de feixe 1.1 nm, detector de elétrons secundários do tipo *In-lens SE (TLD-SE)*. Para análise elementar do material foi utilizado o sistema acoplado EDS (*Electron Dispersive Spectroscopy*) que permite avaliar a composição química da amostra e a presença de impurezas.

Figura 20-Medida de resistividade pelo método quatro pontas (ou de quatro terminais). A letra “s” representa a distância entre as pontas, que deve ser conhecida(GIROTTO; SANTOS, 2002).

3.1.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

O equipamento usado neste trabalho foi JEM-2100, JEOL, localizado no laboratório nacional de tecnologias – LNNANO, Figura 21.

Este microscópio utiliza um feixe de elétrons de alto brilho e alta coerência para realizar análises microquímicas de ultra-alta resolução usando seu espectrômetro de raios-X dispersivo (EDS) e espectrômetro de perda de energia elétrica (EELS). O 2100 FEG-TEM também é equipado com um dispositivo de observação de imagem

de varredura, tornando-se o chamado microscópio eletrônico de transmissão de varredura (STEM). Especificações técnicas: tensão de aceleração 160 - 200 kV.Fonte de elétrons termiônica de LaB6.

Figura 21- Foto do equipamento JEM-2100 - JEOL. Disponível em: <https://www.jeol.co.jp/en/> Acesso em: 10 jan. 2020.

3.1.3. Microscopia de Força Atômica (AFM).

Para caracterização da qualidade microcristalina do material foi utilizado um sistema integrado Raman confocal - AFM da marca NTEGRA Spectra da empresa NT- MDT, Figura 22.

Microscópio de força atômica do sistema foi utilizado no regime semi-contacto (*tappingmode*), com resolução na direção vertical até 0,2 - 0,5 nm, área de varredura 100 x 100 μm, sonda de prova (*cantilever*) em Si modelo HA-NC, apresentado na Figura 18b, com raio de curvatura de menos de 10nm, frequência de ressonância de 235 kHz.

Figura 22- Sistema Raman - AFM marca NTEGRA Spectra da NT- MDT.As imagens são expostas com a cortesia do CCSNano/Unicamp.

3.1.4. Espectroscopia Fotoelétrons Excitados por Raios X

As experiências de XPS foram realizadas em um sistema SPECS (SPECS GmbH, Alemanha), equipado com uma fonte de raios-X Al Kα com radiação hν = 1486.6 eV e analisador de energia hemisférico Phoibos 100 com detector MCD-9, pressão base da câmara do analisador de 5×10^{-10}mbar. Figura 23 mostra o equipamento XPS da SPECS.

Figura 23 - Espectrômetro de Fotoelétrons por Raios X da empresa: SPECS. As imagens são expostas com a cortesia do CCSNano/Unicamp.

3.1.5. Espectroscopia Raman.

Para caracterização da qualidade microcristalina do material foi utilizado um sistema integrado Raman confocal - AFM marca NTEGRA Spectra da NT- MDT, Figura 22. Dois laserscom comprimentos de onda 473 nm e 632 nm, com potência até 20 mW, diâmetro do feixe na amostra até 500nm, detector de luz tipo CCD (*charge coupled device*) da marca Andor Tecnology. Tempo de integração do sinal geralmente varia de 1 a 30 segundos.

3.1.6. Caracterização elétrica.

Para medidas de resistividade foi utilizado o equipamento fonte-medidor (*source-meter*) Agilent modelo B2912A, com valores mínimos de medidas: 10 fA/100 nV,Figura 24a. Para conseguir a boa qualidade de contato as pontas foram fixadas em uma plataforma isolante mantendo a distância fixa entre elas (10mm), Figura 24b. As pontas são construídas com molas internas, como pode ser visto na Figura 24c, de modo a garantir uma pressão de contato mais eficiente. O valor da corrente aplicada para medidas variou de 0,01 a 1 A, as tensões medidas geralmente estavam na faixa de 1 a 100 mV.

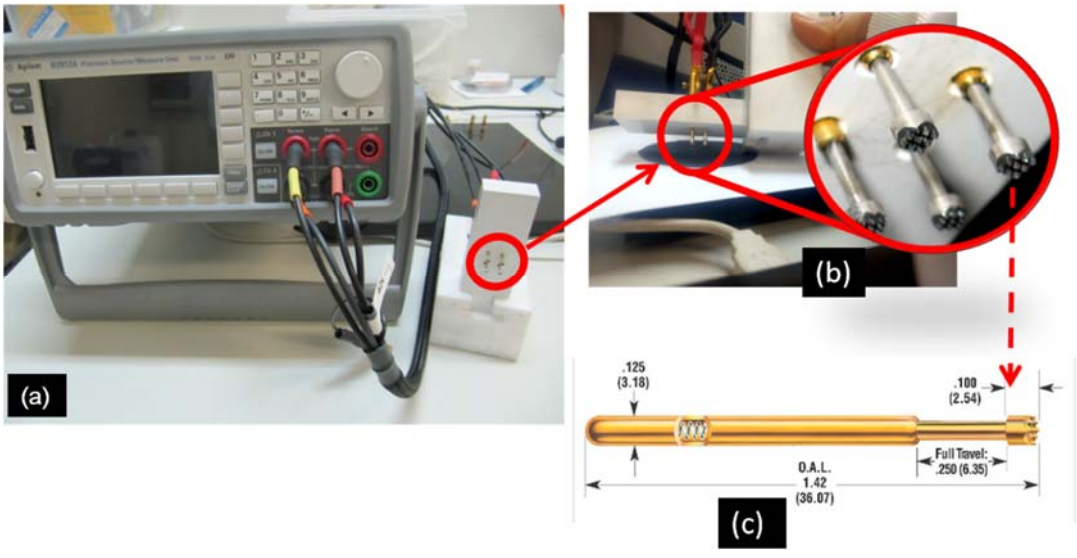


Figura 24 - (a) Equipamento Agilent modelo B2912A, (b) acessório de medida para 4 pontas, (c) detalhes da ponteira. (Cortesia do CCSNano/Unicamp).

3.1.7. Materiais - Nanofitas de grafeno de múltiplas camadas

O material grafítico utilizado neste trabalho foi fornecido pela empresa Nacional de Grafite Ltda.: suspensão em álcool isopropanol, com concentração de 2,5 g/l (Figura 25 com amostras tipo A e C).

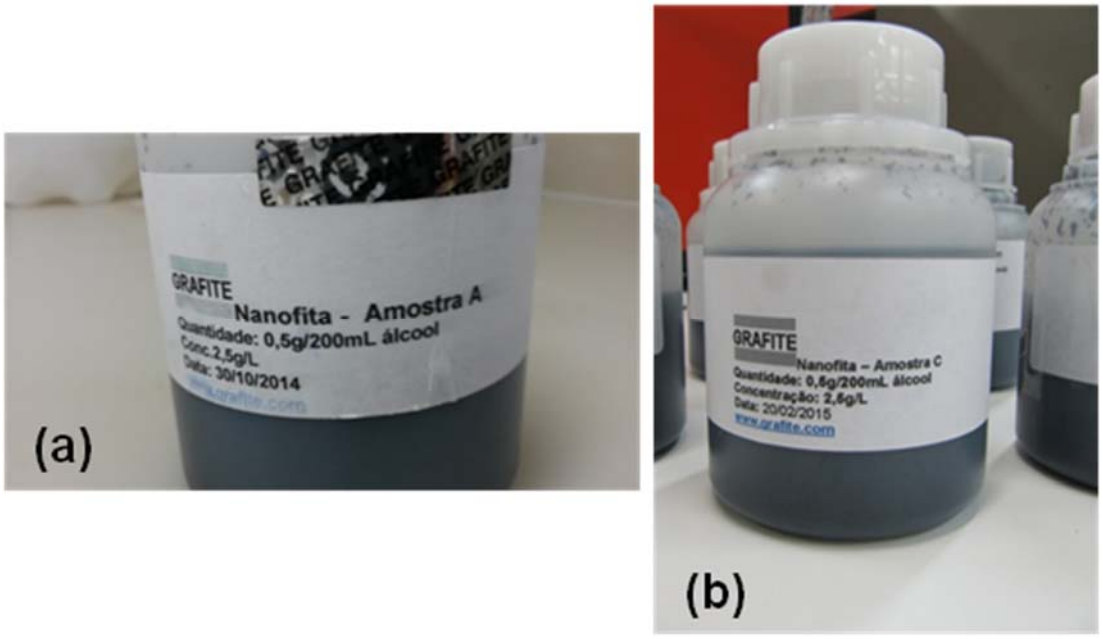


Figura 25 - Amostra de suspensão de nanofitas: (a) Amostras Tipo A, (b) Amostra Tipo C.

3.2. Preparação de suspensões de nanofitas para deposição

Para deposições de filmes a partir de amostras A e C, foram preparadas suspensões menos densas em isopropanol com densidade 0,5 - 1,0 g/l. em ambos os casos, a dispersão foi preparada com o uso de ultrassom de sonda marca Hielscher, modelo: UP 400St (400W - 24 kHz), sonda com diâmetro de 3 milímetros. O dispositivo é adequado para a sonicação de volumes de amostra de 5 a 200ml. Foi usado tempo de sonicação de 7 min. potência 40%, volume da amostra de 100ml (Figura 26).

Figura 26 - Equipamento ultrassom de sonda. Marca: Hielscher, modelo: UP400St

O resultado da dispersão por ultrassom antes da deposição é mostrado na Figura 27.

Figura 27 Frasco com dispersão de nanofitas preparado para deposição

Para fabricação de filmes por filtração a vácuo foi utilizado o sistema completo de filtração em vidro, marca Millipore, Figura 28.

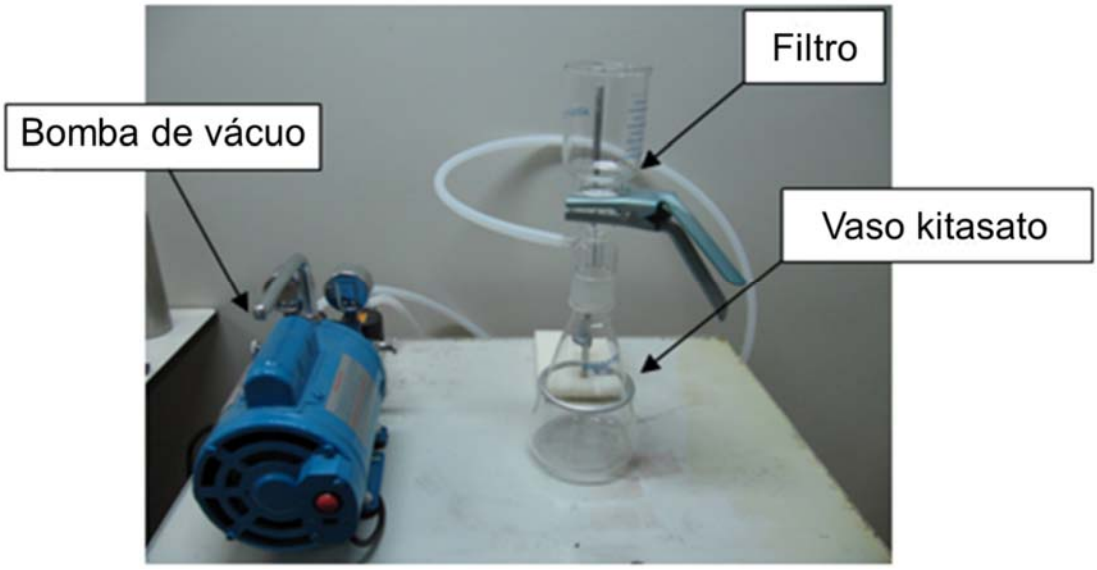


Figura 28- Sistema de filtração a vácuo

Os parâmetros do filtro são: diâmetro de 50,8mm tamanho de poro de 0,22μm. A imagem do filtro e detalhes da microestrutura são apresentados na Figura 29.

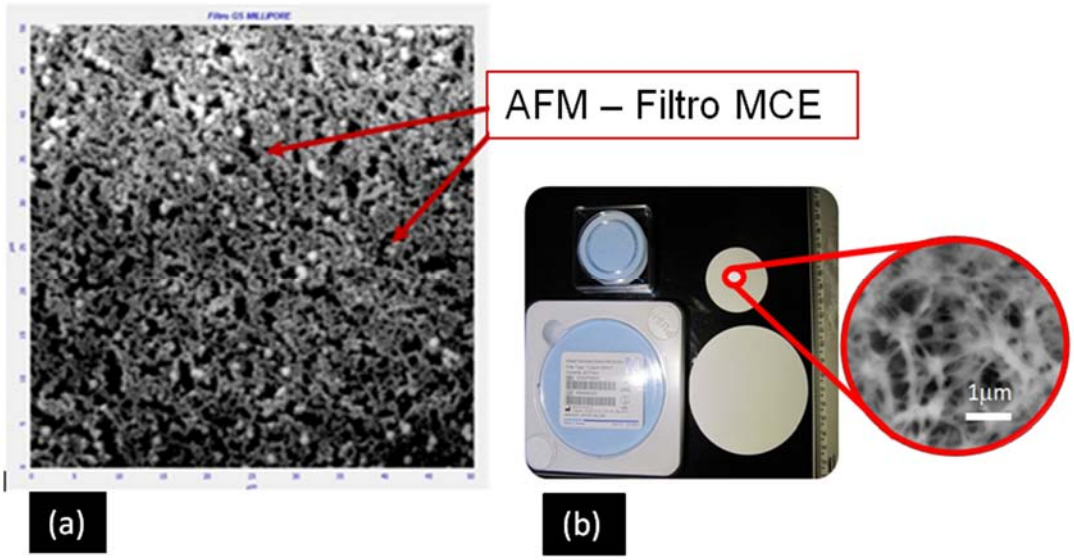


Figura 29 (a) Imagem de AFM do filtro. (b) Filtros com diâmetros diferentes 25,4 mm e 50 mm com destaque da imagem de MEV.

O tempo de processo de filtração pode ser controlado pela pressão da bomba e variou entre 10 e 180 segundos de bombeamento. Para fins de compactação do material depositado, o vácuo do sistema foi mantido durante 20 minutos após a filtração total da suspensão. O resultado da deposição é mostrado na Figura 30.

Figura 30- Filme depositado no filtro Millipore

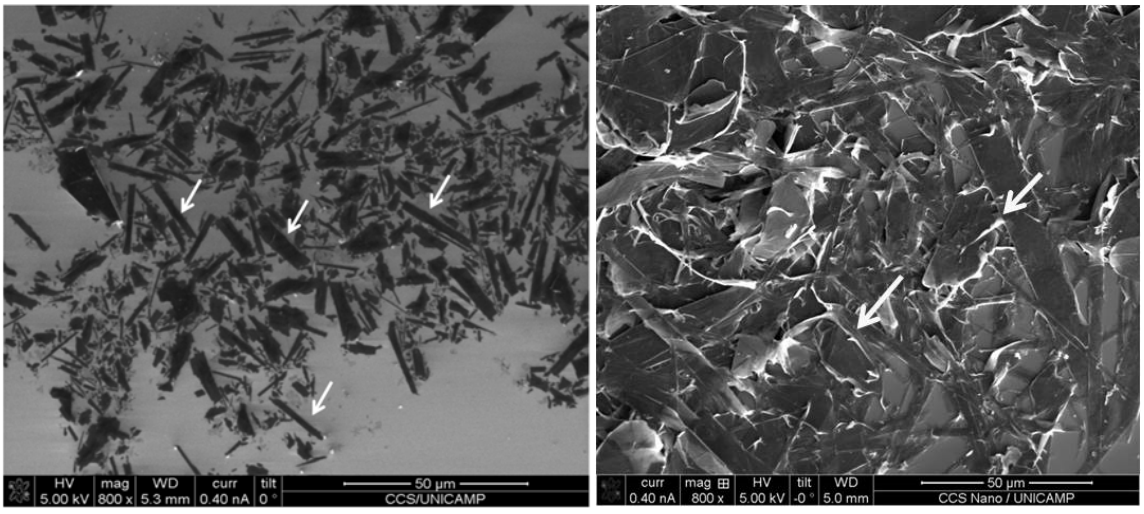
Após a etapa de deposição o filme foi deixado para secar a temperatura ambiente por 12 a 15 horas e depois removido. Para compactação final do filme foi utilizada uma prensa hidráulica da empresa: Solab, Modelo SL11 (Figura 31) com aquecimento até 200°C, foi usa da força de até 500 kgf aplicando pressão de até 100 kg/cm^2. Após a etapa de compactação, o filme foi deixado para secar a temperatura ambiente por 12 a 15 horas e depois removido.

Figura 31-Prensa hidráulica, empresa: Solab, modelo: SL11

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização Estrutural

Inicialmente depositamos as suspensões contendo o material em um substrato de silício, exemplos de imagens MEV das amostras estão na Figura 32. É possível observar a diferença na qualidade entre os dois tipos de amostras, A e C. As nanofitas de amostra A possuem formato regular e têm forma retangular e alta razão de aspecto (comprimento versus largura), de tamanhos variados. Em destaque na Figura 32 (a) são mostradas algumas estruturas típicas de nanofitas do tipo A.As nanofitas geralmente têm dimensões que variam na faixa de 5 a 20 μm (comprimento)e de 1 a 5 μm (largura). A imagem na Figura 32 (b) mostra a mistura de nanofitas e folhas (flocos) de formato irregular (indicados com flechas na Figura), característica da amostra do tipo C.



(a) **(b)**

Figura 32 - Nanofitas depositadas do tipo A (a) e do tipo C (b) em um substrato de Si para avaliação da morfologia pela técnica MEV.

A Figura 33 mostra uma nanofita individual tipo A depositada entre dois eletrodos de metal (W) pela técnica de dieletroforese(Rouxinol et al, 2010).

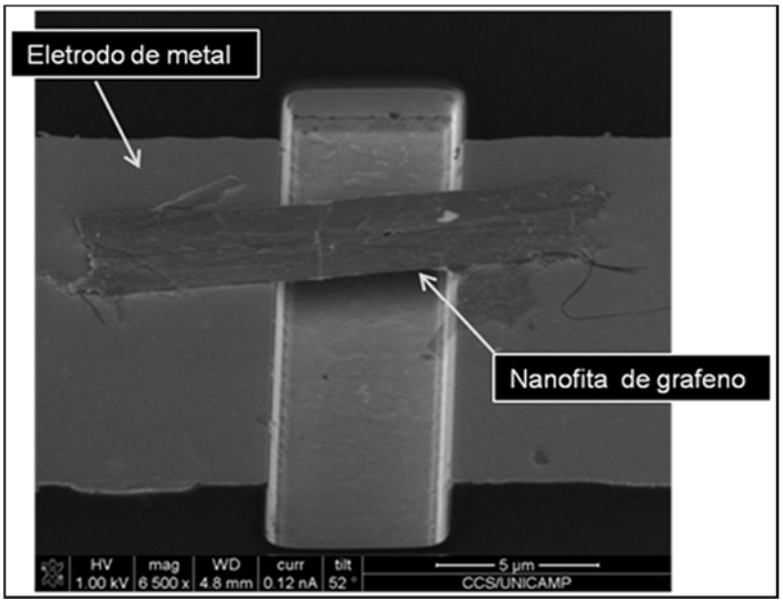


Figura 33- Nanofita individual depositada entre dois eletrodos de metal (Cortesia: Dr. A. R. Vaz, CCSNano).

Na Figura 34 é mostrada uma imagem de nanofita individual tipo A caracterizada por microscopia de força atômica (AFM) que tem espessura média ~ 40 nm e largura de ~ 800 nm.A maioria das nanofitas têm espessura que varia na faixa de 10 a 80 nm . A Figura 34 mostra que existem também as nanofitas com tamanhos reduzidos.

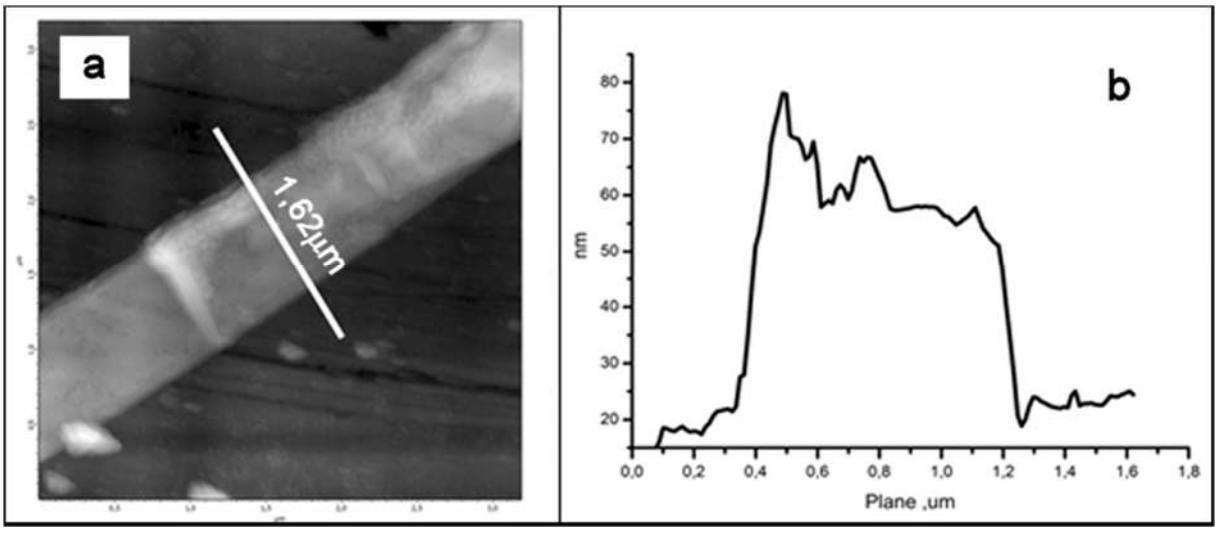
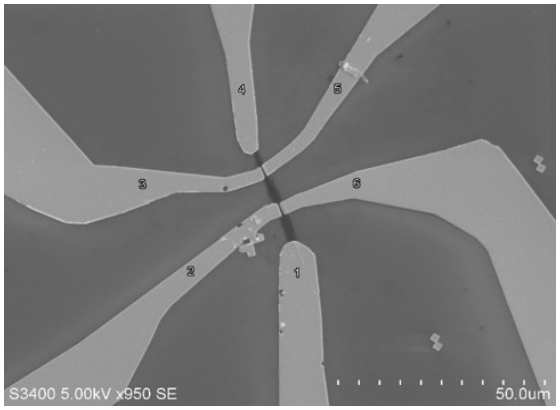
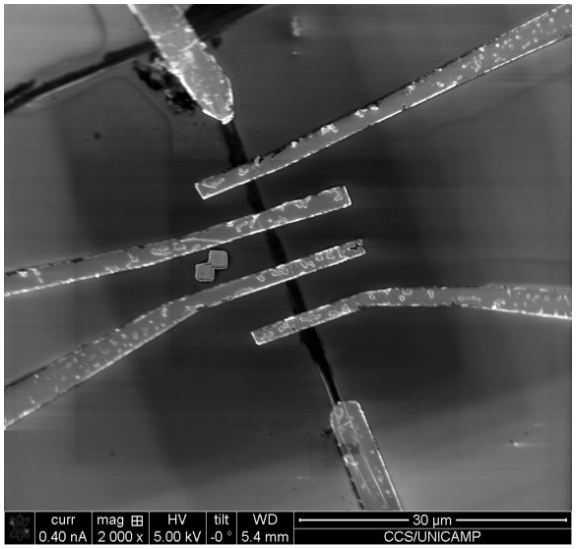


Figura 34- Imagem AFM de fita individual tipo A (a) e análise da espessura (b).

Para caracterização elétrica de nanofitas individuais foram fabricados os contatos elétricos utilizando a técnica de litografia por feixe de elétrons seguida pelo processo de *lift- off*. Os contatos metálicos (Ti/Au) com espessuras até 200 nm(Ti/Au = 30/170 nm) foram fabricados utilizando a técnica de *sputtering* seguido pelo *lift-off*. A técnica permite formar múltiplos contatos para realização de vários tipos de medidas inclusive em uma parte da nanofita. As dimensões das fitas (comprimento/largura/espessura) apresentadas na Figura 35 são: (a) 26 μm, 1,8 μm, 120 nm, (b) 49 μm, 1,3 μm, 30 nm.



(a)



(b)

Figura 35 Amostras de nanofitas A com contatos elétricos fabricados pela técnica de litografia por feixe de elétrons(Cortesia: Dr. A. Alaferdov, CCSNano).

A deposição de nanofitas de grafeno tipo A em uma grade específica para análise de MET permitiu a caracterização mais detalhada da morfologia das fitas

individuais pela técnica MET de alta resolução (*HRTEM - high resolution transmission electron microscopy*), especialmente as nanofitas com dimensões menores que também estão presentes na solução, vide Figura 36onde em destaque mostra uma nanofita com largura de 150 nm.

A Figura 36 apresenta duas imagens HRTEM de grafeno com número de camadas baixo (8 camadas), que corresponde a espessura de 2,5 nm (Figura 37a), assim como grafeno com número maior de camadas (28 camadas) que corresponde a espessura de 9 nm (Figura 37b). As imagens MET mostram alta qualidade cristalina de nanofitas tipo A (baixa densidade de defeitos da rede cristalina).

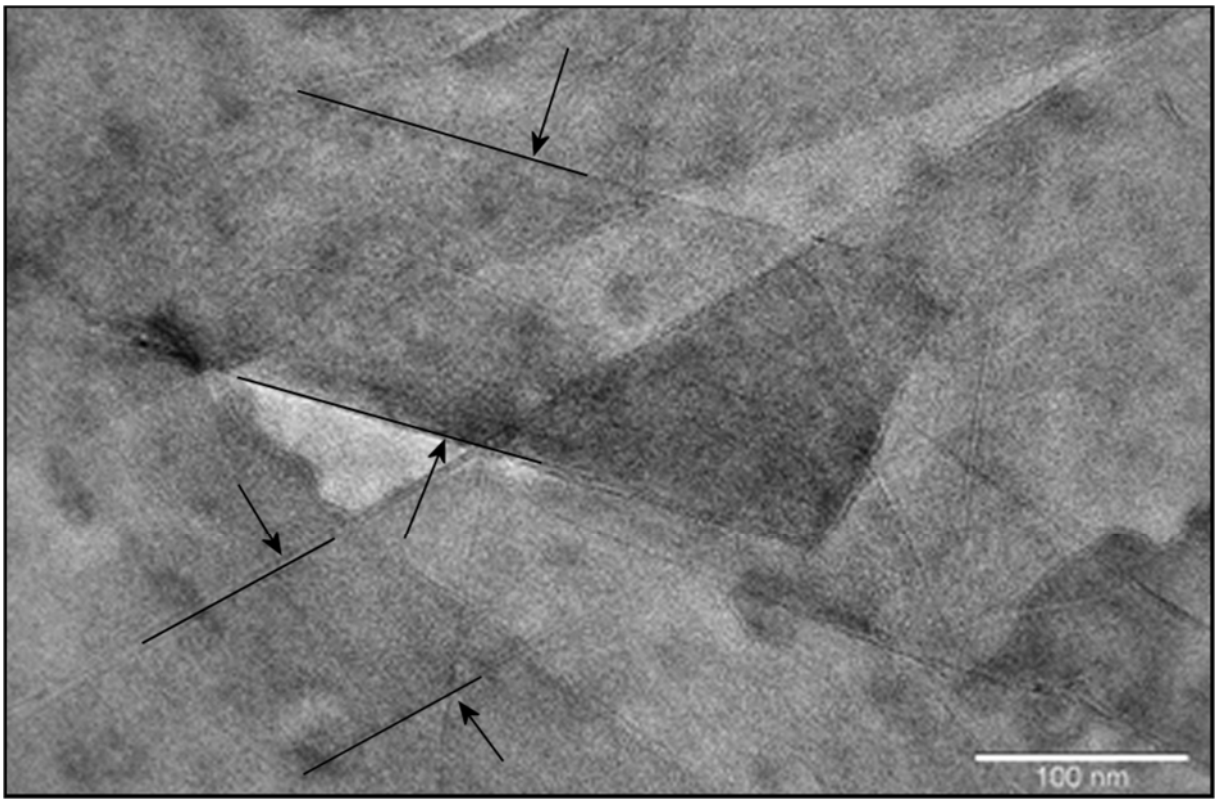


Figura 36 - Imagem de nanofitas de depositadas em cima de uma grade de carbono amorfo para avaliação pela técnica MET. Cortesia: Dr. A. Alaferdov (CCSNano).

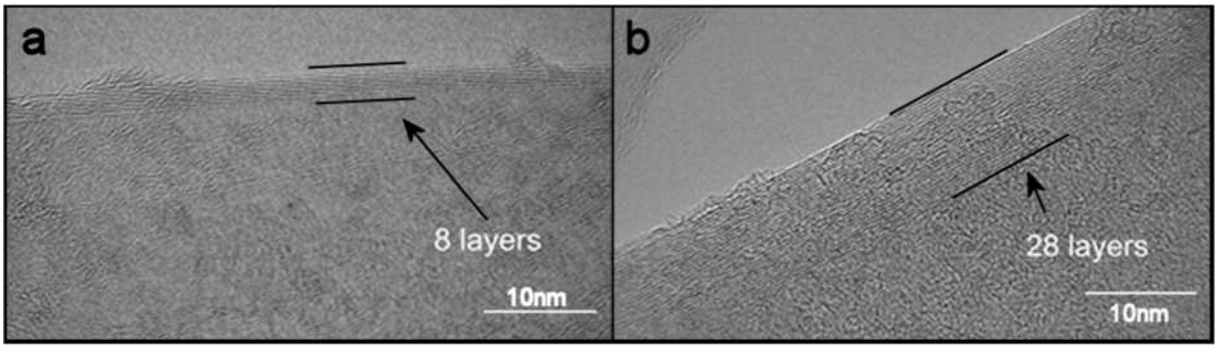


Figura 37- Análise de MET número de nanofitas individuais tipo A de espessura reduzida: (a) de 2,5 nm (8 camadas) e (b) de 9 nm (28 camadas). Cortesia: Dr. A. Alaferdov (CCSNano).

As Figuras38(a,b) mostram imagens MEV dos filmes de nanofitas tipo A depositados pela técnica de filtração a vácuo, com orientação aleatória e bastante densa e compacta. A Figura 38a apresenta uma visão normal (90°) e a Figura 38b foi feita com inclinação de 52°, demonstrando com maior clareza a morfologia do filme.

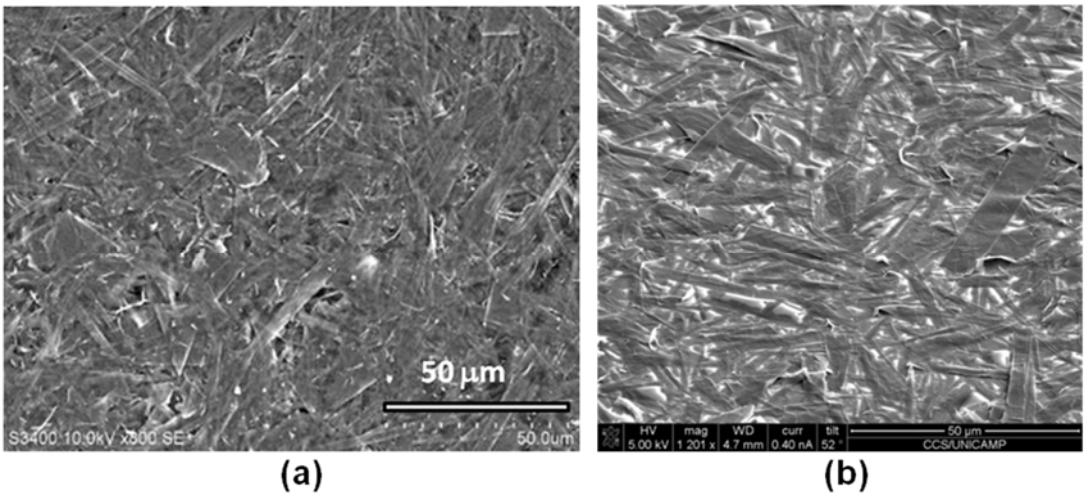


Figura 38 - a)Imagem MEV da superfície do filme fabricado com nanofitas tipo A, (b)Imagem MEV da superfície do filme, com inclinação de 52°

A Figura 39 mostra uma imagem MEV do filme de nanofitas tipo C, sem compactação. Pode ser observado que as estruturas não são regulares e a morfologia em geral é inferior comparando com o filme em nanofitas A apresentado na Figura 38.

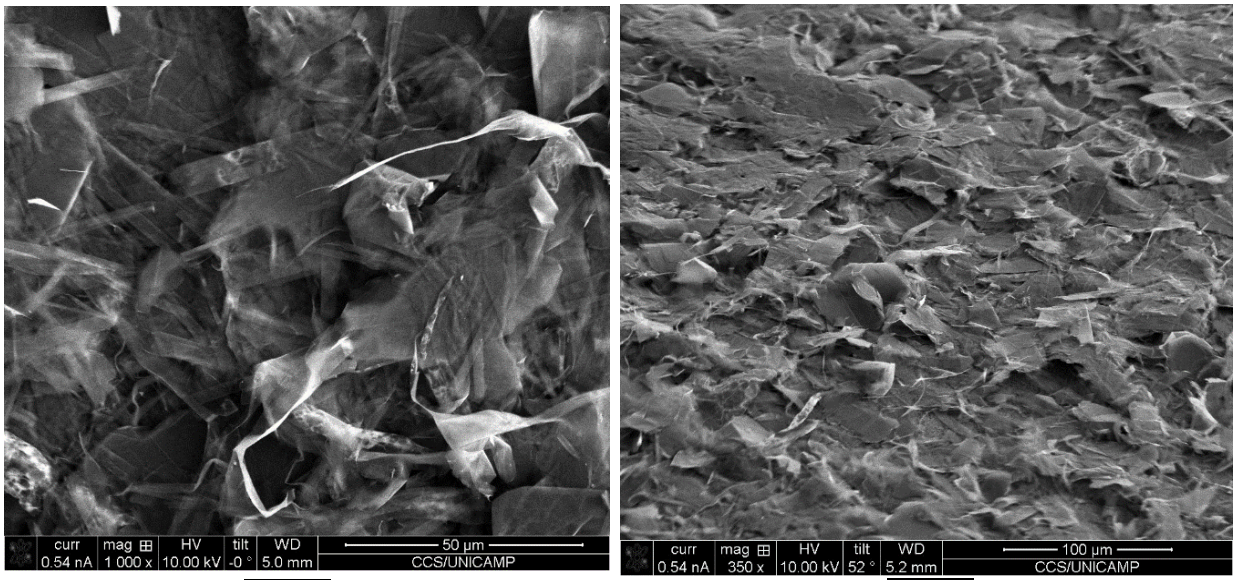


Figura 39- Imagem MEV da superfície do filme fabricado com nanofitas tipo C (a). Imagem MEV da superfície do filme, com inclinação de 52° (b).

A Figura 40 mostra a corte transversal de um filme prensado revelando a espessura que varia entre 56 e 65µm (60,5±4,5µm). É possível observar que existe uma variação considerável de espessura, mesmo depois da compactação do filme por pressão.

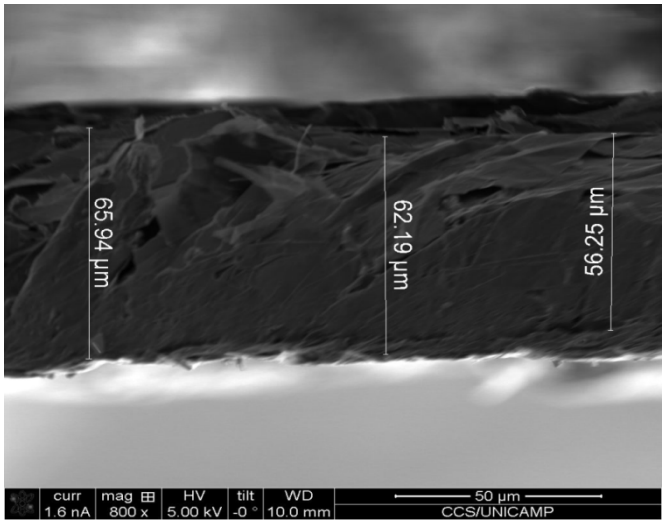


Figura 40- Imagem MEV de corte transversal do filme tipo A.

As imagens da Figura 41mostram os filmes de nanofitas tipo A fabricados utilizando filtros de dois tamanhos (diâmetros de 35 mm e 70 mm, em Figuras 41(a)

e 41(b), respectivamente), depois da compactação por prensagem. As Figuras 41(c)e 41(d,e)demonstram que o material é bastante flexível, sendo possível enrolar o filme em formato de cilindros com diâmetro até 2 mm.

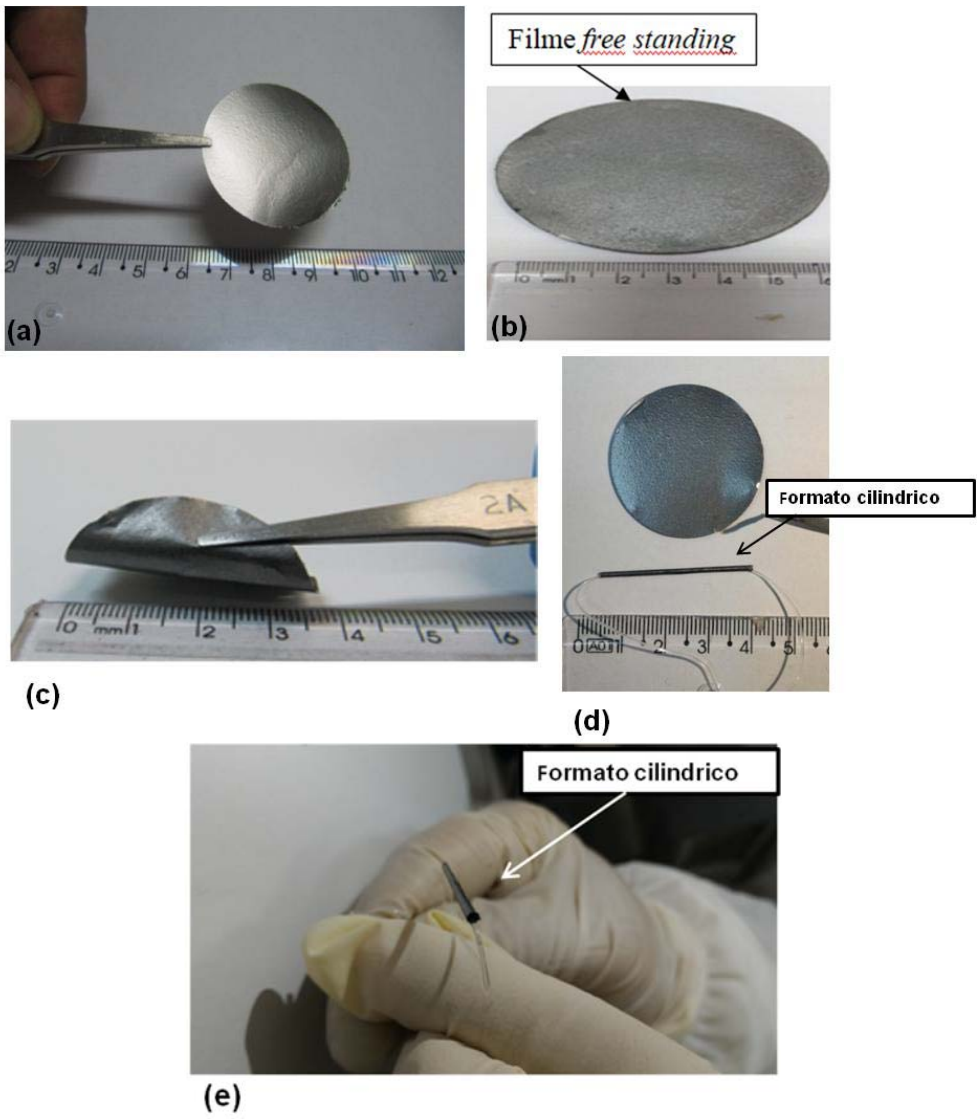


Figura 41- O filme compactado com diâmetros de 35 mm (a) ,70 mm (b) e filme flexionado (c) (d) e (e) filme enrolado formando um cilindro com diâmetro de 2 mm.

Foram realizadas medidas de composição química dos filmes depositados, utilizando técnica EDS. Como pode ser visto na Figura 42, o material é basicamente composto por carbono, com poucas impurezas, tais como oxigênio e enxofre. A técnica permite também avaliação quantitativa da composição. A Tabela 7 mostra que a porcentagem atômica de carbono é de aproximadamente 98%.

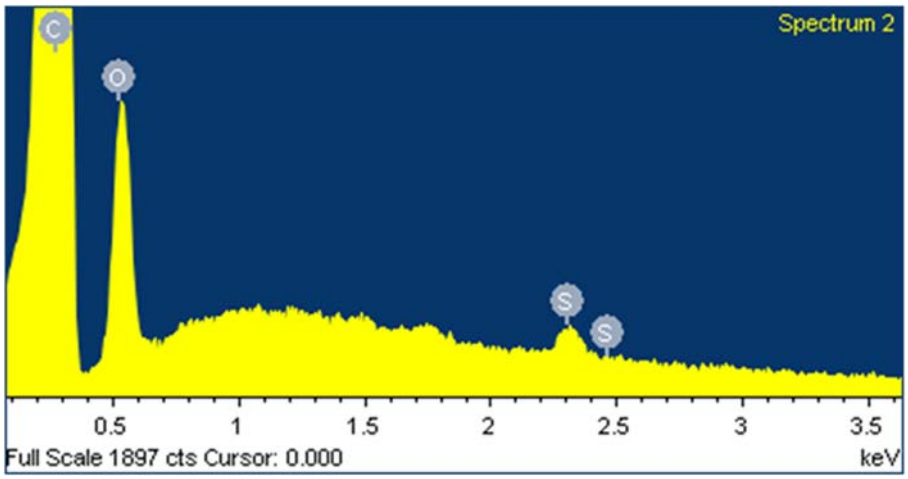


Figura 42- Resultado de análise de composição química pela técnica EDS.

Tabela 7 - Composição química do filme pela técnica EDS.

Elemento	Porcentagem em Massa (%)	Porcentagem Atômica (%)
C - Carbono	97,07	97,86
O - Oxigênio	2,72	2,06
S - Enxofre	0,20	0,08
Total	100,00	100,00

A Figura 43 mostra dois espectros Raman típicos dos filmes de nanofitas A e C. As principais linhas do espectro são: linha G (~1680 cm^{-1}), linha D (~1360 cm^{-1}), linha 2D (~2720 cm^{-1}). Para amostra A, a baixa razão de intensidades entre as linhas D e G (I_D/ I_G = 334 / 7949= 0,042) confirma a alta qualidade cristalina das nanofitas.

A razão de intensidades entre as linhas 2D e G (I_{2D}/ I_G = 3074 / 7949 = 0,39) corresponde a grafeno de múltiplas camadas. Vale ressaltar que no caso de grafeno de uma ou poucas camadas esta razão fica maior que 1,0(Cançado et al, 2011). Já para amostra C, a razão entre as linhas D e G é bastante alta (I_D / I_G= 0,25), indicando a qualidade inferior do material, enquanto a razão entre as linhas 2D e G (I_{2D}/ I_G= 0,40) praticamente é igual da amostra A, também correspondendo agrafeno de múltiplas camadas. Como foi demonstrado no artigo de Cançado et al, 2011, a razão entre intensidades das linhas D e G depende diretamente da densidade dos defeitos em grafeno (ou do tamanho médiode cristalitos livres de defeitos,L_D). A equação que estabelece a relação entre I_{2D}/ I_G e L_D depende também do comprimento de onda do laser λ_L(Cançado et al, 2011):

$$L^2_D\ (nm^2) = (1{,}8 \pm 0{,}5) \times 10^{-9} \lambda^4_L\ (I_D / I_G)^{-1} \qquad (2)$$

onde λ_L está em nm. Segundo a Eq.(2), as áreas médias de cristalitos (sem defeitos) são bastante diferentes indicando a melhor qualidade cristalina de nanofitas tipo A:$L^2_D \approx$ 2100 nm^2($L_D \approx$ 45 nm) - para amostra A,$L^2_D \approx$ 360 nm^2($L_D \approx$ 19 nm) para amostra C.

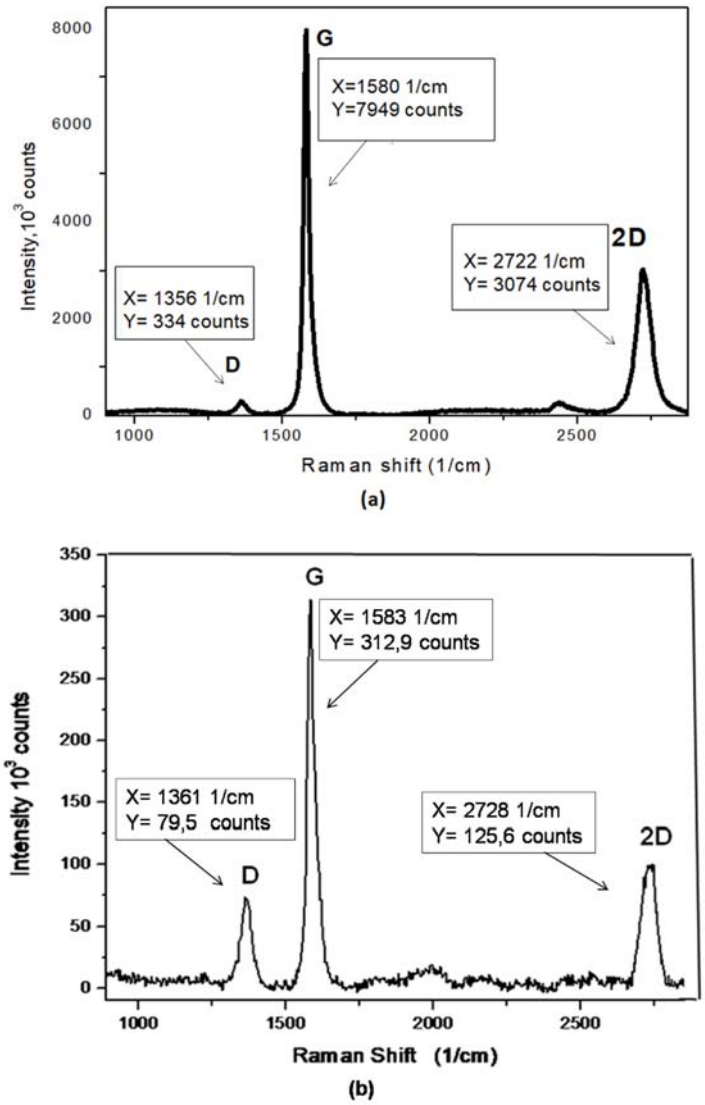


Figura 43 - Espectros Raman de filmes de nanofitas: (a) amostra tipo A, (b) amostra tipo C.

O espectro típico da espectroscopia de fotoelétrons por raios- X (XPS) perto de 285 eV, que corresponde a linha de Carbono - C 1s, é apresentado na Figura 44(a). A Figura 44(b) mostra o resultado de deconvolução da linha revelando os picos que compõem a linha observada.

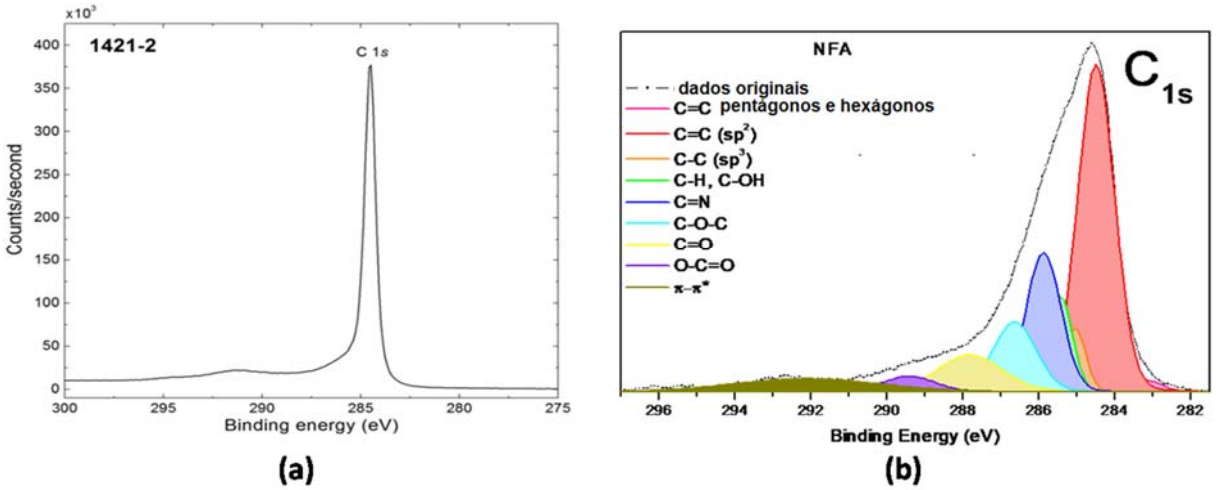


Figura 44 - Espectro XPS dalinha de Carbono - C 1s: (a) Intensidade da linha com satélites, (b) resultado de deconvolução da linha. Cortesia: Dr. A. Alaferdov (CCSNano).

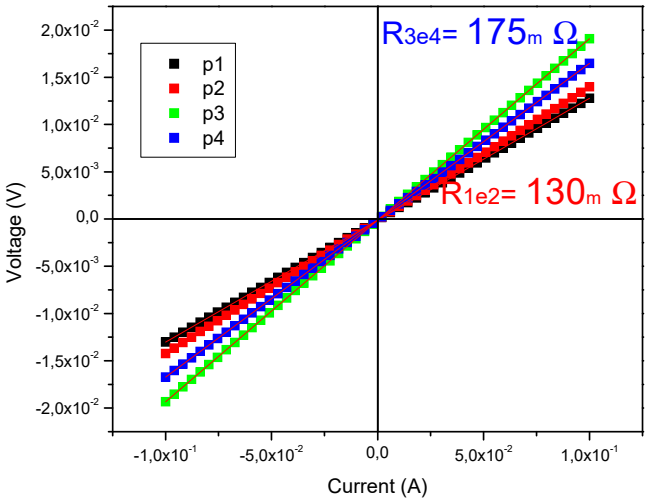
A Tabela 8 mostra o resultado de deconvolução de maneira quantitativa, demonstrando a contribuição dos componentes a seguir: C=C (sp^2),C-C (sp^3), C-C(pentágonos e heptágonos), C-HC-OH, C=N, C-O-C, C=O, O-C=O, pico de transição π- π* (INAGAKI et al 2016).O principal componente do espectro é a linha C=C (sp^2) que corresponde a uma camada de grafeno. Importante ressaltar que a técnica XPS apresenta dados somente sobre a camada superficial do material (até 5-10nm de profundidade), portanto a contribuição de elementos vindos do ambiente (H, OH, N) tem peso aparentemente muito maior destacando a contribuição de impurezas na superfície e nos poros do material.

Tabela 8 - Resultado de deconvolução da linha C1s.

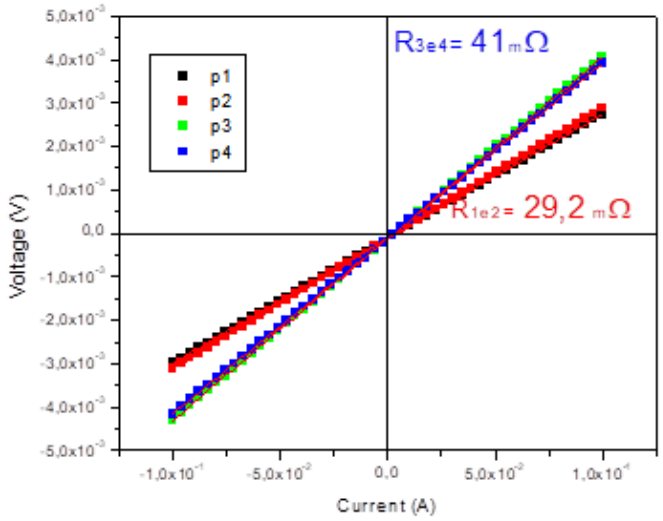
Amostra	Posição de componentes da linha C_{1s}(emeV)								
	C=C (sp^2)	C-C (sp^3)	C-C (5- e 7-gons)	C-H, C-OH	C=N	C-O-C	C=O	O-C=O	π- π* pico de transição
NFA	284.5	285.0	283.2	285.4	285.9	286.6	287.8	289.4	292.1
Amostra	Áreade componentes da linhaC_{1s} (em %)								
	C=C (sp^2)	C-C (sp^3)	C-C (5- e 7-gons)	C-H, C-OH	C=N	C-O-C	C=O	O-C=O	π- π* pico de transição
NFA	41.14	4.56	1.49	7.88	16.61	10.34	8.29	2.93	6.76

4.2. Caracterização Elétrica

Alguns resultados típicos de medidas elétricas de filmes condutores de nanofitas tipo A realizadas com o método de 4 pontas são apresentados na Figura 45 (antes da prensagem) e Figura 46 (depois da prensagem).

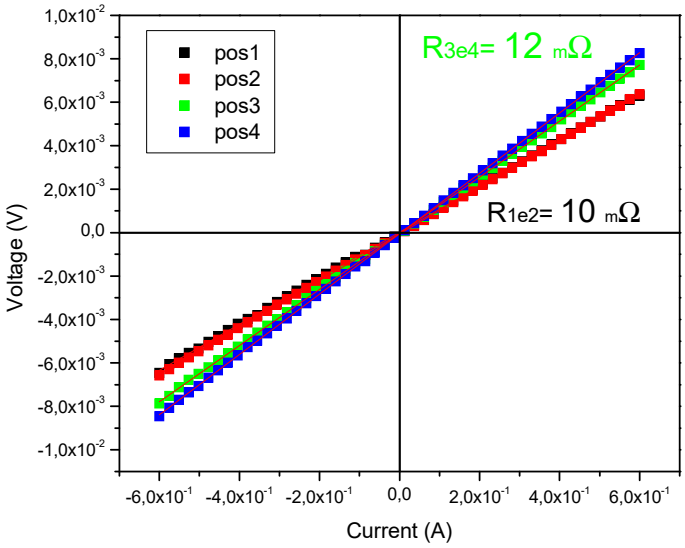


(a)

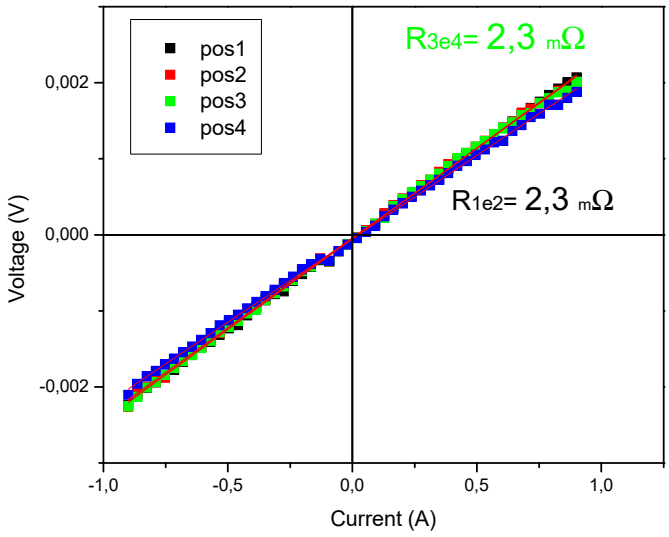


(b)

Figura 45- Curvas I - V para duas amostras de filmes em nanofitas tipo A com espessuras médias de 14 μm e resistividade ρ= 9,6 x10-4Ω.cm (a) e 50 μm e resistividade ρ= 7,9 x10-4Ω.cm (b), antes da prensagem (como depositado).



(a)



(b)

Figura 46- Curvas I - V para duas amostras de filmes em nanofitas tipo A com espessuras médias de 36 μm e resistividade ρ= 1,8 x 10-4Ω.cm (a) e 24 μm e resistividade ρ= 2,5 x 10-4 Ω.cm (b), depois da prensagem.

Importante ressaltar que a variação linear de voltagem em função de corrente aplicada confirma boa qualidade de contatos entre as pontas de prova e material de amostra.

Resultados de medidas de resistividade para filmes antes da prensagem com espessuras variando entre 1,7 μm e 100 μm são apresentados na Tabela 9. Como pode ser observado, a resistividade varia em uma ampla faixa entre 1,1 $x10^{-3}$e $18x10^{-2}\Omega$.cm(mais de duas ordens de grandeza),provavelmente devido a diferentes graus de compactação dos filmes durante o processo de filtração a vácuo. Em geral, os filmes menos compactos apresentam maiores resistividades.

Tabela 9- Resultados de medidas de resistividade de filmes como depositados, antes de prensagem

Amostra*	Tipo de amostra	Densidade do material(g/cm^3)	Espessura (cm)	Resistividade (Ω.cm)
160517	A	0,40	0,0100	18×10^{-2}
030816	A	0,63	0,0047	$3,3 \times 10^{-3}$
271015-1	A	0,76	0,00018	$3,0 \times 10^{-3}$
170216-5	A	1,04	0,0030	$1,1 \times 10^{-3}$
040517-1	C	0,45	0,026	$1,8 \times 10^{-2}$
040517-2	C	0,63	0,124	4.2×10^{-2}
090816	C	0,49	0,0090	$3,5 \times 10^{-3}$

***** A numeração das amostras apresenta a data de processo de fabricação, por exemplo, a amostra 160517 foi produzida no dia 16/05/17. No caso quando várias amostras foram produzidas no mesmo dia, o número da amostra do dia aparece no final, por exemplo 271015-2 significa 2ª amostra do dia 27/10/15.

Resultados de medidas de resistividade para filmes após a prensagem com espessuras variando entre 14 μm e 35 μm são apresentados na Tabela 10. Podemos observar que a resistividade varia em uma faixa menor, entre $2,5 \times 10^{-4}$ e $3,7 \times 10^{-3}\Omega$.cm (perto de uma ordem de grandeza). A faixa de variação da resistividade neste caso é menor devido à melhor compactação dos filmes.

Na Tabela 10, são apresentadas de medidas de resistividade – antes e após a prensagem com pressão 16 kgf/cm^2, onde pode ser observada uma forte redução das espessuras e resistividades, como resultado de compactação dos filmes.

Tabela 10 -Resultados de medidas de resistividade de filmes após a prensagem, pressão 16 kg/cm^2.

Amostra*	**Antes de prensagem**		**Após a prensagem**		
	Espessura (cm)	**Resistividade (Ω.cm)**	**Espessura (cm)**	**Resistividade (Ω.cm)**	**Temperatura do processo**
100816, tipo A	0,0118	1,8 x 10^{-3}	0,0047	2,3 x 10^{-4}	200°C
030816, tipo A	0,0047	3,3 x 10^{-3}	0,0015	5,3 x 10^{-4}	200°C
040517-1, tipo C	0.0263	1,8 x10^{-2}	0,0135	9,6 x10 $^{-4}$	20°C

*Para preparação das amostras, foram utilizadas suspenções com volumes e concentrações diferentes.

Para avaliar a reprodutibilidade dos processos de produção de filmes, foi realizada uma série de processos e medições em mesmas condições (volume e concentração da suspensão, tempo de filtração, condições de prensagem) do processo # 100816, amostra tipo A. O número total de medições foi 10 antes e 10 após a prensagem. Antes de prensagem, as espessuras de amostras variaram entre 0,0090 e 0,0118 cm (0,0104 ± 0,0014 cm) e as resistividades variaram na faixa entre 9,7x10^{-4} e 5,6x10^{-3}Ω.cm ((3,8±1,2)x10^{-3}Ω.cm). Após a prensagem (16 kgf/cm^2, 200°C, 4 horas), a variação dos parâmetros diminuiu fortemente: espessuras na faixa de 0,0036 e 0,0047 cm (0,0042±0,0005 cm) e resistividades na faixa entre 2,03x10^{-4} e 2,60x10^{-4}Ω.cm ((2,35±0.15)x10^{-4}Ω.cm). Estes resultados mostram boa reprodutibilidade dos resultados especialmente após a prensagem.

Na Tabela 11 são apresentados os resultados de uma série de testes onde amostras foram submetidas ao mesmo tempo a pressão e aquecimento até 200°C. Podemos observar forte melhoria na resistividade dos filmes juntamente com o aumento da compactação (crescimento de densidade do filme), como resultado da ação conjunta de pressão e aquecimento. Vale enfatizar, que a densidade máxima dos filmes fabricados (1,9 g/cm^3) ficou perto do limite da densidade do grafite que é de 2,26 g/cm^3.

Tabela 11 - Resultados de medidas de resistividade de filmes após da prensagem e aquecimento, temperatura até 200°C, 4 horas.

Amostra	**Tipo de nanofitas**	**Temperatura (°C)**	**Pressão kgf/cm²**	**Densidade de filme (g/cm³)**	**Espessura (cm)**	**Resistividade (Ω.cm)**
100816	A	20	0	0.8	0,0118	$1,8 \times 10^{-3}$
100816	A	90	16	1,2	0,0077	$3,8 \times 10^{-4}$
100816	A	150	16	1,6	0,0060	$3,0 \times 10^{-4}$
100816	A	200	16	1,9	0,0047	$2,3 \times 10^{-4}$
040517	C	20	0	0,7	0,0263	$1,8 \times 10^{-2}$
040517	C	200	16	1,5	0,0135	$9,6 \times 10^{-4}$

É importante enfatizar que os menores valores de resistividade dos filmes obtidos nesta pesquisa, de (2 - 3) x $10^{-4}\Omega$.cm, são comparáveis com os melhores resultados na literatura como pode ser visto na Tabela 12 abaixo.

Tabela 12 -Comparação de parâmetros elétricos de filmes em grafeno com dados de literatura.

	Material e método	**Resistividade (Ω.cm)**	**Condutividade (S.cm^{-1})**	**Ref.**
1	Esfoliação em fase liquida 250 °C, 10h, 5 MPa	$6,9 \times 10^{-4}$	$1,44 \times 10^{3}$	Paliotta et al, 2015
2	Óxido de grafeno reduzido 2800 °C, 1h,300 MPa	$0,88 \times 10^{-4}$	$1,13 \times 10^{4}$	Fan et al, 2019
3	Esfoliação por moedor de bola 2850 °C, 2 h, 30 MPa	$4,5 \times 10^{-4}$	$2,23 \times 10^{3}$	Teng et al, 2017
4	Grafite expandido, 20 °C, 0.1 MPa	$8,9 \times 10^{-3}$	$1,12 \times 10^{2}$	Jiang et al. 2017
5	Grafite expandido/nanocelulose, 75 °C, 10 min, 20 MPa	$8,1 \times 10^{-4}$	$1,23 \times 10^{3}$	Yang et al, 2019
6	Esfoliação em fase liquida, 200 °C, 4 h,1,6 MPa,	$2,3 \times 10^{-4}$	$4,3 \times 10^{3}$	Este trabalho

Aqui é importante ressaltar que além de caracterização elétrica dos filmes, realizamos também caracterização de algumas nanofitas individuais com contatos elétricos fabricados pela técnica de litografia por feixe de elétrons (como

apresentado na Figura 36). O número total de nanofitas caracterizadas foi cerca de 10, sendo somente 5 com bons contatos permitindo medidas confiáveis. Os resultados mostraram a variação de resistividade está basicamente na faixa de (1,1 ÷ 2,2) x $10^{-4}\Omega$.cm, pouco abaixo dos valores mínimos obtidos para filmes. Isso indica que para a qualidade do material inicial, conseguimos resultados ótimos em filmes, perto do possível limite determinado pela qualidade dos componentes do filme.

Análise da Tabela 12 mostra que os melhores resultados reportados na literatura durante os últimos anos estão na faixa de (0,9- 8,0) x$10^{-4}\Omega$.cm, variando em uma ordem de grandeza. Assim, os resultados deste trabalho estão entre os melhores, mesmo sem aplicação das pressões e temperaturas extremamente altas, como por exemplo, no trabalho de Fan et al, 2019 (2800 °C, 1h, pressão 300 MPa).

Outro ponto a ser destacado nesta análise é que os fatores mais importantes na preparação dos filmes em grafeno/nanografite são:

- Método de preparação do material que determina a qualidade inicial do material,
- Temperatura do processamento e compactação,
- Pressão aplicada durante a compactação.

Finalizando, é importante enfatizar alto potencial de tecnologia apresentada neste trabalho em aplicações práticas. Alguns exemplos de aplicações dos filmes fabricados neste trabalho, em áreas de aquecedores flexíveis, sensores de deformação e antenas RFID, são apresentados em Anexo.

5. CONCLUSÕES, CONTRIBUIÇÕES CIENTÍFICAS E PERSPECTIVAS

5.1. CONCLUSÕES E CONTRIBUIÇÕES CIENTÍFICAS

Como resultado principal do presente trabalho, foi desenvolvida uma tecnologia de deposição de filmes flexíveis condutores a partir de um novo material grafítico, nanofitas de grafeno de múltiplas camadas (nanografite).

Para deposição dos filmes foram utilizados os processos de dispersão em fase líquida com ajuda de ultrassom, seguidos pelo processo de filtração a vácuo.

Fizemos comparação entre dois tipos de suspensões de nanofitas fornecidas pela empresa Nacional do Grafite Ltda, amostras do tipo A e do tipo C.

Foram realizadas análises morfológicas pela técnica MEV que demonstraram diferença na qualidade entre os dois tipos de amostras, A e C. A análise morfológica realizada mostra que as nanofitas do tipo A possuem formato regulare têm forma retangular e alta razão de aspecto (comprimento versus largura), e as dimensões que variam na faixa de 5 a 20 μm (comprimento), de 1 a 5 μm (largura). As nanoestruturas da amostra tipo C possuem formato irregular e são uma mistura de nanofitas retangulares e folhas sem formato definido.

As amostras foram também analisadas com o uso da técnica de AFM, que demonstrou que a espessura das nanofitas do tipo A pode variar na faixa de 10 a 80 nm. No caso da amostra do tipo C, devido a sua característica irregular não foi possível fazer analises pela técnica de AFM com precisão.

A realização das medidas de composição química dos filmes depositados, utilizando técnica EDS, demonstrou que a porcentagem atômica de carbono é predominante, perto de 98%, e as amostras são livres de quantidades expressivas de impurezas que são na sua maioria oxigênio (~2%) e enxofre (~0.1%).

Utilizando a técnica de espectroscopia Raman, foi confirmado que a amostra tipo A possui uma baixa razão de intensidades entre as linhas D e G (I_D / I_G = 0,042) confirmando a alta qualidade cristalina das nanofitas. Enquanto que para a amostra tipo C, a razão entre as linhas D e G é bastante alta (I_D / I_G= 0,25), indicando a baixa qualidade cristalina do material. As estimativas de tamanho médio de áreas de cristalitos livres de defeitos (L^2_D) mostram valores diferentes confirmando a melhor qualidade cristalina de nanofitas tipo A:

$L^2_D \approx$ 2100 nm^2($L_D \approx$ 45 nm) - para amostra A,

$L^2_D \approx$ 360 nm^2($L_D \approx$ 19 nm) para amostra C.

Foi realizada uma série de caracterizações elétricas dos filmes fabricados utilizando o método de quarto pontas. Observamos que antes da compactação dos filmes, a resistividade dos mesmos mostrou uma ampla variação (duas ordens de grandeza, entre $10^{-3}\Omega$.cm e $10^{-1}\Omega$.cm), provavelmente devido a porosidade excessiva do material como depositado em processo de filtração a vácuo.

Para fins de compactação das amostras, elas foram submetidas ao mesmo tempo a pressão e aquecimento até 200°C. Foi possível observar forte melhoria na resistividade dos filmes juntamente com o aumento da compactação (crescimento de densidade do filme), como resultado da ação conjunta de pressão e aquecimento. Os melhores resultados para a resistividade foram a seguir: 2,3 x $10^{-4}\Omega$.cm amostra tipo A e 9,6 x $10^{-4}\ \Omega$.cm para amostra tipo C .

Foram realizadas caracterizações elétricas de quatro pontas também para as nanofitas individuais, com a fabricação de contatos elétricos utilizando a técnica de litografia por feixe de elétrons seguido pelo processo de *lift- off. As* medidas demonstraram que há variação de resistividade basicamente na faixa de (1,1 - 2,2) x $10^{-4}\Omega$.cm, pouco abaixo dos valores mínimos obtidos para filmes que foi de (2 - 3) x $10^{-4}\Omega$.cm.

Vale enfatizar, que a densidade máxima dos filmes após a compactação com aquecimento, sendo 1,9 g/cm^3, ficou perto do limite da densidade do grafite que é de 2,26 g/cm^3.

Foi realizada a comparação dos resultados obtidos neste trabalho e nas pesquisas apresentadas na literatura e verificamos que os fatores mais importantes para a obtenção de filmes com resistividades mais baixas são:

i) O método de preparação do material grafítico esfoliado é que basicamente determina a qualidade inicial do material,

ii) A temperatura do processamento e compactação,

iii) Pressão aplicada durante a compactação.

De modo geral, as análises morfológicas, químicas e elétricas confirmam primeiramente que o processo de filtração a vácuo dos filmes de grafeno com compactação e tratamento térmico realizado neste trabalho, gerou resultados que

ficam entre os melhores reportados na literatura. Desta maneira, podemos confirmar que os objetivos do trabalho foram alcançados com sucesso.

Finalmente, é importante enfatizar que os filmes desenvolvidos, caracterizadas pela alta condutividade elétrica, flexibilidade e uniformidade, têm alto potencial de aplicações em aquecedores flexíveis, sensores de deformação e antenas de RFID (*Radio Frequency IDentification*), entre outras. O material pode ser produzido em escala industrial pela empresa Nacional de Grafite, abrindo caminho para variadas aplicações em larga escala.

As principais contribuições são apresentadas em publicações a seguir:

1) ALAFERDOV A.V., Savu Raluca., **Canesqui A. Mara.**, Y.V.Kopelevich R., R.daSilva, N.N.Rozhkova, D.A.Pavlov, Yu.V.Usov, G.M.de Trindade, S.A.Moshkalev. Ripplocation in graphite nanoplatelets during sonication assisted liquid phase exfoliation. **Carbon**129, pp. 826-829, April 2018.

2) ALAFERDOV Andrei V., Savu Raluca, **Canesqui A. Mara**, Bortolucci Emilio., Joanni Ednan., Peressinoto João., and Moshkalev A.Stanislav. Graphite nanobelts characterization and application for bloodpulse sensing. **Int. J. Metrol. Qual. Eng**., vol.8,1-5, 2017.

3) KUMAR Rajesh, Savu Raluca, Joanni Ednan, Vaz R.Alfredo,**Canesqui A. Mara,** SinghK.Rajesh,Timm A. Ronaldo,Kubota T. Lauro,and MoshkalevA.Stanislav, Fabrication of interdigitated micro-supercapacitor devices by direct laser writing onto ultra-thin, flexible and free-standing graphite oxide films.**RSC Advances,** vol.6, 84769, 2016

4) ALAFERDOV, A V; Savu, Raluca; Rackauskas, T A; Rackauskas Simas; **Canesqui, A.Mara;** De Lara D. S; Setti G O; Joanni E; De Trindade G M; Lima U B; De Souza A S; Moshkalev S A.:A wearable, highly stable, strain and bending sensor based on high aspect ratio graphite nanobelts. **Nanotechnology,** v.27, p.375501 -7, 2016.

5) ALAFERDOV A. V.; Balashov S. M.; **Canesqui A. Mara**; Parada S.; Danilov Yu; Moshkalev A. S.; A. Formation of thin, flexible, conducting films composed of

multilayer graphene. **Bulletin of The Russian Academy of Sciences: Physics**. v.78, p.1357 - 1361, 2014.

6) ALAFERDOV, A. V.; Savu R.; **Canesqui A Mara.**.; Vaz A. R.; Ermakov V. A.; Moshkalev S. A.; Study of the thermal contact between carbon nanotubes and a metal electrode. **Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron, and Neutron Techniques**, p.607 - 611, 2013.

7) **CANESQUI, M.A.**, R. Savu, S.A. Moshkalev, J.A. Diniz, Highly Conductive Multilayer Graphene Films Flexible Heater Application. Abstract #1743, AVS 66th International Symposium & Exhibition, Columbus, Ohio, USA, Oct. 2019.

5.2. PERSPECTIVAS

Como proposta para pesquisas futuras, podemos listar as oportunidades de otimização de todas as etapas do processo, tais como:

i) Separação das nanofitas com melhores propriedades (razão de aspecto) pelo método de centrifugação na fase líquida.

ii) Otimização do processo de filtração a vácuo para melhor compactação dos filmes, resultando assim em filmes mais densos e compactos.

iii) Melhorar a compactação no processo de prensagem dos filmes fabricados para conseguir melhores valores de resistividade elétrica, sendo próximo ou menor de$1{,}0 \times 10^{-4} \Omega$. cm.

iv). Desenvolver processo de deposição de filmes com tamanhos maiores (formato A4 ou maior).

v) Estudo detalhado das propriedades térmicas (condutividade térmica) dos filmes.

vi) Pesquisas em aplicações dos filmes em aquecedores flexíveis, antenas RFID e sensores.

REFERÊNCIAS

AKBARI, M., Khan, M. W. A., Hasani, M., Björninen, T., Sydänheimo, L., &Ukkonen, L..Fabrication and characterization of graphene antenna for low-cost and environmentally friendly RFID tags. **IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters**, v.15, 1569-1572.2016.

ANDRADE, A. Q. de. **Sequenciamento e programação de lavra com alocação de equipamentos de carga.** 2014.80f. Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo 2014.

BALANDIN, A. A. et al. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. **Nano Letters**, v. 8, n. 3, p. 902–907, mar. 2008.

BERGER, C. et al. Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-Based Nanoelectronics. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 52, p. 19912–19916, dez. 2004.

BRADBURY SAVILE; JOY C. DAVID; FORD J. BRIAN. **Scanning electron microscope.** Enciclopédia Britannica. 2019. Disponível em: <https://www.britannica.com/technology/scanning-electron-microscope>. Acesso em: fev.2020.

BUNDY, F. P. et al. Diamond-Graphite Equilibrium Line from Growth and Graphitization of Diamond. **The Journal of Chemical Physics**, v. 35, n. 2, p. 383–391, ago. 1961.

CANÇADO, L. G. et al. Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies. **Nano Letters**, v. 11, n. 8, p. 3190–3196, 10 ago. 2011.

CHEUNG, J. H. et al. Progress Towards the Fabrication of Langmuir-Blodgett Thin Films of Conducting Polymers. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, 4 out. 2006. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/00268949008047838?needAccess=true>Acesso em: 28 mar. 2020.

COLEMAN, J. N. Liquid-Phase Exfoliation of Nanotubes and Graphene. **Advanced Functional Materials**, v. 19, n. 23, p. 3680–3695, 9 dez. 2009.

CORCUERA, V. C. et al. Caracterização térmica de materiais obtidos por compactação de grafite expandida. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 29, n. 2, p. 14, 2010.

COSTA CARLOS A. R., Heterogeneidade da Capacidade Dissipativa e do Módulo de Young em Superfícies Poliméricas: Contraste de Fase em AFM com Contato Periódico. **Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 12, n. 3, p. 188–192, 2002.

CARVALHO, Lauro.Wikimediacommons, Estrutura básica de um sistema de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X. 18 julho 2009. Disponível em: <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=7333636>. Acessoem: jan. 2020.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre, EDIPUCRS,2007.58p.

EDA, G.; CHHOWALLA, M. Chemically derived graphene oxide: towards large-area thin-film electronics and optoelectronics. **Advanced Materials**, v. 22, n. 22, p. 2392–2415, 2010.

FAN Chi, Bian Wu, Rongguo Song, Yutong Zhao, Yahui Zhang, Daping He. Electromagnetic shielding and multi-beam radiation with high conductivity multilayer graphene film. **Carbon** 155, 506 - 513, 2019.

FERREIRA, Marystela . Técnicas de caracterização para investigar interações no nível molecular em filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB). **Química. Nova***,* vol.28, n.3, pp.502-510, 2005.

GIROTTO, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 639–647, 2002.

GLENN ELERT. **The physics hypertext book**.1998. Disponível em: <https://physics.info>. Acesso em: jan. 2020.

GREGG E. CHILDS; LEWIS J. ERICKS AND ROBERT L. POWELL. **Thermal Conductivity of Solids at Room Temperature and Below: A Review and**

compilation of the literature. Janeiro de 1973. 623p.Dissertação. Institute for Basic Standards Nacional Bureau. Estados Unidos 1973.

HINRICHS, R.; VASCONCELLOS, M. A. Z. **Técnicas instrumentais não destrutivas aplicadas a gemas do Rio Grande do Sul**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Geologia. Porto Alegre. 2014.196p.

IsotropicGraphite G/HK Series.Tokai CarbonCo.,LTD. Disponível em: <https://www.tokaicarbon.co.jp/en/>. Acesso em: jan. 2020.

INAGAKI Michio, Feiyu Kang, in ***Materials Science and Engineering of Carbon****, X-ray Photoelectron Spectroscopy ,*p 338 *1st Edition* 2016.

IWASHITA, N.; **Materials Science and Engineering of Carbon**; X-ray Powder Diffraction.**,** Japão, Tsinghua University, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology: Butterworth-Heinemann, jun. 2016, 338p.

JIANG H., Huatao Wang, Ge Liu, Zhiwei Su, Jianfeng Wu, Junpeng Liu, Xinni Zhang, Youqiang Chen, Weiwei Zhou. Light-weight, flexible, low-voltage electro-thermal film using graphite nanoplatelets for wearable/smart electronics and deicing devices. **Journal of Alloys and Compounds** v.699, 1049 – 1056, 2017.

KHAN, Z. U. et al. A Review of Graphene Oxide, Graphene Buckypaper, and Polymer/Graphene Composites: Properties and Fabrication Techniques. **Journal of Plastic Film & Sheeting**, v. 32, n. 4, p. 336–379, out. 2016.

KIM, Y. A. et al., Fabrication of High-Purity Double-Walled Carbon Nanotube Buckypaper. **Chemical Vapor Deposition**, v. 12, n. 6, p. 327–330, jun. 2006.

KUMAR R., Sahoo S., Joanni E. *et al.* A review on synthesis of graphene, h-BN and MoS_2 for energy storage applications: Recent progress and perspectives. ***Nano Res.*** 12, 2655–2694 (2019).

LENG, T. et al. Screen-Printed Graphite Nanoplate Conductive Ink for Machine Learning Enabled Wireless Radiofrequency-Identification Sensors. **ACS Applied Nano Materials**, v. 2, n. 10, p. 6197–6208, 25 out. 2019.

LEONARD BOND. **Conductivity and Resistivity Values for Misc. Materials**. Disponível em: <https://www.nde-ed.org/AboutNDT/aboutndt.htm>. Acesso em: jan.2020.

LOBATO E. **P28_RT41_MINISTERIO MINAS E ENERGIA_Perfil_da_Grafita.pdf**. Ministério de Minas e Energia, set. 2009. Disponível em:http://www.jmendo.com.br. Acesso em: dez. 2019.

MICCOLI, I. et al. The 100th Anniversary of the Four-Point Probe Technique: The Role of Probe Geometries in Isotropic and Anisotropic Systems. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 27, n. 22, p. 223201, 10 jun. 2015.

NAVIK, R. et al. Curcumin-Assisted Ultrasound Exfoliation of Graphite to Graphene in Ethanol. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 48, p. 96–102, nov. 2018.

NOVOSELOV, K. S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 22 out. 2004.

OLSON D. **Graphite-statistics-and information**. Disponível em: <https://www.usgs.gov/centers/nmic/graphite-statistics-andinformation>. Acesso em: 3 fev. 2020.

OSIPOV, V. A.; NESTERENKO, V. O.; SHUKRINOV, Y. M. The International Conference on Theoretical Physics `Dubna-Nano 2008'. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 129, p. 011001, 1 jul. 2008.

PALIOTTA L., G. De Bellis, A. Tamburrano, F. Marra, A. Rinaldi, S.K. Balijepalli, S. Kaciulis, M.S. Sarto. Highly conductive multilayer-graphene paper as a flexible light weight electromagnetic shield*,* **Carbon** v. 8**,** 260 –271, 2015.

PIERSON, H. O. **Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes Processing, Properties and Applications**; Estados Unidos, 1ªedição, Noyes Publications, dezembro 1994 .419p.

PINTO, J. R.; Kitassato (Matraz com tubuladura lateral). **Revista de Ciência Elementar**, Portugal, Universidade do Porto, v. 2, n. 1, 292p., 30 mar. 2014.

PRITHU MUKHOPADHYAY; RAKESH K. GUPTA. **Graphite, Graphene, and Their Polymer Nanocomposites**. Estados Unidos, CRC Press, 1ª edição, 30 outubro, 2012 631p.

RAZA, H. **Graphene Nanoelectronics - Metrology, Synthesis, Properties and Applications**. Estados Unidos, University of Iowa, Springer, 14 de março de 2012,624p.

REINA ALFONSO et al., Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition, **Nano letters**, v. 9, p. 30–35, 2009.

RIBEIRO, D. Bomba de vácuo. **Revista de Ciência Elementar**, v. 2, n. 1, 30 março. 2014. Disponível em: <http://rce.casadasciencias.org/art/2014/118>. Acesso em: 29 mar. 2020.

RIO, E.; BOULOGNE, F.; Withdrawing a Solid from a Bath: How Much Liquid Is Coated? **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 247, p. 100–114, set. 2017.

SEGUNDO VIEIRA J. E. D; VILAR E. O. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos**., v. 11, n. 2, p. 54–57, 2016.

SILVA, E. P. D. **Filmes de grafeno para aplicação como óxido condutor transparente.** 2014. 104f. Dissertação - Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Rio de Janeiro, 2014.

TENG Ch., Dan Xie, Jianfeng Wang, Zhi Yang, Guangyuan Ren, and Ying Zhu. Ultrahigh Conductive Graphene Paper Based on Ball-Milling Exfoliated Graphene. **Adv. Funct. Mater**. v. 27, 1700240, p.1-7, 2017.

Ultrasonic Cleaning: Fundamental Theory and Application. Disponível em: <https://www.ctgclean.com/>. Acesso em: fev 2020.

YI, M.; SHEN, Z. A Review on Mechanical Exfoliation for the Scalable Production of Graphene. **Journal of Materials Chemistry,** v. 3, n. 22, p. 11700–11715, 2015.

YANG W., Yichen Gong, Xuefan Zhao, Tianyu Liu, Yiyin Zhang, Feng Chen, and Qiang Fu. Strong and Highly Conductive Graphene Composite Film Based on the Nanocellulose-Assisted Dispersion of Expanded Graphite and Incorporation of Poly (ethylene oxide). **ACS Sustainable Chem.***Eng*. v.7, p.5045−5056, 2019.

ZHU, Y. et al. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. **Advanced Materials**, v. 22, n. 35, p. 3906–3924, 15 set. 2010.

ANEXO

APLICAÇÕES DE NANOFITAS EM DISPOSITIVOS

I. AQUECEDORES POR EFEITO JOULE (Cortesia Dr. Alfredo Vaz, CCSNano).

Os filmes condutores fabricados pelo método de filtração a vácuo foram testados em dispositivos aquecidos pelo efeito Joule.

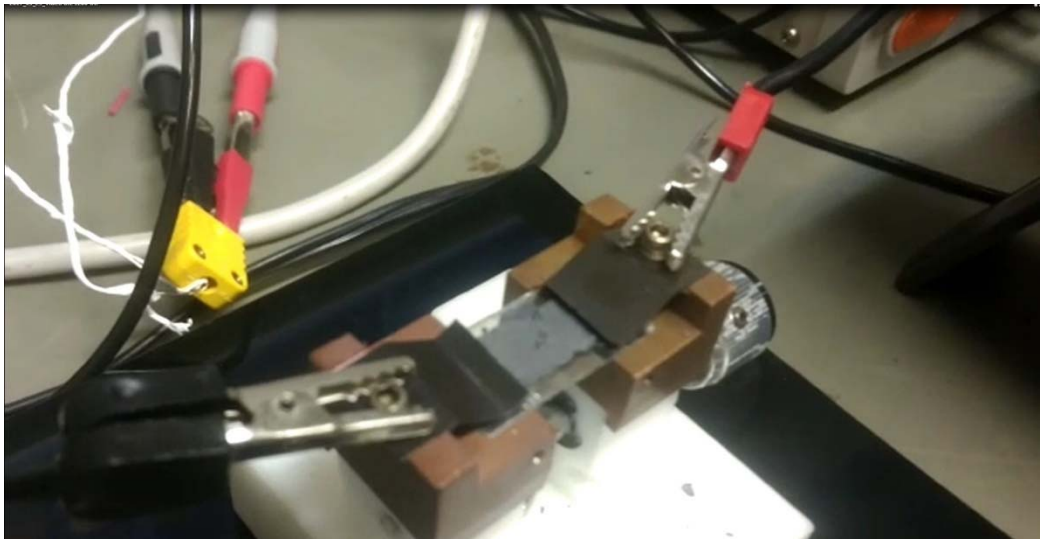


Figura A1 - Filme de grafeno/nanografite fixo entre dois eletrodos de cobre, sem passagem de corrente.

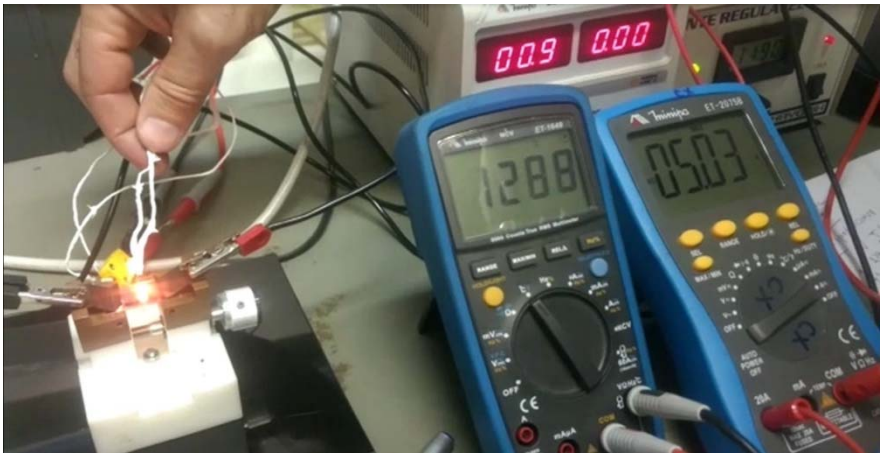


Figura A2. Filme de grafeno/nanografite durante aquecimento pela corrente elétrica, potência aplicada ~ 100 W. O termopar detecta temperatura máxima atingida, em ar, ~1288º C.

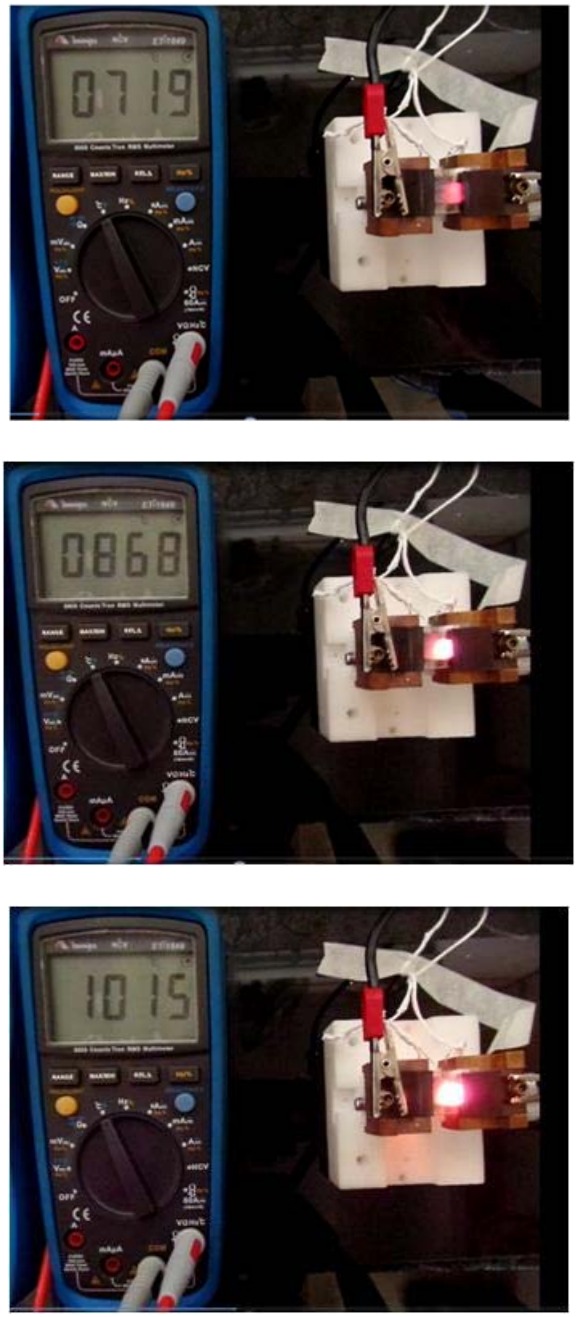


Figura A3. Filme de grafeno/nanografite durante aquecimento pela corrente elétrica, variando potência aplicada.

II. SENSORES DE DEFORMAÇÂO MECÂNICA:

(Alaferdov, A V; Savu, R; Rackauskas, T A; Rackauskas, S; **Canesqui, M A**; De Lara, D S; Setti, G O; Joanni, E; De Trindade, G M; Lima, U B; De Souza, A S; Moshkalev, S A. A wearable, highly stable, strain and bending sensor based on high aspect ratio grafite nanobelts. **Nanotechnology**, v.27, p.375501 - 375501-9, 2016)

Figura A4. Deposição de filme de nanofitas pela técnica Langmuir Blodgett (LB): cubeta utilizada para deposição.

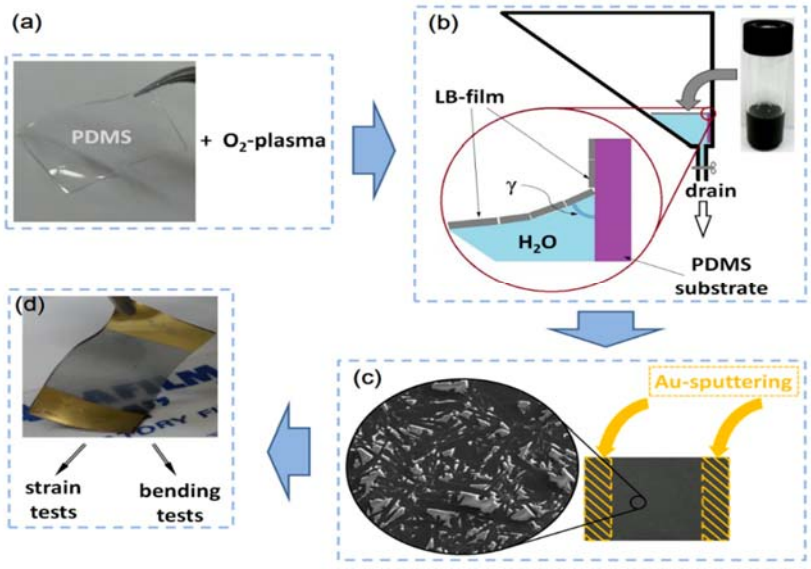


Figura A5. Preparação do substrato em PDMS para deposição do filme de nanofitas: (a) substrato antes do processo, (b) deposição pelo método LB, (c) filme semitransparente de nanofitas em PDMS, com contatos de ouro, (d) sensor fabricado.

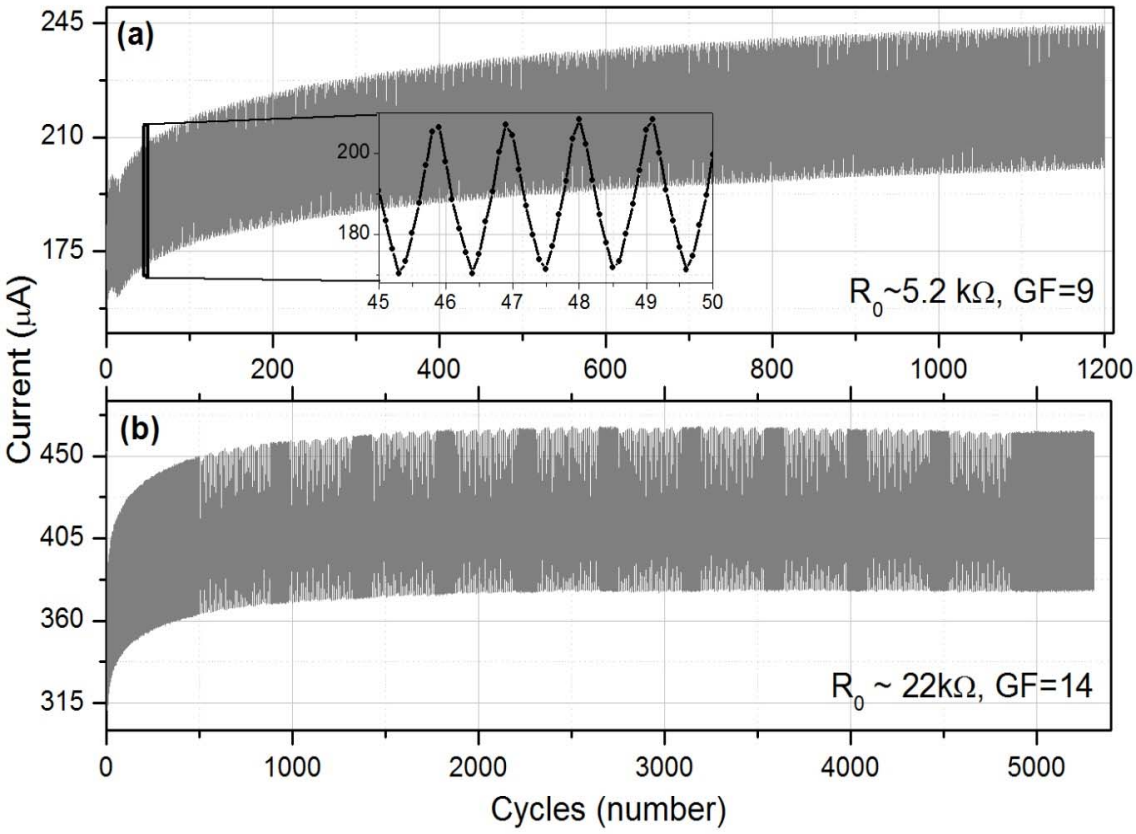


Figura A6. Resultados de medidas de corrente no sensor de deformações (*strain*) cíclicas: (a) 1200 ciclos, (b) 5500 ciclos. Pode ser observada a estabilização dos resultados depois de uma serie inicial (~1000 ciclos) de deformações.

III. ANTENAS RFID (Resultados - cortesia de Ursula Fernanda Salazar Roggero, doutoranda, FEEC)

Publicação utilizada como referência neste trabalho:

IEEE ANTENNAS AND WIRELESS PROPAGATION LETTERS, VOL. 15, 2016 1569

Fabrication and Characterization of Graphene Antenna for Low-Cost and Environmentally Friendly RFID Tags

Mitra Akbari, *Student Member, IEEE*, M. Waqas A. Khan, *Student Member, IEEE*, Masoumeh Hasani, *Student Member, IEEE*, Toni Björninen, *Member, IEEE*, Lauri Sydänheimo, *Member, IEEE*, and Leena Ukkonen, *Member, IEEE*

Tabela A1. Comparação do designdas antenas.

	Referência (Akbari et al, 2016)	**Fabricada (CCSNnao, 2019)**
Substrato	Papelão	Papelão
Antena	Baseada em grafeno	Grafeno buckypaper (grafite)
Geometria	Dipolo plano	Dipolo plano
Frequência	860 – 960 MHz (UHF)	860 – 960 MHz (UHF)
Técnica	Deposição doctor-blade de tinta baseada em grafeno	Corte de buckypaper e colagem direta

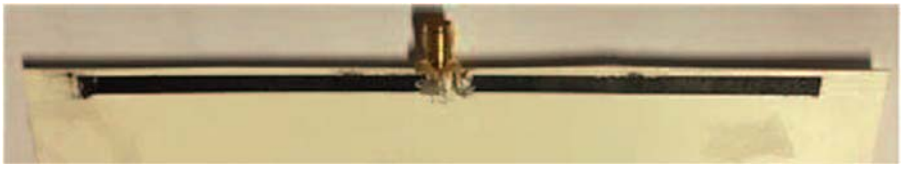


Figura A7- Vista de antena tipo dipolo (Akbari et al, 2016).

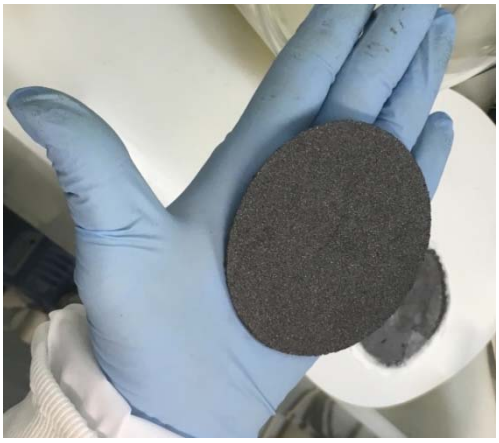


Figura A8 - Filme de grafeno utilizado para fabricação de antena, diâmetro 7 cm, densidade do material 1,5 g/cm^3.

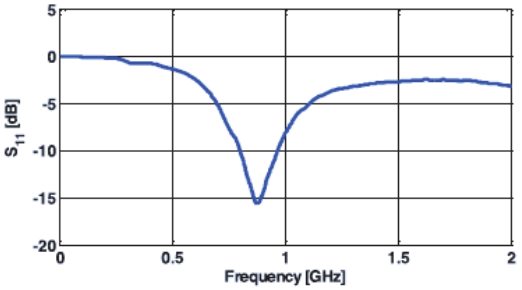
Figura A9. Antena fabricada, comprimento 14 cm

Tabela A2. Comparação dos parâmetros de antenas.

	Tinta grafeno (Akbari et al, 2016)	**Buckypaper (CCSnano, 2019)**
Resistência de folha	1.9 Ω/sq	0.1 Ω/sq
Espessura	42 μm	130 μm
Condutividade	1.3 x 10^4 S/m	7.8 x 10^4 S/m

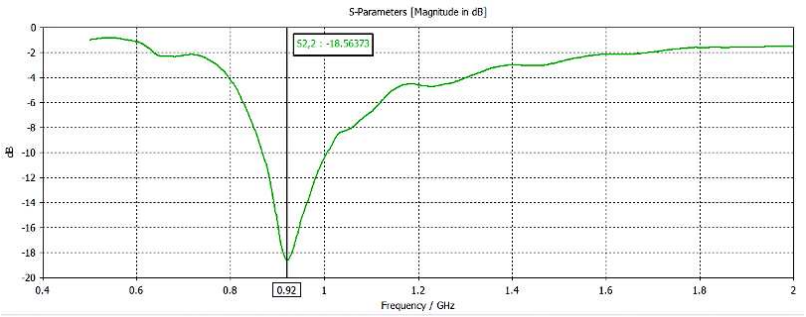
Como pode ser visto na Tabela A2, antena fabricada no CCS

Nano tem parâmetros elétricos superiores.



@889 MHz
→ 97% radiação
→ 3% reflexão

CCSNano, 2019



@920 MHz
→ 98.6% radiação
→ 1.4% reflexão

Figura A10 - Comparação de parâmetros S_{11} (reflexão), medidos com VNA (vector network analyser).

Na Figura A10, pode ser verificado o melhor desempenho da antena fabricada, em termos de parâmetros S_{11}. Caracterização das antenas fabricadas em filmes flexíveis condutores de grafeno está em andamento.