

# ANAIS

## EICTI 2017

6° Encontro de  
Iniciação Científica

2° Encontro de Iniciação  
ao Desenvolvimento  
Tecnológico e Inovação

4 a 6 de outubro de 2017

Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA)  
Av. Tarquínio Joslin dos Santos, nº 1000  
Foz do Iguaçu, Paraná – Brasil



Realização:



Apoio:



# **OBTENCION DE MATERIALES CON ESTRUCTURA TIPO GRAFENO POR EXFOLIACION MECANICA EMPLEANDO EL METODO DE “BALL MILLING”**

**HUG ROJAS, RONALD MOISES.**

Estudiante do Curso de Engenharia Física, bolsista (IC-UNILA) - ILCVN – UNILA;

E-mail: ronald.rojas@aluno.unila.edu.br;

**Garcia Basabe, Yunier Professor Orientador**

Docente/pesquisador do curso. Engenharia Física. –ILACVN – UNILA.

E-mail: yunier.basabe@unila.edu.br

## **1 INTRODUÇÃO**

La síntesis de nuevos materiales con desempeño y propiedades optimizadas es un área en constante evolución en la tecnología de la ciencia y materiales. Un avance significativo en el área de materiales ha sido la descubierta del grafeno, siendo unos de los materiales más promisorios debido a que posee excelentes propiedades eléctricas, mecánicas, ópticas y térmicas, entre otras. En los últimos años se han desarrollado varios métodos para la obtención de este material como: exfoliación mecánica, exfoliación química y deposición química a vapor (CVD) entre otras. Sin embargo cada de uno de ellos presentan sus ventajas y desventajas, por lo que la obtención del grafeno es un área de investigación que aún está en constante crecimiento. En muchas de las posibles aplicaciones es necesario uso de grandes cantidades de grafeno por lo que es necesario desarrollar un método para su producción a larga escala. En el presente trabajo se estudiara la obtención de grafeno a partir de la exfoliación mecánica de grafito prístino utilizando el método de ball milling como una posible alternativa para producción de grandes cantidades de esta material. El objetivo Principal del trabajo es desarrollar y optimizar una metodología que permita obtener grafeno y grafeno dopado a partir del método de exfoliación mecánica usando un molino de bolas. Realizar un estudio sistemático de las condiciones de molida, como tiempo de molida, número de bolas, velocidad de rotación, medio húmedo o seco y atmósfera en el interior del recipiente durante la molida.

## **2 METODOLOGIA**

Para la preparación del material contamos con un molino de bolas modelo Retsch P100, utilizando recipiente y bolas de acero inoxidable y como materia de partida será utilizado grafito con 99.6 % de grado de pureza y tamaño medio de partículas de 150 µm. La molida se efectuó primeramente en un medio seco a

atmósfera normal o con atmósfera de gases inertes (N<sub>2</sub>) dentro de recipiente para evitar la formación de otros compuestos no deseados durante el proceso de molienda. Se preparó un conjunto de 14 muestras variando parámetros como velocidad de rotación entre 150, 200 y 300 rpm, manteniendo el tiempo constante de 24 horas en un medio seco con una relación masa de grafito/bola de 1:100. Se investigó el efecto del tiempo preparando muestras moliendo por 3, 6 y 12 h a 150 y 300 rpm. Posteriormente se estudió la influencia del número de bolas, reduciendo a la mitad y duplicando la cantidad, manteniendo los rpm y el tiempo constante. Las muestras fueron caracterizadas por microscopía electrónica de barradura (MEB) y Fuerza Atómica (AFM) para estudiar la morfología del material. Las muestras fueron caracterizadas por espectroscopia Raman e Infra-rojo (IR). Los cambios en la estructura cristalina debido a las diferentes condiciones de medida fue estudiado por Difracción de Rayos X (DRX).

### **3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

Un avance significativo en el área de materiales ha sido la descubierta del grafeno, siendo uno de los materiales más promisorios debido a que posee excelentes propiedades eléctricas, ópticas y térmicas, entre otras [1-2]. Grafeno es un estado alotrópico del carbono compuesto por una única capa de átomos enlazados por medio de una hibridación del tipo sp<sup>2</sup> formando así una estructura estrictamente bidimensional [3]. Según la estructura electrónica de banda, el grafeno es considerado como un semimetal, pues en determinados puntos (puntos de Dirac) presenta una energía de banda prohibida igual a cero, limitando sus aplicaciones como semiconductor [1]. El dopaje de grafeno con otros hetero-átomos (N, B, P, etc.) está encaminado a desarrollar estructuras semiconductoras tipo grafeno para aplicaciones en dispositivos opto-electrónicas [4]. El hecho del grafeno presentar alta transparencia de la luz visible permite que sea un excelente candidato para electrodos transparentes que conforman las celdas solares orgánicas [5]. En los últimos años se han desarrollado varios métodos para la obtención de este material como: exfoliación mecánica y exfoliación química, crecimiento epitaxial y deposición química a vapor (CVD) [3, 6-7]. Sin embargo cada uno de ellos presentan sus ventajas y desventajas, por lo que la obtención del grafeno es un área de investigación que aún está en constante crecimiento. El grafeno por exfoliación mecánica puede ser obtenido a través del grafito. Este último es una estructura tridimensional de varias capas de carbono unidas por fuerzas de Van der Waals [7]. Debido a que estas fuerzas intercapas son débiles comparadas con las fuerzas que unen las átomos de carbono en la misma capa, facilitando la obtención del grafeno. La obtención del grafeno por exfoliación mecánica del grafito usando una cinta adhesiva resultó en el premio Nobel de Física del 2010 para los investigadores Rusos Andre Geim y Konstantin Novoselov. Una de las principales deficiencias de ese método es la poca homogeneidad, la presencia de

defectos e impureza en el material. Sin embargo el método de exfoliación mecánica permite la producción de grafeno a mayor escala con menor costo que las otras alternativas anteriormente mencionadas. Recientemente algunos trabajos presentan la obtención de grafeno y grafeno dopado a partir de exfoliación mecánica utilizando el método de “ball milling” [7-9]. Sin embargo muy poco se conoce aún de como optimizar y disminuir los defectos del material obtenido por este método. Por tal motivo en el presente proyecto se pretende desarrollar un método para la obtención de grafeno a partir de moler muestras de grafito en diferentes condiciones .

#### **4 RESULTADOS**

Los resultados encontrados muestran que la exfoliación es mas eficiente a baja velocidad de rotación (150 rpm que a altas velocidades de rotación 250 y 300 rpm). También se pudo observar que muestras sin atmósfera de Nitrógeno ( $N_2$ ) y 24 horas de molida tiende a amorfizar por lo que se concluye que la presencia de  $N_2$  juega un papel importante en la exfoliación. El estudio de la morfología por MEB del grafito molido a 150 rpm obtenida por 3, 6 y 12 horas mantiene una morfología similar al grafito de partida mientras que después de 24 horas la muestra tiene un formato esférico. El análisis de las muestras por espectroscopia Raman muestra la presencia de grafeno defectuoso para altas velocidades de rotación. La estructura cristalina investigada por DRX del grafito obtenido a altas velocidades de rotación durante 24 horas muestra que tiene una perdida significativa de cristalinidad, mientras que la muestra de 150 rpm aun presenta cristalinidad con una disminución del tamaño de los cristales.

#### **5 CONCLUSÕES**

Podemos concluir que la calidad de la exfoliación es dependiente de las condiciones de molida como de velocidad de rotación. Los resultados encontrados nos permiten concluir que para bajas velocidades de rotación la muestra de grafeno obtenida es menos defectuosa y mantiene su cristalinidad, el tiempo de molida también tiene influencia sobre la morfología del material, concluyendo parcialmente que tiempos entre 12 y 24 horas podrían ser los mas adecuados para obtener un grafeno de mejor calidad. La presencia de atmósfera de Nitrógeno favorece la exfoliación.

#### **6 PRINCIPAIS REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, Science, 2004, 306, 666-669.
2. A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov and A. K. Geim, Rev. Mod. Phys., 2009, 81, 109–162.
3. C. Soldano, A. Mahmood, E. Dujardin,. Carbon. 2010, 48: 2127-2150.

4. D. Usachov, O. Vilkov, A. Grüneis, D. Haberer, V. K. Adamchuk, A. B. Preobrajenski, P. Dudin, A. Barinov, M. Oehzelt, C. Laubschat and D. V. Vyalikh, *Nano Lett.*, 2011, 11, 5401–5407.
5. Z. Liu, J. Li, F. Yang, *Adv. Mater.*, 2013, 25, 4296-4301.
6. Kholmanov IN, Cavaliere E, Cepek C, Gavioli L. *Carbon*. 2010, 48: 1619-1625.
7. Pei QX, Zhang YW, Shenoy VB. *A. Carbon*. 2010, 48: 898-904.
8. W. Zhao, M. Fang, F. Wu, H. Wu, L. Wang, G. Chen, *J. Mater. Chem.*, 2010, 20, 5817–5819.
9. V. León, M. Quintana, M. A. Herrero, J. L. G. Fierro, A. de la Hoz, M. Prato, E. Vázquez,.