



GRAFENO: CARBONO EM DUAS DIMENSÕES

Bruno B. Corona, Filipe L. Dal Ri, Marco A. O. Passos, Pedro Z. Segnini, Vitor Z. Segnini
bruno.corona@usp.br, filipe.ri@usp.br, marco.passos@usp.br, pedro.segnini@usp.br,
vitor.segnini@usp.br

RESUMO

1. Introdução

O carbono possui um papel único na natureza devido a sua formação, a qual é feita pela fusão de três partículas alfa, que é um processo essencial para todos os elementos de maior massa. Além disso, a capacidade dos átomos de carbono em formar redes complexas (de ligações químicas entre átomos) é fundamental para a química orgânica, pois é a base da existência da vida, da maneira como é conhecida atualmente

Somado a isso, o carbono é um dos elementos mais intrigantes da tabela periódica, pois ele possui várias formas alotrópicas, umas conhecidas desde a antiguidade, como o grafite e o diamante, e outras que vieram a ser conhecidas a apenas 10-20 anos atrás, como o fulereno e os nanotubos de carbono. Temos ainda que o formato bidimensional (grafeno) apesar de já ser conhecido desde 1947, ele foi aplicado na tecnologia recentemente (2004). O grafeno é interessante pois ele obedece a uma relação linear de dispersão e se comporta como uma partícula sem massa para a relatividade.

Um grupo de físicos da Universidade de Manchester conseguiu produzir o grafeno, em 2004, através do método da clivagem micromecânica, o qual foi uma revolução para essa área. Esse método se baseia na extração de uma única camada de átomos de carbono do grafite. O grafite é um dos alótropos do carbono que é organizado na forma de camadas e pode ser visto como cristais de grafeno bidimensionais fracamente unidos, ou seja, empilhados. Os pesquisadores conseguiram evitar problemas na estabilidade dos pequenos cristalitos partindo de cristais grandes e tri-dimensionais aliados com a clivagem micromecânica.

Esse método da clivagem micromecânica não permite a obtenção das folhas de grafeno em larga escala (industrial). Esse método é baseado e desenvolvido no crescimento epitaxial, ou seja, a deposição de uma fina película monocristalina sobre um substrato monocristalino. Dessa forma, as amostras obtidas pelo crescimento epitaxial mostram problemas de uniformidade dimensional, além de que a propriedades intrínsecas do material, nesse caso o grafeno, pode ser alterada dependendo do substrato que for utilizado.

1.1 Microestrutura



O grafeno é formado por uma folha plana de átomos de carbono, que são organizados em células hexagonais, sendo que esses átomos são hibridizados na forma sp^2 . Os átomos de carbono formam ligações covalentes entre si com um ângulo de 120° entre as ligações, dessa forma, os átomos ficam dispostos nos vértices do hexágono regular, em uma estrutura bidimensional denominada de honeycomb. O grafeno é considerado como uma estrutura precursora para outros tipos de alótropos do carbono, como o fulereno, os nanotubos de carbono e a grafite

1.2 Célula Unitária

A célula unitária do grafeno é formado por dois tipos de átomos de carbono equivalentes, que são identificados como A e B. Esses dois átomos equivalentes são delimitados pelos vetores a_1 e a_2 que podem ser escritos da seguinte forma:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} (+\hat{x} + \sqrt{3}\hat{y})$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2} (-\hat{x} + \sqrt{3}\hat{y})$$

Possuindo assim a seguinte forma:

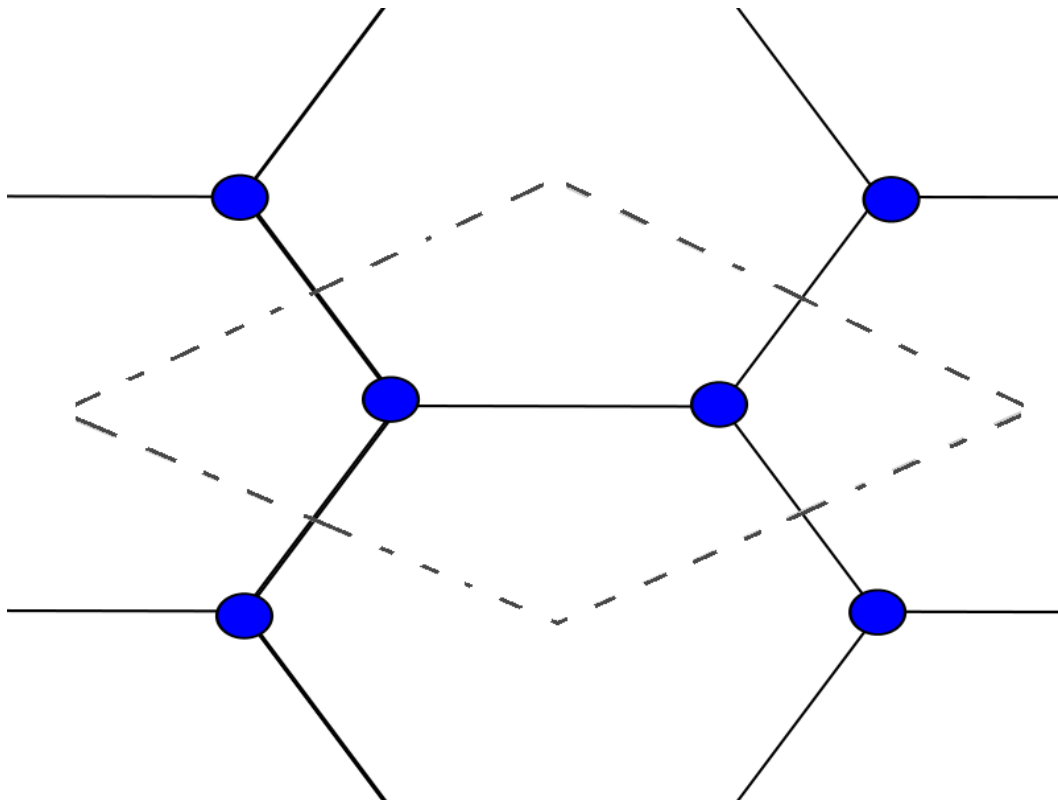


Figura 2 - Célula Unitária do grafeno

1.3 Estrutura Eletrônica

O grafeno apresenta uma diferença infinitesimal entre as bandas de energias, de modo que o “gap” entre as bandas seja muito pequeno.

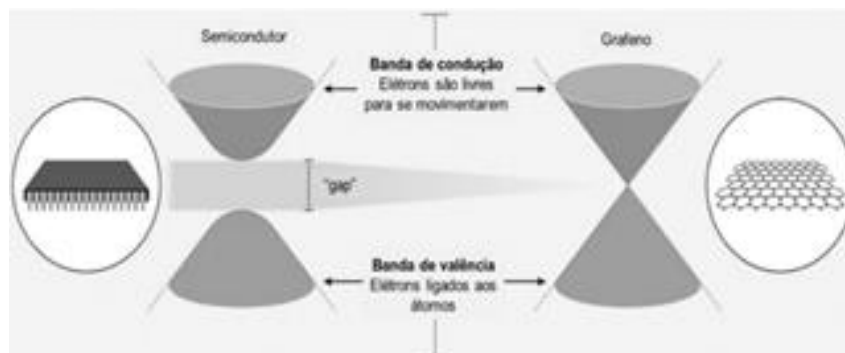


Figura 1 - Estrutura eletrônica do grafeno.

Dessa forma, os elétrons em uma única camada de grafeno possuem o comportamento de partículas sem massa, movendo-se assim com mais facilidade e maior agilidade, podendo atingir velocidades de deslocamento da ordem de 10^6 m/s

2. Propriedades

Um dos motivos que atrai muito a atenção de cientistas para o grafeno são suas características semelhantes ao espectro de Dirac para fermions sem massa e não com a descrição de Schrödinger por conta da própria estrutura do grafeno. Fermions são partículas físicas como elétrons, pósitrons e prótons, diferentes de antipartícula (que constituem a antimatéria), descrita também pela equação de Dirac. No espectro de Dirac para fermions sem massa, os elétrons e pósitrons são descritos por componentes diferentes de uma mesma equação de comprimento de onda, isto é, eles são conjugados e devem ser classificados simultaneamente. Essa simultaneidade é chamada Charge-Conjugation Symmetry¹, isso significa que o spin e o movimento das partículas são conectados intimamente, de maneira que o spin só pode ser direcionado ao longo da sua trajetória de movimento (para partículas, para antipartículas ele deve ser direcionado contra a trajetória). O motivo pelo qual as partículas carregadas no grafeno são descritas pelo Espectro de Dirac, é por conta da estrutura cristalina do grafeno que possui 2 subdivisões na sua malha, formando a subdivisão de carbonos A e a de carbonos B. Saltos quânticos das partículas entre essas duas subdivisões criam duas bandas de energia e uma intersecção (conhecida como Ponto de Dirac²) com espectro cônico de energia. Como resultado, o elétron presentes na camada de valência consegue passar à camada de condução com velocidade próxima a da luz, como se o mesmo não possuísse massa.

Em situações comuns de energia ($E > 0$), as partículas carregadas se comportam de maneira convencional. Todavia, com energia negativas ($E < 0$), se a camada de valência não está completa, os



vazios não ocupados se comportam como quasipartículas carregadas positivamente. É importante destacar novamente que as vacâncias e os elétrons são descritos por equações distintas de Schrödinger, o que não ocorre nesse caso, em que as partículas são descritas simultaneamente por uma mesma equação, mas componentes diferentes, como indica a teoria de Charge Conjugation Symmetry. Essa simetria é consequência da simetria do cristal de grafeno, pois as quasipartículas devem ser descritas por uma função de comprimento com duas variáveis que relacionam as bandas A e B. Isso introduz o conceito de quiralidade, que são possíveis estados de posição e energia às quasipartículas, isto é, certo grau de liberdade interno aos carregadores de carga.

3. Processamento

Segundo Nascimento [12], existem quatro métodos principais para a obtenção do grafeno, são eles: esfoliação em fase líquida, deposição química a vapor (CVD), esfoliação micromecânica e crescimento epitaxial em SiC. A esfoliação em fase líquida consiste na obtenção de folhas de grafeno em um substrato a partir do grafite, o qual passará por uma sonificação em diversos solventes até originar o produto final por sonificação. O CVD irá permitir o crescimento de grafeno sobre superfícies metálicas de Níquel, Cobre e Cobalto e é um processo limitado ao tamanho da superfície da amostra.

Já a esfoliação micromecânica consiste na obtenção de nano lâminas de grafeno originadas do grafite, depositando-o sobre um substrato de Silício oxidado. Uma desvantagem dessa técnica é que ela é inviável economicamente, já que produz volumes muito pequenos. Pode ser aplicada também a esfoliação química. Por fim, o crescimento epitaxial de grafenos em SiC consiste no aquecimento do substrato de SiC à temperaturas em torno de 1700°C. Nesta condição, ocorre a sublimação dos átomos de Si, onde os carbonos remanescentes se ligam na forma sp² do grafeno. Nessa técnica, o tempo de recozimento e a temperatura influenciam no número de camadas e uma desvantagem é que o grafeno pode apresentar padrões diferentes de crescimento.

4. Aplicações

Dentre as aplicações do grafeno pode-se citar:

Lentes de câmeras: apresenta ótimo desempenho como lentes de câmeras, pois é capaz de absorver 100% da luz incidente sobre ele. Além disso, elas aparecem como uma criação de lentes mais sensíveis e baratas garantindo lentes 1000 vezes mais sensíveis do que as lentes de câmeras convencionais.

Baterias: elas apresentam maior densidade energética e maior durabilidade. O grafeno forma um compósito com partículas de SnO₂, por exemplo, e apresentam uma bateria com maior capacidade,



sendo 23 vezes maior do que a de baterias convencionais que não apresentam o grafeno em sua composição.

Eletrodos transparentes: devido a alta estabilidade térmica, mecânica e química do grafeno e sua altíssima flexibilidade o grafeno mostra ser uma ótima alternativa para a criação de telas para computadores, smartphones, tablets, televisores e outros equipamentos que apresentam display.

Dessalinização da água do mar: São usadas lâminas de grafeno com apenas uma camada de átomos de carbono. Nessa lâmina, existe a presença de poros, em um tamanho que permite a passagem das moléculas de água, mas não as de sal. Cada poro é colocado na ordem de 1 bilionésimo de metro na estrutura do grafeno.

5. Mercado

Entre as marcas que já estão trabalhando no mercado de produtos que apresentam grafeno em sua composição encontram-se: Ford, Samsung e Vollebak.

A Ford, juntamente com a Eagle Industries e a XG Sciences, desenvolveu uma forma de utilizar o grafeno em pequenas quantidades, sendo pioneira na indústria automotiva. O material será aplicado na cobertura de linhas de combustível, bombas e motores, atuando como um super isolante acústico para tornar a cabine mais silenciosa.

A Samsung adotou o material no desenvolvimento de uma bateria. O Instituto Superior de Tecnologia da Samsung (SAIT) encontrou um mecanismo que usa sílica para sintetizar grafeno em uma estrutura 3D. O material se expande de forma análoga a de uma pipoca, criando bolas de grafeno que atuam como ânodo e cátodo em uma bateria de íons de lítio. Apresenta recarga muito rápida, de 12 minutos, contra uma hora para um modelo convencional de bateria.

Voltada para a criação de roupas, a Vollebak, criou a primeira jaqueta de grafeno do mundo. Para isso, transformou o grafite em grafeno formando pilhas que foram misturadas ao poliuretano para criar uma membrana super fina, que posteriormente foi ligada ao nylon, criando um material totalmente novo. Segundo os criadores, a jaqueta pode ser colocada no sol antes de ser utilizada e depois funcionar como um radiador quando em contato com o corpo, sendo extremamente útil em dias muito frios. Além disso, ela pode conduzir eletricidade, sem colocar em risco o corpo humano e reduzir a umidade, dispersando o suor de forma mais eficiente.

Palavras-chave: grafeno, aplicações, clivagem, fermion, Dirac.

Referências consultadas:

- [1] M. I. Katsnelson. Graphene: carbon in two dimensions. *Materials Today*, v. 10, n. 1-2, p.20-27, 2007.
- [2] Wonbong Choi , Indranil Lahiri , Raghunandan Seelaboyina & Yong Soo Kang (2010) Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 35:1, 52-71



- [3] VIEIRA SEGUNDO, J.; VILAR, E.. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, América do Sul, 2017.
- [4] BUENO, Maria Jannaira. Propriedades eletrônicas de grafeno com defeitos. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.
- [5] GRAPHENE innovation lowers cost of production. Austrália: Know How Magazine, 2017. Disponível em: <<https://sciencemeetsbusiness.com.au/graphene/>>. Acesso em: 29 out. 2018.
- [6] MARTIN, Lockheed. Lockheed Martin Achieves Patent For Perforene(TM) Filtration Solution, Moves Closer To Affordable Water Desalination. 2013. Disponível em: <<https://news.lockheedmartin.com/2013-03-18-Lockheed-Martin-Achieves-Patent-For-Perforene-TM-Filtration-Solution-Moves-Closer-To-Affordable-Water-Desalination>>. Acesso em: 29 out. 2018.
- [7] MAFRA, D. L. Dispersão de fônons na vizinhança do ponto de Dirac do grafeno por espalhamento Raman. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2008.
- [8] Zhang Y, Zhang L, Zhou C. Review of Chemical Vapor Deposition of Graphene and Related Applications. Acc. Chem. Res. 2013; 46: 2329-2339.
- [9] Sukosin Thongrattanasiri, Frank H. L. Koppens, and F. Javier García de Abajo. Phys. Rev. Lett. 108, 047401 – Published 27 January 2012
- [10] NASCIMENTO, J. P. Esfoliação Química do Grafite Natural em Misturas de Solventes Orgânicos: a Obtenção de Grafenos de Poucas Camadas. Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte, 2013;

GRAPHENE: CARBON IN TWO DIMENSIONS

Key-words: graphene, aplicações, hall effect, Dirac, spectrum, tunneling.