

Graphenoxid als Katalysator: Kohlenstoffmaterialien in Anwendungen jenseits der Nanotechnologie**

Jeffrey Pyun*

Graphen · Graphenoxid · Heterogene Katalyse · Kohlenstoffkatalyse · Oxygenierungen

Seit der bahnbrechenden Arbeit von Geim und Mitarbeitern haben Untersuchungen über Graphen und andere zweidimensionale Nanomaterialien aus sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff die moderne Chemie und Physik ebenso nachdrücklich beeinflusst wie die Materialwissenschaften.^[1] Die Anziehungskraft der Graphen-Materialien lässt sich mit ihren außergewöhnlichen elektrischen, optischen, elektrochemischen und mechanischen Eigenschaften begründen; besonders offensichtlich wird dies beim Vergleich mit anderen Kohlenstoffmaterialien.^[2] Während es früher noch kompliziert war, diese Materialien zu erhalten, sind nach großen Fortschritten in Synthese und Prozessierung (z. B. „nasschemische“ Syntheseverfahren, mikromechanisches Abblättern, Oxidations-/Reduktionsprotokolle, Epitaxie und Dampfabcheidung) nun beachtliche Mengen an qualitativ hochstehendem Graphen oder chemisch modifizierten Graphenen (CMGs) zugänglich.^[3]

Verglichen mit den angedeuteten Anwendungen ist der Einsatz von Graphen und CMGs als Katalysatoren für Synthesereaktionen ein vergleichsweise neues Gebiet, aber eines mit sehr großem Potenzial. Nanostrukturierte 1D-, 2D- und 3D-Kohlenstoffmaterialien waren schon zuvor sowohl als Träger als auch als metallfreie Katalysatoren untersucht worden (siehe Abbildung 1). Su und Mitarbeiter zeigten beispielsweise, dass partiell oxidierte Kohlenstoffnanzoröhren (CNTs) *n*-Butan katalytisch zu 1-Buten dehydrieren können (wenn auch mit weniger als 15 % Umsatz nach 100 h).^[4] Andere Kohlenstoff-Formen, einschließlich Kohlenstoff-Molekularsieben, wurden in katalytischen Oxidationen eingesetzt, doch für befriedigende Umsätze waren üblicherweise harsche

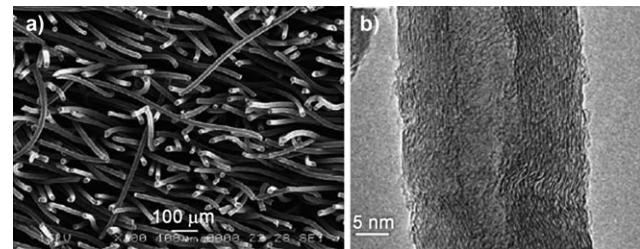


Abbildung 1. Beispiele für nanostrukturierte Kohlenstoffmaterialien in der Katalyse: a) SEM-Bild von mesoporösen Graphitmikrofasern auf Filz;^[7a] b) TEM-Bild mehrwandiger Kohlenstoffnanzoröhren.^[7b]

Bedingungen erforderlich (200 °C oder mehr und hohe Drücke).^[5] Überdies katalysieren auch natürliche Graphitflocken die Reduktion verschiedener substituierter Nitrobenzole zu den entsprechenden Anilinen mit Hydrazin als stöchiometrischem Reduktionsmittel.^[6]

Bei den bisherigen Anwendungen von Graphen und CMGs in Katalysen konzentrierte man sich auf deren Einsatz als Träger für katalytisch aktive Übergangsmetalle. In einem Beispiel wiesen Mülhaupt und Mitarbeiter nach, dass auf Graphenoxid dispergierte Palladiumnanopartikel Suzuki-Miyaura-Kupplungen hoch aktiv (mit Umsatzfrequenzen über 39000 h^{-1}) katalysieren können (siehe Abbildung 2).^[8]

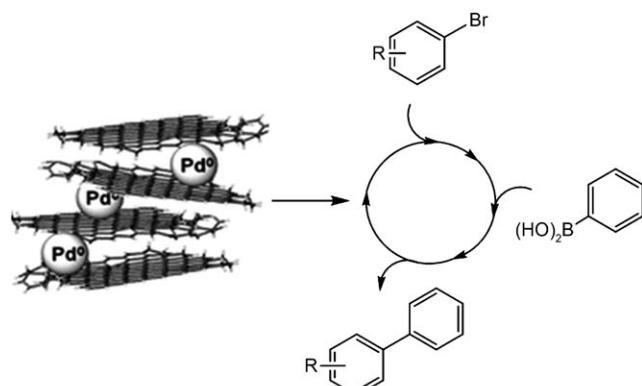


Abbildung 2. Palladiumnanopartikel auf Graphen vermitteln die Suzuki-Miyaura-Kupplung von Arylhalogeniden mit Boronsäuren (nach Lit. [8]).

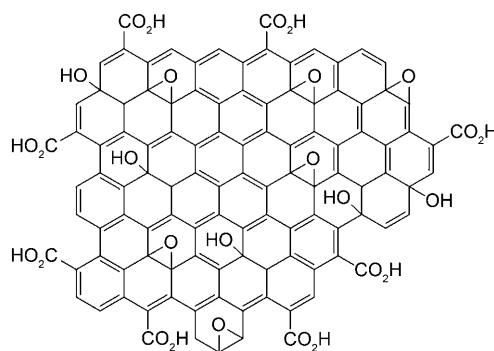
[*] Prof. J. Pyun

Department of Chemistry and Biochemistry
The University of Arizona
1308 East University Boulevard, Tucson, AZ 85721 (USA)
und
World Class University Program for Chemical Convergence for
Energy and Environment
Department of Chemical and Biological Engineering
Seoul National University, Seoul 151-744 (Korea)
E-Mail: jpyun@email.arizona.edu

[**] J.P. dankt für Unterstützung durch ONR-YIP (N00014-07-1-0796), das CAREER Program der NSF (DMR-0645618) und das World Class University Program der National Research Foundation of Korea (finanziert durch das Ministerium für Bildung, Wissenschaft und Technologie; R31-10013).

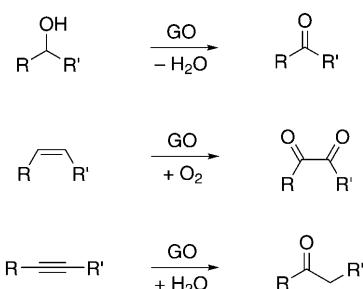
Allerdings war hierbei nicht der Kohlenstoff, sondern das fein verteilte Metall der aktive Katalysator.

Ganz allgemein betrachtet, sollten definierte 2D-Nanomaterialien wie Graphen und Graphenoxid (GO) aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften eine Palette von Umsetzungen erleichtern können und somit ein großes Potenzial für die Entwicklung in neuartige Katalysesysteme aufweisen. Zum Beispiel war schon lange bekannt, dass Materialien wie GO (Schema 1) über interessante und möglicherweise nutzbare Reaktivitäten verfügen, so etwa die Wirkung als Oxidationsmittel und/oder Säuren.^[9] Als Katalysatoren für chemische Synthesen sind allerdings weder GO noch andere CMGs nennenswert erforscht worden.



Schema 1. Vereinfachte Struktur einer Graphenoxid (GO)-Schicht.

Kürzlich demonstrierten Bielawski und Mitarbeiter, welches Potenzial CMGs hinsichtlich verschiedener Synthesereaktionen innewohnt.^[10] Sie nutzten GO als Heterogenkatalysator für die effiziente Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd mit über 90% Umsatz (Schema 2). Benzoesäure, das Produkt der Überoxidation, wurde auch bei höheren Temperaturen nur in geringen Mengen (7%) erhalten. Interessanterweise gelangen diese und andere Alkohol-Oxidationen unter Umgebungsbedingungen. Da die Reaktion in einer Stickstoffatmosphäre ausblieb, kommt Sauerstoff als mögliches stöchiometrisches Oxidationsmittel in Betracht. Diese Resultate rücken die Rolle, die funktionalisierte Kohlenstoffmaterialien mit großer Oberfläche (z.B. GO) bei der Aktivierung kleiner Moleküle wie O₂ spielen könnten, ins



Schema 2. GO katalysiert die Oxidation von Alkoholen und Alkenen sowie die Hydratisierung von Alkinen. Die gezeigten Reaktionen wurden allgemein bei 100°C ohne Lösungsmittel ausgeführt. R, R' = Aryl, Alkyl, H.

Blickfeld. Den Einsatz solcher Kohlenstoffmaterialien als metallfreie Katalysatoren bezeichneten die Autoren passend als „Kohlenstoffkatalyse“.

Bielawski und Mitarbeiter wiesen in ihrer Studie außerdem nach, dass die GO-Katalyse nicht auf einfache Alkohol-Oxidationen beschränkt ist. So deutet die erfolgreiche Oxidation von *cis*-Stilben zu Benzil an, dass GO auch im Wacker-Prozess eine Rolle spielen könnte, für den bislang noch Metallkatalysatoren benötigt werden.^[11] Auch eine Reihe von Alkinen reagiert glatt mit GO, allerdings wurden nicht die erwarteten Oxidationsprodukte (die Dione), sondern die Hydratisierungsprodukte isoliert. Dies spricht wiederum für eine breit gefächerte Reaktivität von GO. Diese Oxygenierungen haben einige Vorteile, angefangen beim Einsatz eines einfachen und billigen Katalysators über die metallfreie Umsetzung bis hin zur leichten Zurückgewinnung des GO durch Filtrieren des Reaktionsgemischs.

Die „Kohlenstoffkatalyse“ mit GO ist eine grundlegend neue Anwendung von Graphen-Nanomaterialien, die zahlreiche Möglichkeiten für chemische Synthesen eröffnet. Die Aussicht, die heute eingesetzten Katalysatoren, die auf knapp werdenden Edelmetalle beruhen, gegen billige Kohlenstoffmaterialien auszutauschen, ist ebenso verlockend wie zeitgemäß. Weiterhin ist anzunehmen, dass zu den von Bielawski und Mitarbeitern vorgestellten Reaktionen durch Oberflächenmodifizierung oder Nutzung von Defekten auf GO noch weitere Verfahren hinzukommen werden. Das Konzept der „Kohlenstoffkatalyse“ wird Chemie und Materialwissenschaften zweifellos eine neue Richtung geben.

Eingegangen am 27. Juni 2010

Online veröffentlicht am 26. Oktober 2010

- [1] a) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, *306*, 666–669; b) J.-H. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami, M. S. Fuhrer, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 206–209.
- [2] a) A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **2009**, *81*, 109–162; b) T. G. Pedersen, C. Flindt, J. Pedersen, A.-P. Jauho, N. A. Mortensen, K. Pedersen, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 245431; c) F. Scarpa, S. Adhikari, A. S. Phani, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 065709; d) S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Domke, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Nature* **2006**, *442*, 282–286; e) R. Arsat, M. Breedon, M. Shafiei, P. G. Spizzirri, S. Gilje, R. B. Kaner, K. Kalantar-zadeh, W. Włodarski, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *467*, 344–347.
- [3] a) J. N. Coleman, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3680–3695; b) S. Park, R. S. Ruoff, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 217–224; c) P. W. Sutter, J. I. Felge, E. A. Sutter, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 406–411; d) A. Ismach, C. Druzgalski, S. Penwell, A. Schwartzberg, M. Zheng, A. Javey, J. Bokor, Y. Zhang, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 1542–1548.
- [4] a) J. Zhang, X. Liu, R. Blume, A. Zhang, R. Schlögl, D. S. Su, *Science* **2008**, *322*, 73–77; b) eine frühe Studie zur Dehydrierung von Ethylbenzol: T. G. Alkhazov, A. E. Lisovskii, Y. A. Ismailov, A. I. Kozharov, *Kinet. Katal.* **1978**, *19*, 611–614.
- [5] a) G. C. Grunewald, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1636–1639; b) F. Lücking, H. Köser, M. Jank, A. Ritter, *Wat. Res.* **1998**, *32*, 2607–2614.
- [6] B. H. Han, D. H. Shin, S. Y. Cho, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 6233–6234.

[7] a) P. Li, T. Li, J.-H. Zhou, Z.-J. Sui, Y.-C. Dai, W.-K. Yuan, D. Chen, *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *95*, 1–7; b) J. Zhang, D. Su, A. Zhang, D. Wang, R. Schögl, C. Hébert, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7460–7464; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7319–7323.

[8] G. M. Scheuermann, L. Rumi, R. Steurer, W. Bannwarth, R. Mühlaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8262–8270.

[9] a) H. P. Boehm, A. Clauss, G. Fischer, U. Hofmann in *Fifth Conference on Carbon*, Pergamon, Oxford, **1962**, S. 73–80; b) D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 228–240.

[10] D. R. Dreyer, H.-P. Jia, C. W. Bielawski, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6965–6969; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6813–6816.

[11] R. Jira, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9196–9199; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9034–9037.

603701008

ChemistryViews

Spot your favorite content
www.ChemistryViews.org

Education & entertainment

Exciting news

Unique articles

New online service
brought to you by

ChemPubSoc Europe

WILEY-VCH