

# Graphen aus Molekülen

Armin Gölzhäuser\*

Graphen · Kohlenstoff · Pyrolyse

Die Erzeugung kleiner und niederdimensionaler Objekte ist eines der zentralen Ziele der Materialwissenschaften. Seit dem Aufkommen der Nanotechnologie Mitte der 80er Jahre sind zahlreiche null- und eindimensionale Nanoobjekte (Partikel, Drähte und Röhren) hergestellt und untersucht worden. Die Einführung zweidimensionaler Nanoobjekte, in mechanisch stabiler und freistehender Form, ließ einiges länger auf sich warten, und erst Mitte der 2000er Jahre gelang Geim und Novoselov die Herstellung einfacher Kohlenstoffschichten (Graphen), die sie mittels Klebeband mechanisch von Graphit abblätterten.<sup>[1,2]</sup> Physiker, Chemiker und Ingenieure haben das Graphen seither intensiv erforscht. Seine einzigartigen elektronischen, mechanischen und optischen Eigenschaften bieten faszierenden Einblicke in zweidimensionale Systeme und könnten letztlich zu innovativen Technologien führen. Folgerichtig erhielten Andre Geim und Konstantin Novoselov 2010 den Nobelpreis für Physik für „bahnbrechende Experimente mit dem zweidimensionalen Material Graphen“. Im Web of Science finden sich über 10000 Veröffentlichungen mit „graphene“ im Titel, und Förderorganisationen stellen Rekordsummen für die Graphenforschung bereit.

Mit Blick auf den technologischen Einsatz benötigt man Methoden für die Verarbeitung und die Implementierung von Graphen in Bauelemente sowie, wichtiger noch, effiziente Synthesen zur Herstellung von qualitativ hochwertigem Graphen in industriellen Mengen. Die ursprüngliche Herstellungsmethode durch mechanisches Abblättern liefert Graphenflocken von hoher Qualität, für eine großtechnische Fertigung ist diese Technik aber nicht geeignet. Alternative Strategien für die Graphenherstellung wurden folglich untersucht, darunter die Reduktion von Graphenoxid und die thermische Zersetzung von Siliciumcarbid. Eine recht erfolgversprechende Methode ist die katalytische Zersetzung von organischen Molekülen, die durch chemische Dampfabscheidung (CVD) auf Übergangsmetalloberflächen deponiert wurden. Es wurde gefunden, dass insbesondere Kupferoberflächen verschiedenste organische Materialien gut zersetzen können, z.B. in einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung mit dem spektakulären Titel „Growth of Graphene from Food, Insects, and Waste“.<sup>[3]</sup> Obwohl es eine hochinteressante Vorstellung ist, elektronische Bauelemente aus wiederver-

wertetem organischem Abfall herzustellen, wäre eine Massenproduktion auf der Basis von CVD-Prozessen auch mit etlichen Nachteilen verbunden. Zum Beispiel müsste die Oberfläche des Katalysators defektfrei sein, um homogene Graphenschichten zu erhalten. Die polykristallinen Folien, die derzeit zur Herstellung von Graphen in Gebrauch sind, haben Dicken zwischen einer und mehreren Schichten, und es ist schwer vorstellbar, wie man einkristalline Folien in der Massenproduktion einsetzen will.

Es gibt verheißungsvolle chemische und synthetische Ansätze für die Massenproduktion von Graphen. Da die direkte „zweidimensionale Polymerisation von graphenartigen Strukturen aus einfachen Monomeren nach wie vor eine Herausforderung für Kohlenstoffchemiker ist“<sup>[4]</sup> greifen die meisten molekularen Herstellungsprozeduren auf ein zweistufiges Verfahren zurück: Als erstes wird eine ausgedehnte zweidimensionale „Kohlenstoffschicht“ aus organischen Molekülen gebildet; dann wird die Kohlenstoffschicht im Vakuum auf Temperaturen über 800 °C erhitzt (Pyrolyse), bis sie zu Graphen umgewandelt ist (Abbildung 1). Einen ersten

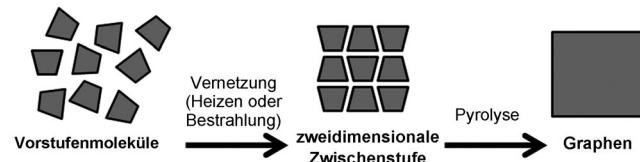


Abbildung 1. Ein molekularer Reaktionsweg zur Bildung von Graphen: Vorstufenmoleküle werden zu zweidimensionalen Zwischenstufen vernetzt. Pyrolyse verwandelt die Zwischenstufen in Graphen.

Durchbruch erzielten Turchanin et al., die zeigten konnten, dass selbstorganisierte Monoschichten von Biphenylen durch Elektronenbeschuss dehydriert und zu Kohlenstoffnanomembranen (CNMs) vernetzt werden können; eine anschließende Pyrolyse verwandelt die CNMs dann in homogene Schichten von nanokristallinem Graphen.<sup>[5]</sup> Die Dicke des erzeugten Graphens hängt von der Menge an Kohlenstoff in den Vorstufenmolekülen ab; werden etwa Monolagen kleiner Moleküle verwendet, können sich keine Graphen-Mehrachschichten bilden. In sehr ähnlichen Ansätzen<sup>[6]</sup> wurden Graphen-Nanobänder aus adsorbierten aromatischen Molekülen hergestellt. Die Nanobänder werden einer Sequenz aus thermisch induzierten Dehalogenierungs- und Dehydrierungsschritten unterzogen,<sup>[6]</sup> bis Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen zwischen benachbarten Molekülen gebildet werden und sich die molekulare Anordnung in ein

[\*] Prof. A. Gölzhäuser  
Physik supramolekularer Systeme und Oberflächen  
Universität Bielefeld  
Universitätsstraße 25, 33615 Bielefeld (Deutschland)  
E-Mail: ag@uni-bielefeld.de

Graphenband umwandelt. Wie schon im Falle der vernetzten selbstorganisierten Monolagen ist auch hier entscheidend, dass die Moleküle auf einer Oberfläche aufgebracht sind und sich damit in einer Situation befinden, in der sie zu einem zweidimensionalen Kohlenstoffmaterial reagieren können. Sobald dies der Fall ist, bedarf es nur einer moderaten Zufuhr thermischer Energie, um die Moleküle zu einem Graphenband zu verknüpfen.

In einer jüngst veröffentlichten Studie gingen nun Li et al.<sup>[4]</sup> einen großen Schritt weiter, indem sie zeigen konnten, dass die thermische Kondensation von Dicyandiamid und Glucose zu Kohlenstoffnitrid-Stapeln führt, die sich bei der Pyrolyse zu Graphen-Mehrfachschichten umwandeln. Die Graphen-Mehrfachschichten können anschließend durch einfache Ultraschallbehandlung zu Graphenschichten abgeblättert werden. Der Vorteil mit Blick auf die Herstellung großer Mengen Graphens liegt auf der Hand: Die Bildung der zweidimensionalen Zwischenstufen erfordert weder einen Katalysator noch ionisierende Strahlung (um die Reaktion zwischen den Vorstufenmolekülen zu vermitteln), und vor allem funktioniert die Reaktion ohne eine Oberfläche, die in den vorigen Ansätzen benötigt wurde, um die Moleküle in die erforderliche zweidimensionale Geometrie zu bringen. Dies ist ein gewaltiger Fortschritt gegenüber anderen Prozeduren der Graphenherstellung. Die Zwischenstufe zum Graphenprodukt wird in einer chemischen Bulkreaktion erzeugt, wodurch die Mengenlimitierungen, wie sie bei Oberflächenreaktionen zwangsläufig auftreten, vermieden werden. Das erzeugte Graphen ist nanokristallin, d. h., die einkristallinen Domänen erstrecken sich über einige wenige Nanometer. Die Leitfähigkeit ist deshalb geringer als von abgeblättertem Graphen. Positiv dagegen ist, dass eine „molekulare“ Synthese von Graphen eine viel bessere Feinabstimmung des Materials über die geeignete Wahl der Vorstufenmoleküle ermöglicht. So können z. B. mit passenden Vorstufenmolekülen auf einfache Weise Stickstoff, Bor und Phosphor in die Graphenstruktur eingeführt werden.

Schließlich ist bemerkenswert, dass in den letzten Jahren mehrere Arten von zweidimensionalen Kohlenstoffschichten sowie eine Reihe von Methoden (oberflächenvermittelt oder nicht) zu ihrer Herstellung in der Literatur beschrieben

wurden.<sup>[7–9]</sup> Es ist höchst wahrscheinlich, dass sich diese zweidimensionalen Materialien ebenfalls in Graphen verwandeln, wenn man sie pyrolysiert. Beim dreidimensionalen Kohlenstoff ist Graphit ( $sp^2$ ) das energetisch stabilste Kohlenstoffallotrop; es ist daher plausibel anzunehmen, dass auch die energetisch stabile Form des zweidimensionalen Kohlenstoffs aus  $sp^2$ -hybridisierte Kohlenstoffatomen aufgebaut ist. Eine sorgfältig eingesetzte Pyrolyse sollte daher in der Lage sein, praktisch jedes dünne und zweidimensionale kohlenstoffhaltige Objekt in Graphen zu verwandeln, was einen vielversprechenden Weg zur Massenproduktion von Graphen eröffnet.

Eingegangen am 25. Juli 2012

Online veröffentlicht am 23. September 2012

- 
- [1] 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.
  - [2] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183.
  - [3] G. Ruan, Z. Sun, Z. Peng, J. M. Tour, *ACS Nano* **2011**, *5*, 7601.
  - [4] X. H. Li, S. Kurash, U. Kaiser, A. Antonietti, *Angew. Chem. 2012*, *124*, DOI: 10.1002/ange.201203207; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10.1002/anie.201203207.
  - [5] A. Turchanin, A. Beyer, C. T. Nottbohm, X. Zhang, R. Stosch, A. Sologubenko, J. Mayer, P. Hinze, T. Weimann, A. Gölzhäuser, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1233; A. Turchanin, D. Weber, M. Bünenfeld, C. Kisielowski, M. V. Fistul, K. B. Efetov, T. Weimann, R. Stosch, J. Mayer, A. Gölzhäuser, *ACS Nano* **2011**, *5*, 3896.
  - [6] J. M. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. F. Feng, K. Müllen, R. Fasel, *Nature* **2010**, *466*, 470; L. Dössel, L. Gherghel, X. L. Feng, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2588; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2540.
  - [7] J. Sakamoto, J. van Heijst, O. Lukin, A. D. Schlüter, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1048; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1030; Z. Bauer, Z. Zheng, A. Renn, R. Enning, A. Stemmer, J. Sakamoto, A. D. Schlüter, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8025; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7879; P. Kissel, R. Erni, W. B. Schweizer, M. D. Rossell, B. T. King, T. Bauer, S. Götzinger, A. D. Schlüter, J. Sakamoto, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 287.
  - [8] J. A. Rogers, M. G. Lagally, R. G. Nuzzo, *Nature* **2011**, *477*, 45.
  - [9] A. Turchanin, A. Gölzhäuser, *Prog. Surf. Sci.* **2012**, *87*, 108.