

Dreidimensionale poröse Kohlenstoffe: von statischen zu dynamischen Strukturen**

An-Hui Lu,* Guang-Ping Hao und Qiang Sun

Kohlenstoff · Mechanische Eigenschaften ·
Nanomaterialien · Nanostrukturen

Dreidimensionale poröse Kohlenstoffe mit elastischen Eigenschaften sind für Anwendungen unter dynamischen Bedingungen interessant, z. B. in der flexiblen Elektronik und als Sensoren.^[1] Beim gezielten Entwurf von Materialien wurde klassischerweise meist auf Eigenschaften wie geringe Dichte und hohe Leitfähigkeit abgezielt.^[2] Die so erhaltenen Produkte sind jedoch meist starr und brechen schon bei geringer Deformation auseinander und kommen deshalb nicht für Anwendungen z. B. als bewegliche Funktionseinheiten oder gekrümmte Substrate infrage. Die Entwicklung einer neuen Generation biegsamer Kohlenstoffstrukturen, die erheblich gestreckt und gebogen werden können, sollte Möglichkeiten für die Verwendung solcher Materialien in der flexiblen Elektronik und der Sensorik bieten.

Mit Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) und Kohlenstoffnanofasern (CNFs) als Bausteinen wurden makroskopische zweidimensionale Kohlenstoffe hergestellt, die ähnliche Eigenschaften wie normales Papier aufweisen. Zu den erzeugten Produkten gehören CNT-basierte Garne, Büschel und Farben sowie CNF-Schichten mit superelastischen Eigenschaften.^[3] Die rasante Entwicklung auf dem Gebiet des Graphens führte zur Synthese vielfältiger Graphenaggregate, oft in Kombination mit funktionellen Linkern, Stabilisatoren, Spacern oder elastomeren Polymermatrizen.^[4] Viele dieser Synthesekonzepte sind der CNT-Forschung entlehnt und konnten erfolgreich auf die Synthese biegsamer Graphenfilme übertragen werden. Die Herstellung biegsamer Graphen-basierter Filme gelingt sehr einfach dank der inhärenten Struktureigenschaften des Graphens, das als einatomige, biegsame Schicht vorliegt und starke kovalente Bindungen, schwache π - π -Wechselwirkungen und sogar Wasserstoffbrücken bildet. Mit Blick auf die Fortschritte in der Synthese flexibler/dehnbarer ein- und zweidimensionaler Kohlenstoffstrukturen aus CNTs, Graphen und ihren Hybridverbindungen wurde die Entwicklung dehn- und komprimierbarer dreidimensionaler poröser Kohlenstoffe seit langem erwartet und vor kurzem von mehreren Arbeitsgruppen realisiert.^[5]

Basierend auf Studien zur Anordnung von Graphen entwickelten Zhao, Qiu et al. einen Ansatz zur Herstellung ultraleichter und stark komprimierbarer Graphen-Aerogele.^[5a] Die dreistufige Syntheseprozedur begann mit der Bedeckung von Graphenoxid (GO) mit Ethylendiamin, gefolgt Gefrier-trocknung und Reduktion mittels Mikrowellenstrahlung. Graphen-Aerogele mit einer Porosität von 99.8 % und außerordentlicher Kompressibilität wurden erhalten. Selbst nach Komprimierung um 90 % kehrte das Graphen-Aerogel vollständig und ohne Bruchbildung in seine ursprüngliche Form zurück (Abbildung 1 a). Die Spannungs-Dehnungs-Kurven (σ - ϵ) lassen drei Regionen erkennen: 1) eine elastische Region ($\epsilon < 10\%$), in der die Spannung linear zunimmt, 2) eine Plateauregion ($10\% < \epsilon < 80\%$), in der die absorbierte Energie weitgehend dissipiert wird, und eine Verdichtungsregion ($\epsilon > 80\%$), in der die Spannung rasch ansteigt. Selbst nach 1000 Komprimierungsvorgängen kann das Graphen-Aerogel sein ursprüngliches Volumen annehmen und behält 70 % des maximalen Spannungswertes bei. Die be-

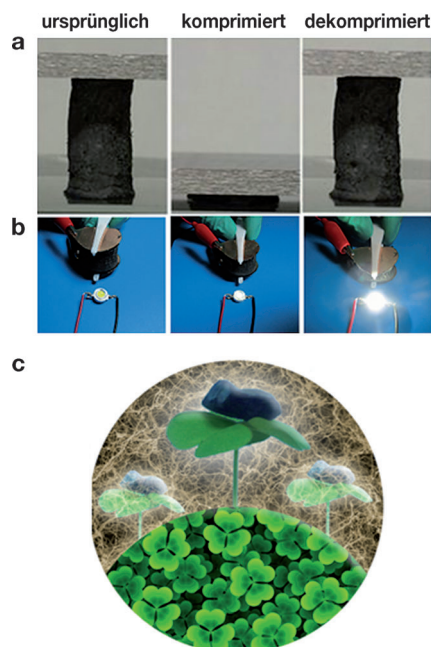


Abbildung 1. a) Photographien zur Demonstration der Kompressibilität von Graphen-Aerogelen.^[5a] b) Schaltkreis mit einem UFA als leitfähiges Material. Die Leuchtstärke der LED-Lampe fluktuiert beim Komprimieren und Dekomprimieren des Aerogels.^[5b] c) Photographie eines CNF-Aerogels auf einem Kleeblatt.^[5c]

[*] Prof. A.-H. Lu, Dr. G.-P. Hao, Q. Sun
State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology
Dalian 116024 (P.R. China)
E-Mail: anhuilu@dlut.edu.cn

[**] Wir danken dem National Natural Science Funds for Distinguished Young Scholars (no. 21225312) für finanzielle Unterstützung.

merkwürdige Elastizität kann mit der mikroskopischen Feinstruktur erklärt werden, die aus geordnet aggregierten, ineinander verzahnten Graphenschichten mit starken π - π -Wechselwirkungen zwischen den Schichten aufgebaut ist. In weiteren Studien berichteten Li et al. sowie Qu et al. auch über die einstufige Herstellung von Graphen-Aerogelen mit ähnlichen mechanischen Eigenschaften.^[6,7]

Unabhängig davon beschrieben Gao et al. eine einfache Synthese ultraleichter Aerogele (UFAs) mit temperatur-unabhängiger (−190 bis 900 °C) Superelastizität durch Gefriertrocknung von wässrigen CNT-Suspensionen und Graphenoxid, gefolgt von einer chemischen Reduktion des Graphenoxids mit Hydrazindampf zu Graphen.^[5b] Komprimierungstests zeigten eine nahezu vollständige Zurückformung nach 50–82 % Kompression der UFAs. Nach 1000 Komprimierungszyklus wurde eine unveränderte σ - ϵ -Kurve beobachtet. Dicke, makroskopische Form und mikroskopische Porenstruktur waren unverändert, die Wechselwirkungen zwischen den Wandungen waren ebenfalls intakt. Der mikroskopische Grundbaustein der UFAs sind Graphenschichten mit beidseitig angefügten CNTs. Starke Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Graphen und den CNTs verhindern ein Verschieben oder gar die Abspaltung der Graphenschichten. Die dichte CNT-Bedeckung führt zu einer erleichterten Ladungsverschiebung vom Graphen zu den elastischen CNTs. Die Eigenschaften des Kompositmaterials sind beeindruckend: eine Dichte von nur 0.16 mg cm^{−3}, eine extrem hohe Absorptionskapazität für organische Flüssigkeiten (bis zum 913-fachen des eigenen Gewichts) und eine relativ hohe elektrische Leitfähigkeit (etwa 0.6 S m^{−1}) bei einer Perkolationsschwelle von nur 0.1 Vol.-%. Abbildung 1b zeigt den Betrieb einer mit dem Aerogel kontaktierten LED-Lampe. Die Leuchtstärke der LED-Lampe fluktuiert beim Komprimieren und Ausdehnen des Aerogels. Islam et al. hatten in einem früheren Beitrag über eine umgekehrte Konfiguration der Bausteine berichtet, wobei CNTs mit bis zu fünf Schichten Graphen bedeckt waren.^[8] Die mechanischen Eigenschaften dieser Konfiguration ähneln denen der UFAs. Wir ziehen daraus den Schluss, dass sowohl die Beschichtung von CNTs mit Graphen als auch die Beschichtung von Graphen mit CNTs die bereits vorhandenen Vernetzungspunkte oder „Knotenpunkte“ in den dreidimensionalen Netzwerken verstärkt und zu der beobachteten Superelastizität führt.

CNTs und Graphen können durch chemische Gasphasenabscheidung (CVD), mehrstufige Abblätterungsprozesse oder Reduktionsprozesse hergestellt werden. Yu et al. berichteten kürzlich über eine weitere Methode zur Herstellung von dreidimensionalen CNFs aus bakteriellen Cellulosegelen, die durch mikrobielle Fermentation zugänglich sind.^[5c,d] Das Aerogel ist extrem hitzebeständig, und seine schwammartige Struktur ermöglicht eine Aufnahme organischer Flüssigkeiten wie Benzin bis zum 300-fachen seines Eigengewichts. Ähnlich wie die oben beschriebenen Graphen-Aerogele weisen die CNF-Aerogele eine hohe Biegsamkeit auf. Das Aerogel kann um mehr als 90 % komprimiert werden und nimmt nach der Komprimierung seine ursprüngliche Form fast vollständig wieder an. Die robusten mechanischen Eigenschaften des CNF-Aerogels resultieren aus der intrinsischen Biegsamkeit der CNFs und dem einzigartigen Netz-

werk. In analoger Weise stellten Yu et al. CNF-Hydrogele und CNF-Aerogele^[9] durch eine templatgesteuerte hydrothermale Carbonisierung her. Die erhaltenen Aerogele weisen ebenfalls gute mechanische Eigenschaften auf und können in großem Maßstab synthetisiert werden (z. B. in einem Volumen von 12 L). Aufgrund ihrer sehr geringen Dichte (Abbildung 1c), außergewöhnlichen Biegsamkeit und hohen chemischen Reaktivität bieten sich diese CNF-Gele zur Entfernung von Ölverschmutzungen an.

Der nächste Schritt bei der Entwicklung biegsamer dreidimensionaler Kohlenstoffstrukturen wäre die kontrollierte Herstellung „intelligenter“ Systeme. Hierbei muss aber beachtet werden, dass die besonderen Eigenschaften der einzelnen Komponenten, etwa die elektrische Leitfähigkeit des Graphens oder die mechanische Festigkeit der CNTs, bei ihrer Anordnung zu dreidimensionalen Strukturen leicht verlorengehen. Eine wichtige Aufgabe wird sein, dieses Phänomen zu verstehen. Vielleicht können wir einiges von der Natur lernen, die wohldefinierte Strukturen mit außergewöhnlichen Eigenschaften hervorbringt.^[10] Zum Beispiel könnten dreidimensionale Kohlenstoffsysteme nach dem Vorbild von Muskelgewebe aufgebaut werden, in dem einzelne Muskelfasern sich zu großen Muskelbündeln zusammenlagern. Sicher ist, dass die Entwicklung dreidimensionaler dynamischer Kohlenstoffe in den kommenden Jahren ein zentrales Thema in der Nanotechnologie sein wird.

Eingegangen am 20. März 2013

Online veröffentlicht am 3. Juli 2013

- [1] a) P. Fratzl, F. G. Barth, *Nature* **2009**, 462, 442; b) H.-B. Yao, H.-Y. Fang, X.-H. Wang, S.-H. Yu, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3764.
- [2] a) J. Biener, M. Stadermann, M. Suss, M. A. Worsley, M. M. Biener, K. A. Rose, T. F. Baumann, *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 656; b) A.-H. Lu, G.-P. Hao, Q. Sun, X.-Q. Zhang, W.-C. Li, *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, 213, 1107.
- [3] a) M. F. L. De Volder, S. H. Tawfik, R. H. Baughman, A. J. Hart, *Science* **2013**, 339, 535; b) M. Zhang, S. Fang, A. A. Zakhidov, S. B. Lee, A. E. Aliev, C. D. Williams, K. R. Atkinson, R. H. Baughman, *Science* **2005**, 309, 1215; c) K. K. S. Lau, J. Bico, K. B. K. Teo, M. Chhowalla, G. A. J. Amarutunga, W. I. Milne, G. H. McKinley, K. K. Gleason, *Nano Lett.* **2003**, 3, 1701.
- [4] a) K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, B. H. Hong, *Nature* **2009**, 457, 706; b) H. Bai, C. Li, G. Shi, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 1089; c) Z.-S. Wu, Y. Sun, Y.-Z. Tan, S. Yang, X. Feng, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 19532.
- [5] a) H. Hu, Z. Zhao, W. Wan, Y. Gogotsi, J. Qiu, *Adv. Mater.*, **2013**, 25, 2219; b) H. Sun, Z. Xu, C. Gao, *Adv. Mater.* **2013**, 25, 2554; c) Z.-Y. Wu, C. Li, H.-W. Liang, J.-F. Chen, S.-H. Yu, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 3113; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 2925; d) H.-W. Liang, Q.-F. Guan, Z. Zhu, L.-T. Song, H.-B. Yao, X. Lei, S.-H. Yu, *NPG Asia Mater.* **2012**, 4, e19.
- [6] L. Qiu, J. Z. Liu, S. L. Y. Chang, Y. Wu, D. Li, *Nat. Commun.* **2012**, 3, 1241.
- [7] Y. Zhao, J. Liu, Y. Hu, H. Cheng, C. Hu, C. Jiang, L. Jiang, A. Cao, L. Qu, *Adv. Mater.* **2013**, 25, 591.
- [8] K. H. Kim, Y. Oh, M. F. Islam, *Nat. Nanotechnol.* **2012**, 7, 562.
- [9] H.-W. Liang, Q.-F. Guan, L.-F. Chen, Z. Zhu, W.-J. Zhang, S.-H. Yu, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 5191; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 5101.
- [10] P. Fratzl, R. Weinkamer, *Prog. Mater. Sci.* **2007**, 52, 1263.