

Das Wachstum von Nickelclustern an Graphen-Fehlstellen: eine theoretische Studie**

Wang Gao, Jonathan E. Mueller, Josef Anton, Qing Jiang und Timo Jacob*

Die erstmalige Extraktion von Graphen im Jahr 2004 führte zu verschiedenen experimentellen und theoretischen Forschungsstudien, deren Ziel war, die einzigartigen Eigenschaften dieses neuartigen zweidimensionalen Materials zu verstehen und zu nutzen.^[1] Besonders seine potentielle Verwendung als Substrat in der Hochleistungskatalyse und als Komponente in Leiterplatten machen Graphene neben diversen anderen Anwendungsgebieten zu einem äußerst interessanten Material.

Insbesondere die große Oberfläche und elektrische Leitfähigkeit haben die Verwendung als Substrat für das Wachstum oder die Verankerung von metallischen Nanopartikeln in der Hochleistungskatalyse und anderen elektrochemischen Anwendungen motiviert.^[2,3] Allerdings ist die Aktivität solcher auf Graphen immobilisierten metallischen Katalysatoren stark von ihrer Verteilung und Stabilität auf der Metalloberfläche (d.h. der Eigenschaft des Substrats, Cluster verschiedener Größen zu stabilisieren) abhängig.^[4] Es ist zu erwarten, dass insbesondere Fehlstellen im Graphengitter eine wichtige Rolle bei der Adsorption von metallischen Nanopartikeln spielen. Solche Fehlstellen sind in der Regel hoch aktive Bindungsstellen, an denen metallische Cluster adsorbieren können, um dort weiter stabilisiert zu werden.

In der Tat ist eine begrenzte Anzahl von Einzel- und Doppelfehlstellen in Graphen thermodynamisch stabil und wurde schon in verschiedenen Arbeiten ausführlich untersucht.^[5–11] Des Weiteren zeigen DFT-Rechnungen, dass Fehlstellen durch die Entnahme von bis zu fünf Kohlenstoffatomen zu nicht-hexagonalen Ringen rekonstruieren (Modelle sind in den Hintergrundinformationen zu finden, siehe Abbildungen S1.b–f).^[12] Größere Fehlstellen bzw. Defekte wurden bereits in Elektronenmikroskopieexperimenten beobachtet.^[13]

Fehlstellen können auch eine entscheidende Rolle bei der Verwendung von Graphen in der Leiterplattenherstellung spielen. Um beispielsweise die Dirac-Fermionen in Graphen zu nutzen, muss eine Bandlücke erzeugt werden, die Graphen somit zu einem Halbleiter umwandelt. Dies könnte mit einer B- oder N-Dotierung,^[14–17] aber auch durch die Adsorption von kleinen metallischen Clustern auf der Oberfläche erreicht werden. Letzteres hätte weiterhin den Vorteil, dass sich so auch noch die magnetischen oder Transporteigenschaften beeinflussen ließen.^[18]

Die katalytischen Eigenschaften von Nickel sind gut bekannt, und Nickelnanopartikel werden häufig als Katalysatoren in der Synthese von Kohlenstoffnanostrukturen verwendet. Aufgrund der hohen Affinität zwischen Ni und C wurde der Einbau von Ni-Atomen in Kohlenstoffnanostrukturen beobachtet. Auf Basis von Röntgenadsorptionsmessungen berichten Ushiro et al. von Ni-Verunreinigungen in Kohlenstoffstrukturen, die an Ni-Katalysatoren synthetisiert wurden. Selbst durch Säurebehandlung ließen sich die Nanopartikel nicht entfernen.^[19] Weiterhin konnten Banhart et al. mittels Elektronenmikroskopie in zwiebelähnliche Graphenschichten eingehüllte Nickelfremdbestandteile nachweisen.^[20] Dieser Einbau von Ni wird auch in den Arbeiten von Rinaldi et al. deutlich.^[21] Durch den Vergleich von DFT-Rechnungen mit hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HR-TEM) und verschiedenen In-situ-Charakterisierungsmethoden zeigte sich, dass Nickel-Atome während des Nickel-katalysierten Wachstums von Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) hochstabile Ni-C-Verbindungen bilden, die dann schließlich in den Endprodukten eingebaut waren. Daneben wurde eine unerwartet starke Adsorption von Nickelclustern auf CNTs gemessen. Trotz aller möglichen Vorteile von auf Graphen adsorbierten Nickelnanopartikeln wurden deren katalytischen und elektromagnetischen Eigenschaften bisher (mit der Ausnahme von einzelnen Ni-Atomen und Ni-Paaren) kaum erforscht.^[22,23]

Auf diesen Ergebnissen basierend, ist zu erwarten, dass nicht nur Ni-Nanopartikel einen großen Einfluss auf entscheidende Eigenschaften des Graphens haben, sondern dass auch das mit Leerstellen durchsetzte Graphensubstrat eine Möglichkeit bietet, die Eigenschaften der Ni-Nanopartikel zu verändern. Ein Ziel dieser Arbeit ist es, dieses mögliche Zusammenspiel aufzuklären. Hierzu wurden DFT-Rechnungen zur Adsorption von Ni_n-Nanoclustern auf Graphen mit und ohne Leerstellen untersucht (Details siehe Hintergrundinformationen). Als Substratmodell haben wir Graphenschichten mit Leerstellendefekten gewählt, wobei entsprechend x C-Atome aus dem Graphengitter entfernt wurden (mit $x \leq 5$; siehe Abbildung S1). Um die adsorbierten Ni-Nanopartikel zu modellieren, wurden sukzessive Ni_n-Cluster

[*] Dr. W. Gao, Dr. J. E. Mueller, Dr. J. Anton, Prof. Dr. T. Jacob
Institut für Elektrochemie, Universität Ulm
89081 Ulm (Deutschland)
E-Mail: timo.jacob@uni-ulm.de

Prof. Dr. T. Jacob
Helmholtz-Institut Ulm (HIU) für Elektrochemische Energiespeicherung, 89081 Ulm (Deutschland)

Prof. Dr. Q. Jiang
School of Materials Science and Engineering, Jilin University
130022, Changchun (China)

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) für Förderung sowie dem bw-grid für Rechenressourcen. J.E.M. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung (AvH) für finanzielle Unterstützung.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201305001> zu finden.

mit $n \leq 10$ auf dem Substrat deponiert. Obwohl eine Vielzahl möglicher Adsorptionskonfigurationen der Ni-Cluster auf den sechs Graphensubstraten (mit und ohne Leerstellen) betrachtet wurden, wollen wir uns im folgenden auf die jeweils energetisch stabilsten Konfigurationen konzentrieren. Die entsprechenden Bindungsenergien (unter Verwendung von atomarem Ni und dem Graphensubstrat als Referenzen) sind in Abbildung 1 zusammengefasst. Die Bindungsenergien lassen sich durch drei Typen von Bindungsbeiträgen erklären.

Die erste Art der Bindung entsteht zwischen Nickelatomen. Mit zunehmender Clustergröße steigt auch das Verhältnis zwischen Volumen- und Oberflächenatomen, sodass sich die Bindungsenergie des Clusters (rote Kurve in Abbildung 1) der Bindungsenergie im Nickelkristall, welche mit 4.61 eV/Atom berechnet wurde, annähert (experimenteller Wert: 4.44 eV^[24]).

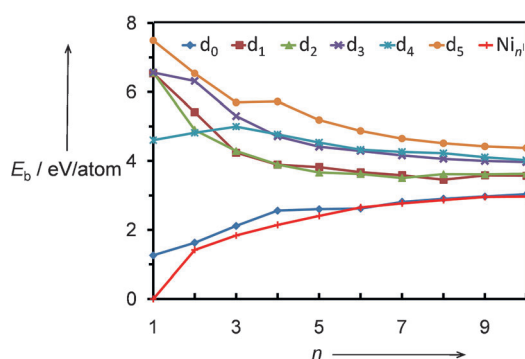


Abbildung 1. Bindungsenergien (E_b in eV/Ni-Atom) von Ni_n -Clustern in der Gasphase und auf leerstellenfreien sowie leerstellenhaltigen Graphensubstraten (d_0 – d_5).

Der zweite Bindungstyp ergibt sich durch die anziehenden Wechselwirkungen zwischen den Ni-Atomen und dem konjugierten π -System des Graphens (Ni-C- π -Bindungen). Um zwischen den Beiträgen der Ni-C- und Ni-Ni-Bindungen, welche beide in E_b enthalten sind, zu unterscheiden, ist es von Vorteil, zusätzlich die Clusteradsorptionsenergie (E_{ad}) zu definieren (weitere Details siehe Hintergrundinformationen). Anhand dieser Adsorptionsenergien (Abbildung S2) lässt sich erkennen, dass die Ni-C- π -Bindung einen Anteil von bis zu 1 eV/Atom zur Bindungsenergie E_b hat. Jedoch macht der schnelle Anstieg dieser Energie, welche bei der Bildung einer Ni-Ni-Bindung gewonnen wird (Abbildung 1, rote Kurve), jeden Vorteil, der sich durch die stärkere Ni-C- π -Bindung ergibt, zunichte. Daher finden sich auf dem d_0 -Substrat (ohne Leerstelle) Bindungsstellen bevorzugt auf einer Seite der Graphenschicht, wodurch die Bildung der starken Ni-Ni-Bindungen ermöglicht wird (Abbildung 2).

Der dritte Beitrag zur Gesamtbindungsenergie kommt von der kovalenten Bindung des Ni-Atoms mit den sp^2 -Orbitalen des C-Atoms, welches nicht am σ -Bindungsnetzwerk des Graphens beteiligt ist, da aufgrund der Leerstellen im Graphen dieses benachbarte C-Atom fehlt (z.B. d_1). Diese Wechselwirkungen werden nachfolgend als Ni-C- σ -Bindungen bezeichnet. Anhand der hohen Energien (4.5–7.5 eV) für die Adsorption eines einzelnen Ni-Atoms auf einer Leerstelle

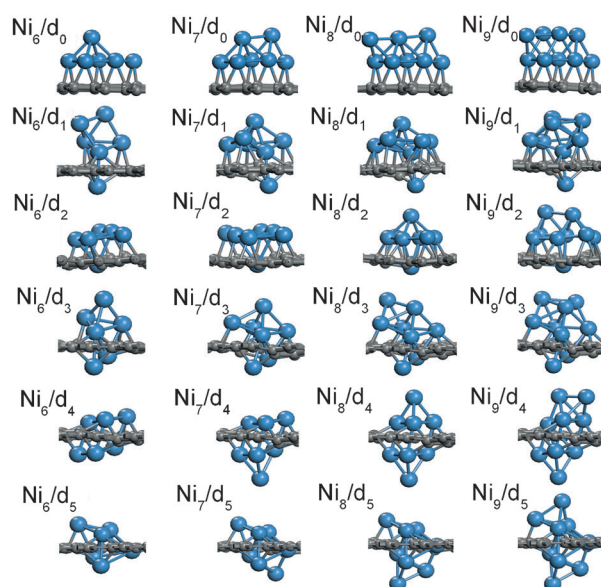


Abbildung 2. Nickelclusterstrukturen auf verschiedenen Graphensubstraten. d_x bezeichnet die Anzahl von entfernten Kohlenstoffatomen im Graphensubstrat, welche von 0 in der ersten Reihe bis auf 5 in der letzten Reihe ansteigt. Ni_x bezeichnet die Größe des Nickelclusters.

des Substrats (d_{1-5}) lässt sich erkennen, dass die Ni-C- σ -Bindung sowohl stärker als die Ni-Ni-Bindung als auch die Ni-C- π -Bindung ist. Daher ist beim Clusterwachstum die Ausbildung dieses Bindungstyps bevorzugt. Der entscheidende Faktor jedoch ist, ob für die zusätzlichen Ni-Atome noch freie C- sp^2 -Orbitale zur Verfügung stehen. Maximiert man die Anzahl der Ni-C- σ -Bindungen, so ergibt sich eine symmetrische Anordnung der Cluster, wobei die Anzahl der Atome über- und unterhalb der Leerstelle (bzw. der Graphen-Lage) gleich ist. Die Anzahl der Ni-Atome, die eine Ni-C- σ -Bindung ausbilden können, steht natürlich im Verhältnis zur Größe der Leerstellen: 2 Ni-Atome für d_1 , 4 Ni-Atome für d_2 und d_3 , 6 Ni-Atome für d_4 und schließlich 7 Ni-Atome für d_5 .

Im Falle von kleineren Leerstellen (d_{1-3}) konnten wir ein asymmetrisches Clusterwachstum beobachten (trotz der anfänglichen Bildung einer Ni-C- σ -Bindung). Das erste Ni-Atom, das keine Ni-C- σ -Bindung ausbilden kann, zerstört die Symmetrie des Clusters, sodass mehr Atome auf der einen Seite der Leerstelle, d.h. der Graphenschicht, sind als auf der anderen Seite. Das neu hinzugefügte Ni-Atom kann nun mehrere Ni-Ni-Bindungen bilden. Daraus folgt, dass nun der Cluster nur auf einer Seite der Graphenschicht weiter wächst.

Treten größere Leerstellen auf (d_4 und d_5), so können mindestens drei Ni-Atome auf jeder Seite der Oberfläche eine Ni-C- σ -Bindung bilden. Da nun aber zusätzlich hinzugefügte Ni-Atome aus geometrischen Aspekten daran gehindert sind, mit mehr als drei Ni-Atomen zu koordinieren, ist es unwichtig, auf welcher Seite der Graphenschicht das Ni-Atom anlagert, da stets die gleiche Anzahl an Bindungen gebildet wird. Daher bestimmt nun die relative Bindungsstärke der drei neuen Ni-Ni-Bindungen darüber, wo jedes neu hinzugefügte Ni-Atom anbindet. Deshalb werden die Ni-Atome bevorzugt auf der kleineren Seite des Clusters hinzugeführt, da dort die schon vorhandenen Ni-Atome eine

kleinere Koordinationszahl haben als auf der anderen Seite. Daher sind diese Atome auf der kleineren Seite des Clusters „reaktiver“. Entsprechend können wir im starken Gegensatz zum asymmetrischen, einseitigen Wachstum der Cluster an kleinen Leerstellen (d_1 – d_3) nun ein symmetrisches Wachstum mit der gleichen Anzahl an Ni-Atomen an d_4 und d_5 feststellen. Aufgrund der Art der symmetrischen Cluster, welche hälftig auf jeder Seite der Graphenschicht sind und somit die Graphenlage durchdringen, sollte eine verstärkte Bindung beider Partner zu erwarten sein. Experimentell wurden in der Tat hohe Stabilitäten von Ni-Nanopartikeln auf CNT-Substraten beobachtet.^[21]

Die Adsorptionsenergien der Cluster, welche in Abbildung S2 dargestellt sind, zeigen auf, dass Ni-Cluster relativ schwach auf einer leerstellenfreien Graphenoberfläche adsorbieren ($E_{\text{ad}} \leq 2$ eV). Diese Energien variieren etwas entlang der Oberflächenebene, was uns einen Hinweis darauf gibt, dass diese Cluster auch bei Raumtemperatur einfach und schnell auf der Oberfläche diffundieren sollten. Demgegenüber binden Ni-Cluster relativ stark auf Graphen mit Leerstellendefekten ($E_{\text{ad}} \geq 5$ eV). Dies ist auf die Bildung von Ni-C- σ -Bindungen zurückzuführen. Des Weiteren steigt E_{ad} mit der Zunahme an Leerstellen noch weiter an.

Um die hohe Stabilität der Ni-Cluster auf Graphen mit Leerstellen noch besser verstehen zu können, wurde ferner die Zustandsdichte (d-Band) von Ni-Atomen in einem Ni_3C -Festkörper sowie in einem Ni_9 -Cluster auf einem d_5 -Defektsubstrat untersucht (Abbildung 3). Im Ni_3C -Festkörper bildet

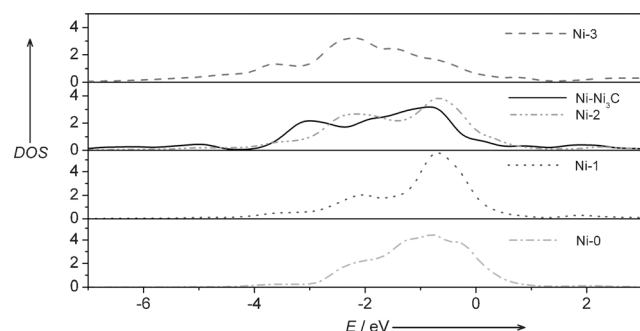


Abbildung 3. Zustandsdichten (d-Band) der Nickelatome im Ni_3C -Festkörper und des Ni_9 -Clusters auf d_5 . Ni-3, Ni-2, Ni-1 und Ni-0 bezeichnen Nickelatome im Ni_9 -Cluster, die drei, zwei, eine bzw. keine Ni-C- σ -Bindung eingehen.

jedes Ni-Atom mit zwei benachbarten C-Atomen eine Bindung. Dagegen bilden die Ni-Atome in einem Ni_9 -Cluster drei, zwei, eine oder sogar keine Bindung zu den C-Atomen (diese werden nun als Ni-3, Ni-2, Ni-1 bzw. Ni-0 bezeichnet). Erwartungsgemäß spiegeln die Energien der d-Zustände jedes einzelnen Nickelatoms die Anzahl der Bindungen zwischen Ni und C wider, an denen das Ni-Atom direkt beteiligt ist. Dabei entspricht eine niedrigere Energie einer größeren Anzahl an Ni-C-Bindungen (Abbildung 3). Es folgt, dass Ni-3 stabiler als Ni-NiC_3 ist, weshalb Ni-3 sehr stabile Ni-C-Strukturen auf Graphen mit Leerstellen bildet und somit als solides Fundament für das Clusterwachstum dient. Tatsäch-

lich konnten in experimentellen und theoretischen Versuchen stabile Ni-Carbid-ähnliche Strukturen auf Graphenoberflächen beobachtet werden.^[25,26] Des Weiteren wurden stabile Ni-Oberflächencarbide während des nickelkatalysierten CNT-Wachstums unter dem Hochauflösungs-Transmissions-elektronenmikroskop (HR-TEM) beobachtet und durch DFT-Rechnungen bestätigt.^[21] Es kann daher erwartet werden, dass sich nicht nur Graphen, sondern auch Graphit, CNTs oder graphenähnliche Materialien (wie z. B. Graphenoxid und Stickstoff-dotiertes Graphen), die interessante katalytische Eigenschaften haben, als gute Substrate für das Wachstum von Ni-Clustern eignen sollten.^[27–30]

Bei größeren Leerstellen (d_{3-5}) steigt die Adsorptionsenergie E_{ad} solange mit jedem hinzugefügten Ni-Atom, bis die Leerstelle keine weitere Ni-C- σ -Bindung mehr bilden kann. Daher ist zu erwarten, dass größere Leerstellen, welche die Nukleierung von kleinen Clustern begünstigen, auch katalytisch aktiver sein sollten. Weil E_{ad} vornehmlich durch den Anteil der Ni-C- σ -Bindungen bestimmt wird, ändert sich dessen Wert durch die Vergrößerung der Ni-Clustergröße von Ni_3 bis Ni_{10} kaum (die größte Abweichung von E_{ad} ist 8.47 %). Dadurch, dass dieser Unterschied in E_{ad} nur auf zusätzlichen Ni-C- π -Bindungen beruht, sind die Stabilitäten der Ni_n -Cluster ($4 \leq n \leq 10$) auf d_3 - und d_4 -Substraten ähnlich (größte Abweichung 12.2 %). Ebenso zeigen die verschiedenen Clustergrößen von Ni_4 bis Ni_{10} eine ähnlich hohe Stabilität auf den d_3 - und d_4 -Leerstellensubstraten. Somit erwarten wir eine hohe Stabilität sowie eine breite Verteilung der Ni-Cluster auf Graphen, welche besonders stabil auf d_3 - und d_4 -Substraten sind.

Um die Stabilität der auf den Leerstellen befindlichen Ni-Clustern zu bestimmen, haben wir die Diffusionsbarrieren von Ni_n -Clustern mit $4 < n \leq 10$ auf d_3 - und d_4 -Substraten berechnet. Die Migration eines an eine Leerstelle gebundenen Clusters weg von dieser erfordert mindestens 8.5 eV. Daraus kann man schließen, dass diese Cluster auch bei hohen Temperaturen sehr stabil sind. Da die Migration ganzer Cluster für unwahrscheinlich angesehen werden kann, haben wir auch noch die schrittweise Auflösung/Zerstörung betrachtet, indem nur Teile des Clusters entfernt wurden. Die daraus resultierende Barriere beträgt immer noch 3.5 eV. Dieser geringe Grad an Mobilität der Cluster ist im Einklang mit experimentellen Beobachtungen.^[21]

Das Zentrum des d-Bandes (D_c) der Ni-Atome gilt als qualitatives Maß für die katalytische Aktivität vieler Reaktionen.^[31,32] In Tabelle S1 werden die jeweiligen D_c -Werte der einzelnen, aktivsten Ni-Atome im Cluster aufgezeigt. Die negative Verschiebung von D_c der Ni_c -Atome (z. B. bei einem Ni-Atom, welches direkt an einer Ni-C- σ -Bindung beteiligt ist) wird durch die Adsorption auf dem d_3 - und d_4 -Substrat hervorgerufen. Daraus lässt sich eine geringere Reaktivität dieser Atome ableiten, welche auf die Bildung einer Ni-C- σ -Bindung zurückzuführen ist. Demgegenüber kommt es bei den D_c -Werten der Ni_{Ni} -Atome (d. h. Ni-Atome, die nicht direkt an einer Ni-C- σ -Bindung beteiligt sind) zu einer positiven Verschiebung, wenn die Cluster auf einem d_3 - oder d_4 -Substrat adsorbiert sind. Die daraus resultierende erhöhte Reaktivität resultiert von den schwächeren Ni-Ni-Bindungen zwischen einem Ni_c - und einem Ni_{Ni} -Atom, da das Ni_c -Atom

ebenfalls noch eine σ -Bindung mit einem Kohlenstoffatom gebildet hat. Auf einem d_5 -Substrat stellt man fest, dass der D_c -Wert eines Ni_C -Atoms dem D_c -Wert eines Ni_{Ni} -Atoms entspricht. Dies lässt sich dadurch erklären, dass ein Ni-Atom, welches ein fehlendes C-Atom ersetzt, die Bindungsstärke zwischen den benachbarten C-Atomen und den umgebenden Ni-Atomen herabsetzt. Jedoch zeigen sowohl Ni_C als auch die Ni_{Ni} -Atome in Ni_x/d_5 eine höhere Reaktivität als die entsprechenden Atome in isolierten Nickelclustern (dies bedeutet, dass diese nicht adsorbiert, sondern in der Gasphase vorliegen), wie man anhand der D_c -Werte aus Tabelle S1 ablesen kann.

In Nickelclustern, welche größer als Ni_6 sind, weisen die Ni_{Ni} auf dem d_4 -Substrat die höchste Reaktivität auf. Ihre D_c -Werte sind um bis zu 0.75 eV höher als die D_c -Werte der entsprechenden Atome in isolierten Ni-Clustern ($D_c = -0.85$ eV bei Ni_{10}/d_4 und $\rho_{\text{ber.}} = -1.60$ eV bei Ni_{10}). Aus diesem Grund erwarten wir, dass die symmetrische Struktur des d_4 -Substrats für das Wachstum sowie für die Verankerung von Nickelkatalysatoren besonders geeignet ist. Da die Nickelcluster eine hohe Reaktivität, eine gute Verteilung sowie eine hohe Stabilität auf den d_3 - und d_4 -Substraten aufweisen, kann davon ausgegangen werden, dass eine Mischung dieser beiden Substrate ein hervorragendes Trägermaterial wäre, um die katalytische Leistung der Nickelcluster zu steigern. Interessanterweise wurden Substrate mit solchen großen Löchern tatsächlich schon bei elektronenmikroskopischen Messungen beobachtet.^[13] Da solche Leerstellen durch Elektronen- oder Ionenbestrahlung generiert werden können,^[11] wäre ihre Regulierung und das Einstellen der benötigten Leerstellengröße mittels sorgfältig ausgewählter Partikel eine interessante Möglichkeit, um die katalytischen Eigenschaften aktiv zu justieren.

Die zu den verschiedenen Ni_x/d_x -Strukturen gehörigen Bandlücken (E_g) einer $p(5 \times 5)$ -Elementarzelle sind in Tabelle S2 zusammengefasst. Alle Graphenschichten sind metallisch, bis auf die d_2 -Schicht, die ein Halbleiter mit einem E_g -Wert von 0.54 eV ist. Um unsere Ergebnisse mit denen anderer Studien vergleichen zu können, wurde der E_g -Wert der d_2 -Leerstelle für größere Elementarzellen berechnet (die $p(8 \times 8)$ -Elementarzelle liefert ein E_g von 0.43 eV und die $p(10 \times 10)$ -Elementarzelle ein E_g von 0.29). Der Wert unserer größten Elementarzelle liegt nahe dem Wert von 0.21 eV für das rekonstruierte d_2 -System, welches mit derselben Elementarzellgröße berechnet wurde.^[33]

Wie zu erwarten war, können adsorbierte Nickelcluster die Bandlücke von leerstellenfreiem Graphen kaum beeinflussen, jedoch beeinflussen sie Graphen mit vielen Leerstellen deutlich (ausgenommen d_2). Beispielsweise erzeugt ein einzelnes Nickelatom auf einem d_3 -Substrat in einer $p(5 \times 5)$ -Elementarzelle eine Bandlücke von 0.49 eV, sodass d_3 von einem Halbmetall in einen Halbleiter umgewandelt wird. Es ist bekannt, dass die DFT Bandlücken deutlich unterschätzt. Daraus folgt, dass der reale E_g -Wert für das Ni/d_3 -System wohl deutlich höher liegt als 0.49 eV. Die experimentell festgestellte hohe Stabilität von Nickelverunreinigungen in Kohlenstoffverbindungen^[19–21] deutet die Möglichkeit an, diese zur Modulation der Bandlücke des Kohlenstoffmaterials zu verwenden.

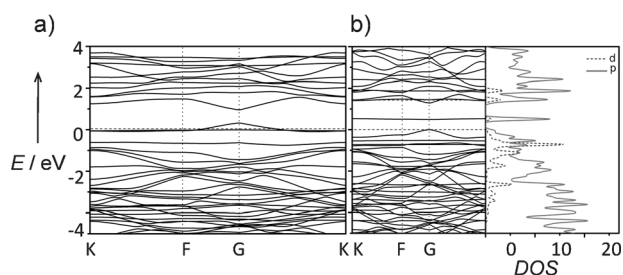


Abbildung 4. a) Bandstruktur von d_3 und b) Bandstruktur und Zustandsdichte von Ni_1/d_3 .

Wir führen die Modulation der Bandlücke auf die zwischen den Ni-Atomen und den unterkoordinierten C-Atomen entstehende σ -Bindung zurück, welche an der Hybridisierung teilnimmt. Wie man in Abbildung 4a erkennen kann, verschiebt sich aufgrund des Einflusses der d_3 -Leerstelle die Bandlücke des Graphens in Richtung zur Fermi-Energie. Wegen seiner asymmetrischen Struktur sind die Energieniveaus des Graphens mit Leerstellen weniger entartet als die Energieniveaus des leerstellenfreien Graphens. Von besonderem Interesse ist ein teilweise besetzter p_z -Zustand, der nahe dem Fermi-Niveau liegt. Dieser wurde vom π -Band des C-Rings abgespalten und ist für den metallischen Charakter des d_3 -Substrats verantwortlich. Durch den Einfluss eines Ni-Atoms kommt es zu einer Durchmischung der sich unten im Leitungsband befindlichen p-Band-Zustände mit den d-Band-Zuständen des Nickels. Zusammen spalten sich diese vom Valenzband ab und bilden so einen eigenen separaten Zustand direkt oberhalb der Fermi-Energie (Abbildung 4b). Da dieser separate Zustand komplett unbesetzt ist und das Valenzband durch die d-Elektronen des Ni-Atoms vollständig besetzt ist, entsteht eine Bandlücke.

Zu beachten ist, dass die Größe der Bandlücke von der Anzahl der Leerstellen abhängig ist, wobei mit abnehmender Leerstellenzahl auch die Bandlücke kleiner wird, wie in Tabelle S3 anhand der Leerstellentypen d_0 – d_4 gezeigt wird. Demgegenüber steigen die E_g -Werte bei d_5 -Leerstellen an, obwohl es zu einem Rückgang der Leerstellenanzahl kommt (0.24 eV bei Ni_2/d_5 bei 1/50 ML in $p(5 \times 5)$ und 0.37 eV bei Ni_2/d_5 bei 1/128 ML in $p(8 \times 8)$; dabei ist die Leerstellenkonzentration (gegeben in Monolagen (ML)) auf die Kohlenstoffatome bezogen). Die schwache Abhängigkeit der Bandlücke und der Leerstellenkonzentration in den Ni_x/d_5 -Strukturen legt nahe, dass diese Strukturen aussichtsreiche Kandidaten für die Anwendung im Bereich der Graphen-basierten Halbleiter sind.

Zusammenfassend ergeben unsere Untersuchungen zum Wachstum von Ni-Clustern auf defektfreiem und defektem Graphen, dass Wachstum von Ni-Clustern auf Substraten mit keinen oder nur wenigen Leerstellendefekten asymmetrisch abläuft, wohingegen das Wachstum auf Substraten mit größeren Leerstellen (aus mehr als drei Leerstellen bestehend) symmetrisch ist und sich dabei eine Ni-Carbid-Schicht entlang des Graphens bildet. Größere Symmetrie führt zu erhöhter Stabilität, was zu einer besseren katalytischen Reaktivität der Nickelcluster führen könnte. Wir vermuten, dass die Ni_x/d_3 - und Ni_x/d_4 -Strukturen eine gute katalytische Ak-

tivität haben. Außerdem konnten wir zeigen, dass kleine Ni-Cluster tatsächlich eine Bandlücke bei leerstellenhaltigem Graphen hervorrufen. Dies eröffnet Möglichkeiten, die elektronischen Eigenschaften des Graphens aktiv zu modulieren. Besonders die hohe thermodynamische Stabilität des Ni_x/d_5 -Systems und dessen schwache Abhängigkeit der Bandlückengröße von der Leerstellenkonzentration macht dieses System zu einem vielversprechenden Kandidaten für die Anwendung als Graphen-basierter Halbleiter. Ferner zeigt unsere Studie Möglichkeiten für die Entwicklung von Kohlenstoff-basierten funktionalisierten Materialien wie CNT-basierten Katalysatoren (z. B. für Brennstoffzellen oder Solarzellen) oder in der Elektronik auf.^[34,35] Insbesondere sollte es möglich sein, Ni_x/d_n -Strukturen für das Wachstum von Graphen-CNT-Hybridstrukturen zu verwenden, die spezifische Vorteile für eine Vielzahl von Anwendungen bieten könnten.^[36,37]

Eingegangen am 10. Juni 2013

Online veröffentlicht am 8. November 2013

Stichwörter: Carbide · DFT-Rechnungen · Graphenleerstellen · Halbleiter · Nanopartikel

- [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, 666–669.
- [2] H. L. Wang, J. T. Robinson, G. Diankov, H. J. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 3270–3271.
- [3] P. Simon, Y. Gogotsi, *Nat. Mater.* **2008**, 7, 845–854.
- [4] R. Kou, Y. Y. Shao, D. H. Mei, Z. M. Nie, D. H. Wang, C. M. Wang, V. V. Viswanathan, S. Park, I. A. Aksay, Y. H. Lin, Y. Wang, J. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 2541–2547.
- [5] J. C. Meyer, C. Kisielowski, R. Erni, M. D. Rossell, M. F. Crommie, A. Zettl, *Nano Lett.* **2008**, 8, 3582–3586.
- [6] J. H. Warner, M. H. Rummeli, L. Ge, T. Gemming, B. Montanari, N. M. Harrison, B. Büchner, G. A. D. Briggs, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, 4, 500–504.
- [7] M. M. Ugeda, I. Brihuega, F. Guinea, J. M. Gómez-Rodríguez, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, 104, 096804.
- [8] A. V. Krashenninnikov, P. O. Lehtinen, A. S. Foster, R. M. Nieminen, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 418, 132–136.
- [9] A. A. El-Barbary, R. H. Telling, C. P. Ewels, M. I. Heggie, P. R. Briddon, *Phys. Rev. B* **2003**, 68, 144107.
- [10] G.-D. Lee, C. Z. Wang, E. Yoon, N.-M. Hwang, D.-Y. Kim, K. M. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 95, 205501.
- [11] F. Banhart, J. Kotakoski, A. V. Krashenninnikov, *ACS Nano* **2011**, 5, 26–41.
- [12] J. M. Carlsson, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 96, 046806.
- [13] Ç. Ö. Girit, J. C. Meyer, R. Erni, M. D. Rossell, C. Kisielowski, L. Yang, C.-H. Park, M. F. Crommie, M. L. Cohen, S. G. Louie, A. Zettl, *Science* **2009**, 323, 1705–1708.
- [14] T. B. Martins, R. H. Miwa, A. J. R. da Silva, A. Fazzio, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 98, 196803.
- [15] A. Lherbie, R. X. Blasé, Y. Niquet, F. Triozon, S. Roche, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 101, 036808.
- [16] X. Wang, et al., *Science* **2009**, 324, 768–771.
- [17] L. J. Ci, et al., *Nat. Mater.* **2010**, 9, 430–435.
- [18] J. A. Rodríguez-Manzo, O. Cretu, F. Banhart, *ACS Nano* **2010**, 4, 3422–3428.
- [19] M. Ushiro, K. Uno, T. Fujikawa, Y. Sato, K. Tohji, F. Watari, W. J. Chun, Y. Koike, K. Asakura, *Phys. Rev. B* **2006**, 73, 144103.
- [20] F. Banhart, J. C. Charlier, P. M. Ajayan, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 84, 686–689.
- [21] A. Rinaldi, J.-P. Tessonier, M. E. Schuster, R. Blume, F. Girgsdies, Q. Zhang, T. Jacob, S. B. A. Hamid, D. S. Su, R. Schlögl, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 3371–3375; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 3313–3317.
- [22] A. V. Krashenninnikov, P. O. Lehtinen, A. S. Foster, P. Pyykkö, R. M. Nieminen, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, 102, 126807.
- [23] E. J. G. Santos, A. Ayuela, D. Sánchez-Portal, *New J. Phys.* **2010**, 13, 053012.
- [24] E. Kaxiras, *Atomic and Electronic Structure of Solids*, Cambridge University Press, Cambridge, **2003**, S. 198.
- [25] A. Wiltner, C. Linsmeier, T. Jacob, *J. Chem. Phys.* **2008**, 129, 084704.
- [26] C. F. Sanz-Navarro, P.-O. Åstrand, D. Chen, M. Rønning, A. C. T. van Duin, J. E. Mueller, W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 12663–12668.
- [27] D. R. Dreyer, R. S. Ruoff, C. W. Bielawski, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 9524–9532; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 9336–9344.
- [28] D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, *Chem. Sci.* **2011**, 2, 1233–1240.
- [29] J. R. Potts, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, *Polymer* **2011**, 52, 5–25.
- [30] D. W. Boukhvalov, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, Y.-W. Son, *ChemCatChem* **2012**, 4, 1844–1849.
- [31] B. Hammer, J. K. Nørskov, *Surf. Sci.* **1995**, 343, 211–220.
- [32] D.-H. Lim, A. S. Negreia, J. Wilcox, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 8961–8970.
- [33] J. Kotakoski, A. V. Krashenninnikov, U. Kaiser, J. C. Meyer, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, 106, 105505.
- [34] E. Antolini, *Appl. Catal. B* **2009**, 88, 1–24.
- [35] M. F. L. De Volder, S. H. Tawfik, R. H. Baughman, A. J. Hart, *Science* **2013**, 339, 535–539.
- [36] D. H. Lee, J. E. Kim, T. H. Han, J. W. Hwang, S. Jeon, S.-Y. Choi, S. H. Hong, W. J. Lee, R. S. Ruoff, S. O. Kim, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 1247–1252.
- [37] V. Sridhar, H.-J. Kim, J.-H. Jung, C. Lee, S. Park, I.-K. Oh, *ACS Nano* **2012**, 6, 10562–10570.