

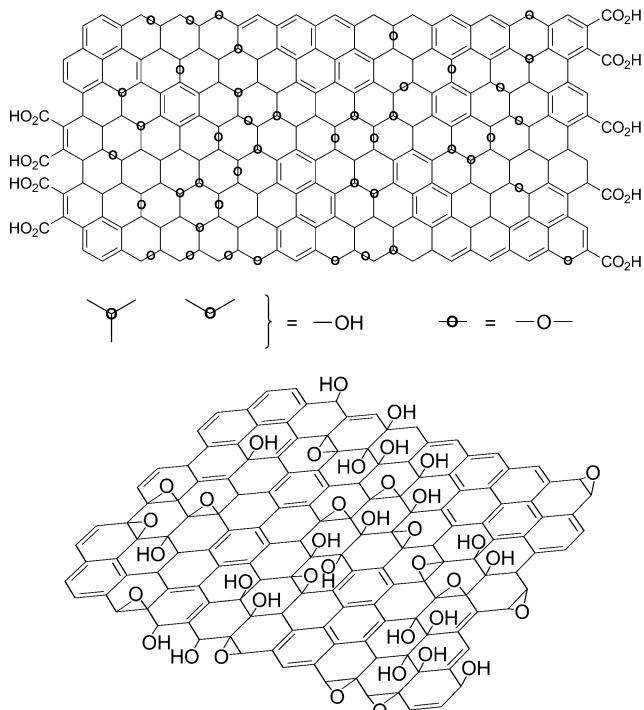
# Graphenoxid: eine neue Plattform für hochleistungsfähige Gas- und Flüssigtrennmembranen\*\*

Zachary P. Smith und Benny D. Freeman\*

Gastrennung · Graphenoxid · Schichtverbindungen ·  
Membranen · Wasseraufbereitung

In jüngster Zeit besteht ein lebhaftes Interesse an Graphen und Graphenoxid aufgrund eines breiten Anwendungsspektrums, zu dem Feldeffekttransistoren, papierartige Materialien, Polymernanokomposite, Kondensatoren, Batterien und Trennmembranen zur Gas- und Wasserreinigung gehören.<sup>[1-4]</sup> Beziiglich der beiden letztgenannten Anwendungen steht Graphenoxid (GO) im Mittelpunkt sehr aktueller Untersuchungen von Joshi et al.<sup>[4]</sup> und Kim et al.,<sup>[3]</sup> die bahnbrechende Entdeckungen zu den Permeationseigenschaften kleiner Moleküle durch GO-Schichten veröffentlichten. So berichteten Kim et al. über hochpermeable und selektive GO-Membranen zur Gemischtrennung industrieller Gase, während Joshi et al. die Permeation wässriger Lösungen von Ionen und neutraler Moleküle durch GO-Schichten beschrieben und „ultraschnelle“ Transporteigenschaften vorausgefunden.

GO besitzt eine lange Geschichte, die immerhin bis in das Jahr 1859 zurückreicht, als Brodie über die Synthese von GO berichtete.<sup>[1]</sup> Ungeachtet dessen wird immer noch über die Struktur des GO diskutiert. Ein gängiges, in Abbildung 1 dargestelltes Strukturmodell, schlügen Lerf und Klinowski vor.<sup>[5]</sup> Wie die Abbildung zeigt, besteht GO größtenteils aus Kohlenstoff und Sauerstoff in atomdünnen, plättchenförmigen Strukturen. GO wird durch Oxidation von Graphit über einen von mehreren Mechanismen hergestellt.<sup>[1]</sup> Das von Joshi et al. und Kim et al. genutzte Verfahren ist die sogenannte Hummers-Methode, die eine Kombination aus Kaliumpermanganat und Schwefelsäure zur Oxidation von Graphit einsetzt. Die entstehenden GO-Strukturen sind atomdünne Blätter oder Flocken, die zu Laminatstrukturen aufgestapelt sind. Die Herstellung von Membranen erfolgte durch Ultraschallbehandlung von GO in wässrigen Lösungen, um die GO-Flocken zu dispergieren; diese Lösung wurde durch eine poröse Membran gefiltert, deren Poren kleiner als



**Abbildung 1.** Varianten des Lerf-Klinowski-Modells von GO. Das obere Modell zeigt Carboxylgruppen an der Peripherie des GO-Blattes, das untere Modell dagegen nicht. Nachdruck mit Genehmigung aus Lit. [1].

die lateralen Abmessungen des GO waren, um eine GO-Schicht auf der Oberfläche der porösen Membran abzuscheiden. Daneben setzten Kim et al. zudem eine Spincasting-Methode zur Herstellung von GO-Membranen ein. Beiden Studien zufolge sind die GO-Blätter undurchlässig, und ein Transport findet nur durch Defektbereiche oder rings um die Begrenzungen der GO-Blätter statt. Joshi et al. schätzten die Größe der GO-Blätter auf etwa 1 µm ab.<sup>[4]</sup> Die Dicke eines GO-Blattes wurde mit 3.4 Å veranschlagt,<sup>[4]</sup> sodass GO-Blätter große dünne Sperrsichten bilden (d.h. mit einem hohen Seitenverhältnis). Abhängig davon, wie die Schichten zu Stapeln zusammengefügt sind, hinterlassen sie im atomaren Maßstab Defekte und Wege, die einen Molekültransport zulassen.

Joshi et al. untersuchten den Transport von Ionen (z.B. NaCl, MgCl<sub>2</sub> und K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]) und wasserlöslichen Neutralmolekülen (z.B. Glycerin und Saccharose).<sup>[4]</sup> Hierbei

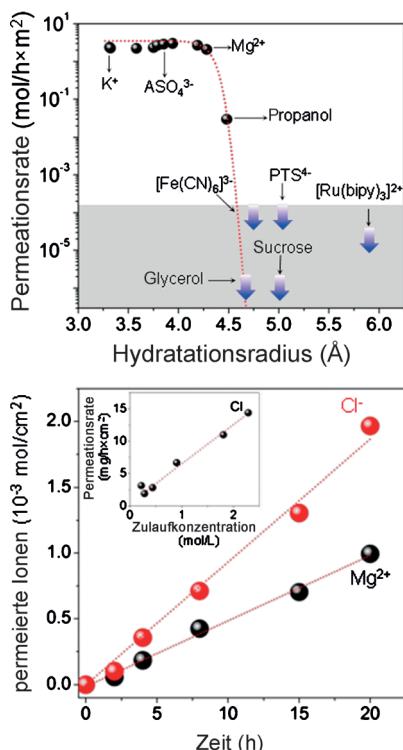
[\*] Dr. Z. P. Smith, Prof. B. D. Freeman

Department of Chemical Engineering, Texas Materials Institute, and  
Center for Energy and Environmental Resources  
The University of Texas at Austin  
10100 Burnet Road, Bldg. 133, Austin, TX 78758 (USA)  
E-Mail: freeman@che.utexas.edu  
Homepage: <http://membrane.ces.utexas.edu>

[\*\*] Wir danken der National Science Foundation (DMR-0423914 und CBET-1160128), dem Department of Energy (DE-FG02-02ER15362) und dem Korean Carbon Capture and Sequestration Research and Development Center (KCRC, 2013-M1A8A1056294).

setzten sie klassische Diffusionszellen ein, um die Permeation dieser Spezies von einer Donorlösung, die mit der gelösten Substanz angereichert war, zu einer Empfängerlösung, die anfänglich nur deionisiertes Wasser enthielt, zu verfolgen. Durch Überprüfung der Konzentration des gelösten Stoffes in der Empfängerkammer ließ sich feststellen, welche Spezies die GO-Membranen durchdringen konnte und welche nicht.

Zwei Beispiele ihrer Ergebnisse zeigt Abbildung 2. Zunächst beobachteten die Autoren einen bemerkenswert runden Abfall in den Permeationseigenschaften als Funktion des Hydratationsradius des durchdringenden gelösten Stoffes.



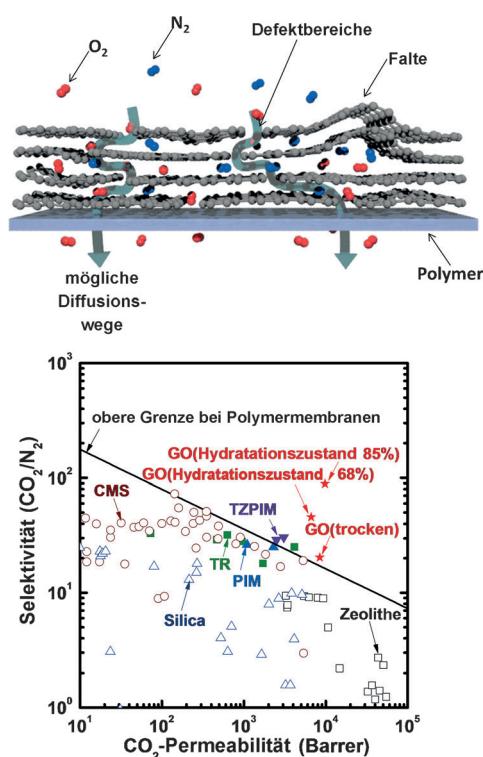
**Abbildung 2.** Permeationsgeschwindigkeit kleiner Moleküle durch eine 5  $\mu\text{m}$  dicke GO-Membran, die zwei wässrige Phasen trennt. Oben: Selbst nach zehn Tagen war keine Permeation der gelösten Stoffe im grauen Bereich nachzuweisen.  $\text{bipy} = 2,2'\text{-Bipyridin}$ ,  $\text{PTS}^+ = \text{Pyrentetrasulfonsäure}$ . Nachdruck mit Genehmigung aus Lit. [4].

Kleine hydratisierte Ionen im Größenbereich von  $\text{K}^+$  bis hin zu  $\text{Mg}^{2+}$  besaßen ähnliche Permeationseigenschaften, während größere Spezies an einer Permeation durch die GO-Membran gehindert waren. So schätzten die Autoren ab, dass ihre Membran für Moleküle mit einem Hydratationsradius größer als etwa 4.5 Å im Wesentlichen undurchlässig war. Der scharfe Abfall in der Größe der das GO-Laminat durchdringenden Spezies wurde mithilfe eines Mechanismus erklärt, welcher annimmt, dass das zwischen den benachbarten GO-Blättern vorhandene Wasser eine wesentliche Rolle bei den beobachteten Transporteigenschaften spielt. Die effektive Dicke jedes GO-Blattes betrug 3.4 Å, während in Wasser getränktes GO-Laminate einen Zwischenschichtabstand von ungefähr 13 Å hatten, der einige Wasserschichten aufnehmen könnte und eine effektive Porengröße von ca. 9 Å hervor-

bringt. Dies wäre für den beobachteten Einschnitt der Permeation bei Molekülen mit einem Hydratationsradius größer als etwa 4.5 Å verantwortlich.

Interessanterweise fanden Joshi et al. keinen Hinweis auf eine Differenzierung der Transportgeschwindigkeit abhängig von der Ladung der gelösten Stoffe, da die Permeationsgeschwindigkeit von Ionen wie beispielsweise  $\text{AsO}_4^{3-}$  ähnlich der von  $\text{Na}^+$ - oder  $\text{Cl}^-$ -Ionen war. Aus den Daten im unteren Diagramm von Abbildung 2 kann man einen Permeabilitätskoeffizienten für  $\text{MgCl}_2$  mithilfe der üblichen Definition der Permeabilität,  $P = Nl/\Delta c$ , abschätzen, in welcher  $N$  der stationäre Ionenfluss,  $l$  die Membrandicke (in diesem Fall 5  $\mu\text{m}$ ) und  $\Delta c$  die externe Salzkonzentrationsdifferenz durch die Membran hindurch ist (in diesem Fall 0.2 M). Die vorliegenden Membranen haben einen Salzfluss von ungefähr  $5 \times 10^{-5}$  mol  $\text{cm}^{-2} \text{h}^{-1}$  oder  $1.4 \times 10^{-8}$  mol  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  (Abbildung 2, unten). Die Einfügung dieses Fließwertes in die Definition der Permeabilität liefert einen Salz-Permeabilitätskoeffizienten von  $3.5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ . Zum Vergleich beträgt der Diffusionskoeffizient von  $\text{MgCl}_2$  in Wasser bei 20–25 °C etwa  $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$  [6,7] sodass eine hypothetische, aus reinem Wasser bestehende Membran einen  $\text{MgCl}_2$ -Permeabilitätskoeffizienten von  $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$  hätte. Somit transportiert die von Joshi et al. untersuchte GO-Membran ein Salz ungefähr 300-mal langsamer als der Transport des Salzes durch Wasser. Insofern ist das Ergebnis plausibel, da man erwartet, dass die GO-Laminatstruktur den Transport von Salzen behindert. Die Autoren argumentieren, dass das Salz schnell durch den Raum zwischen den GO-Blättern wandert, da der Diffusionsweg durch das GO-Laminat weitaus größer als die Dicke der GO-Membran sein sollte. Zudem veröffentlichten sie sehr hohe Verteilungskoeffizienten für Salze an GO-Membranen und schlugen Werte für den Salzverteilungskoeffizienten  $K$  (das Verhältnis der Salzkonzentration in der GO-Membran zu derjenigen in der äußeren Lösung) von 10 und mehr vor. Solche Werte sind außergewöhnlich angesichts der Tatsache, dass für typische Polymere, die häufig zur Entsalzung und weiteren mit einem Salztransport verbundenen Anwendungen genutzt werden, normalerweise  $K$ -Werte  $< 1$  veröffentlicht werden.<sup>[8–10]</sup> Wenn diese Befunde zutreffen, sollte die prinzipielle Basis für derartig große Salzverteilungskoeffizienten der Gegenstand intensiver zukünftiger Untersuchungen sein, um seinen molekularen Ursprung zu verstehen.

Kim et al. untersuchten die Gastransporteigenschaften von dünnen fehlerbehafteten Graphen- und GO-Membranen und fanden, dass Graphen an sich herausragende Gastrenneigenschaften aufweist. Die  $\text{O}_2/\text{N}_2$ -Trenneigenschaften liegen über der sogenannten oberen Grenze der üblicherweise eingesetzten Polymermembranen, welche die optimale Kombination aus Gaspermeabilität und -selektivität definiert.<sup>[11]</sup> Weitere Untersuchungen an GO ergaben ausgezeichnete Eigenschaften hinsichtlich der  $\text{CO}_2$ -Abtrennung von  $\text{N}_2$ , einem zentralen Trennverfahren zur nachgeschalteten  $\text{CO}_2$ -Abscheidung (post-combustion carbon capture; Abbildung 3). Offensichtlich erzeugen sowohl Vakuumfiltration als auch Spincasting Defektbereiche in Graphen- oder GO-Laminaten von einer geeigneten Größe zur Molekularsiebung, wie in Abbildung 3 gezeigt. Die Autoren stellten hierzu fest, dass die Gastransporteigenschaften recht empfindlich ge-



**Abbildung 3.** Permeation von Gasmolekülen durch Laminate von GO-Membranen. Oben: Permeation von Gasen durch Defektbereiche. Unten: Leistungsfähigkeit von GO-Membranen im Vergleich zu anderen polymeren (TR = thermisch umgelagertes Polymer, TZPIM = Tetrazol-funktionelles Polymer mit intrinsischer Mikroporosität, PIM = Polymer mit intrinsischer Mikroporosität) und anorganischen (CMS = Kohlenstoffmolekularsieb, Zeolith, Silica) Hochleistungsmembranen. Nachdruck mit Genehmigung aus Lit. [3].

genüber der Herstellungsmethode und der Anwesenheit von beispielsweise Wasser in den GO-Strukturen sind, da diese Variablen die Ordnung der Laminatstruktur und damit die Gestalt und Größe der zum Gastransport verfügbaren Öffnungen veränderten.

Zusammengefasst sind Graphenoxidmembranen von höchstem Interesse aufgrund einer umfangreichen Vielfalt an Anwendungen. Die beiden neuen Veröffentlichungen demonstrieren das Potential von GO-Membranen zur Trennung kleiner Moleküle unter wässrigen Bedingungen oder zur Reinigung von Gasmischungen. Noch sind viele Grundlagenstudien durchzuführen, um die Leistungsfähigkeit dieser neuen Materialplattform vollständig zu verstehen und letztendlich ihr Potential für praktische Trennanwendungen zu ermitteln.

Eingegangen am 16. April 2014  
Online veröffentlicht am 22. Juli 2014

- [1] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 228–240.
- [2] J. R. Potts, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, *Polymer* **2011**, *52*, 5–25.
- [3] H. W. Kim, H. W. Yoon, S.-M. Yoon, B. M. Yoo, B. K. Ahn, Y. H. Cho, H. J. Shin, H. Yang, U. Paik, S. Kwon, J.-Y. Choi, H. B. Park, *Science* **2013**, *342*, 91–95.
- [4] R. K. Joshi, P. Carbone, F. C. Wang, V. G. Kravets, Y. Su, I. V. Grigorieva, H. A. Wu, A. K. Geim, R. R. Nair, *Science* **2014**, *343*, 752–754.
- [5] a) H. He, J. Klinowski, M. Forster, A. Lerf, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *287*, 53–56; b) A. Lerf, H. He, M. Forster, J. Klinowski, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 4477–4482.
- [6] „Coefficients of Diffusion in Liquids“: H. R. Bruins in *International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology*, Bd. 5 (Hrsg.: E. W. Washburn), McGraw Hill, **1929**, S. 63–76.
- [7] D. G. Miller, J. A. Rard, L. B. Eppstein, J. G. Albright, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 5739–5748.
- [8] H. Yasuda, C. E. Lamaze, L. D. Ikenberry, *Makromol. Chem.* **1968**, *118*, 19–35.
- [9] G. M. Geise, L. P. Falcon, B. D. Freeman, D. R. Paul, *J. Membr. Sci.* **2012**, *423–424*, 195–208.
- [10] G. M. Geise, D. R. Paul, B. D. Freeman, *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39*, 1–42.
- [11] D. F. Sanders, Z. P. Smith, R. Guo, L. M. Robeson, J. E. McGrath, D. R. Paul, B. D. Freeman, *Polymer* **2013**, *54*, 4729–4761.