

gt-C₃N₄ – das erste stabile binäre Kohlenstoff(IV)-nitrid

Edwin Kroke*

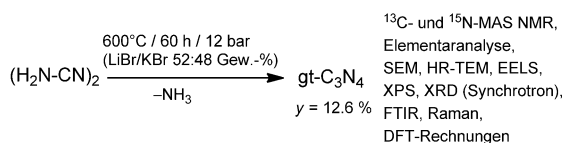
2D-Polymere · Graphen · Heptazin · Triazin

Vor ca. 25 Jahren postulierten Cohen et al.^[1] die Existenz eines Si₃N₄-analogen Kohlenstoff(IV)-nitrids. Dies war eine Initialzündung, die unzählige Berichte über Syntheseveruche sowie weitere theoretische Arbeiten zur Folge hatte. Mittlerweile sind mehr als 6000 Arbeiten über C₃N₄ bzw. Kohlenstoffnitride erschienen (CAS-Recherche). Darunter sind Erfolgsberichte, die sich aber als Fehlinterpretationen erwiesen oder unzureichende Analysen beinhalten. Bojdys et al.^[2] ist es nun gelungen, ein graphitisches s-Triazin-basiertes C₃N₄ (gt-C₃N₄) aus Dicyandiamid in 12,6 % Ausbeute mithilfe einer LiBr/KBr-Salzsäuremelze zu erhalten und umfassend zu charakterisieren (Schema 1). Dieser Erfolg ist nicht nur wegen der großen Zahl an vergeblichen Herstellungsversuchen bemerkenswert, sondern vielmehr auch wegen der (vorhergesagten) Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten, sowie der Verwandtschaft des gt-C₃N₄ zu Graphen und zu graphitischen ternären Polymeren wie Melon [C₆N₇(NH₂)(NH)]_n, welche seit ca. 2008 wegen ihrer hochinteressanten Halbleiter- und (Photo)katalyse-Eigenschaften intensiv untersucht werden.

Die besondere Beachtung der Publikationen von Cohen et al. beruhte auf der Tatsache, dass das postulierte Kohlenstoff(IV)-nitrid mit sp³-hydridisierten C-Atomen in β-Si₃N₄-ähnlicher Struktur (und später auch weiteren 3D-Netzwerkstrukturen wie α-Si₃N₄) extrem inkompressibel sein und die Härte von Diamant übersteigen sollte.^[1,3] In Analogie zur Gasphasenabscheidung von Diamant wurden neben vielen unterschiedlichen nasschemischen und durch Hochdruck unterstützten Syntheseversuchen vielfach Schichten mit interessanten Eigenschaften abgeschieden. Diese zahlreichen

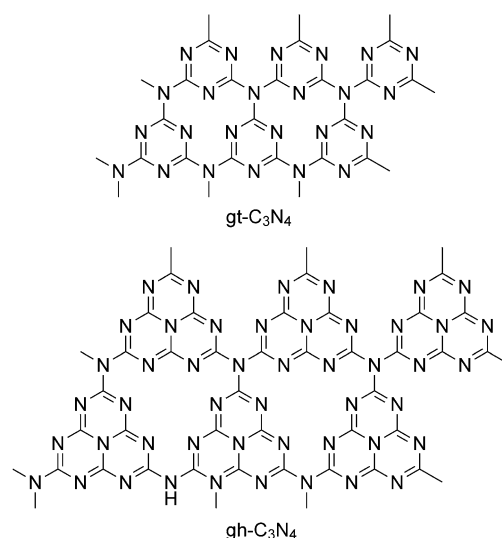
Berichte wurden in Übersichtsartikeln zusammengefasst, analysiert und bewertet, wobei ausnahmslos das Fazit gezogen wurde, dass alle Erfolgsberichte zur Synthese einer reinen C₃N₄-Phase nicht vollständig und zum Teil sogar falsch sind.^[4] Dennoch wurden bei diesen Untersuchungen sehr nützliche Ergebnisse zu Tage gefördert. Es wurde unter anderem grundsätzlich darauf hingewiesen, dass die Härte eines Materials besser mit dem Schermodul als mit dem Kompressionsmodul korreliert. Ferner wurde nachgewiesen, dass die thermische Beständigkeit stickstoffreicher CN_x-Phasen für typische Hartstoffanwendungen nicht ausreicht.^[4]

Natürlich lag es nahe, auch über mögliche graphitische C₃N₄-Strukturen nachzudenken, welche sich als Vorstufen für die diamantähnlichen Phasen anbieten. Auf s-Triazin-Bausteinen beruhende Strukturen, d. h. gt-C₃N₄, wurden von Liu und Wentzcovitch (in der Raumgruppe *P6m2* (187)) sowie von Teter und Hemly (in der Raumgruppe *R3m* (160)) Mitte der 1990er Jahre vorgeschlagen (Schema 2 oben).^[5] Weitere graphitische C₃N₄-Formen wurden in den nachfolgenden Jahren postuliert.^[6] Dabei wurden neben den s-Triazin-Motiven C₃N₃ auch andere Bausteine vorgeschlagen, speziell der ebenfalls aromatische, tricyclische s-Heptazin-Heterocyclus C₆N₇ (Schema 2 unten).^[6d,7]



Schema 1. Die Synthese des graphitischen, s-Triazin-basierten Kohlenstoff(IV)-nitrids (gt-C₃N₄) erfolgte in Quarzglas-Ampullen oder (aufgrund des durch die NH₃-Bildung generierten Druckes) in Stahl-Autoklaven.^[2] Dabei bildet sich das g-[(C₃N₃)N]_n an den Oberflächen des Reaktors als schwarze, glänzende Schichten, die leicht abgekratzt werden können.

[*] Prof. Dr. E. Kroke
Institut für Anorganische Chemie, TU Bergakademie Freiberg
Leipziger Straße 29, 09596 Freiberg (Deutschland)
E-Mail: kroke@tu-freiberg.de

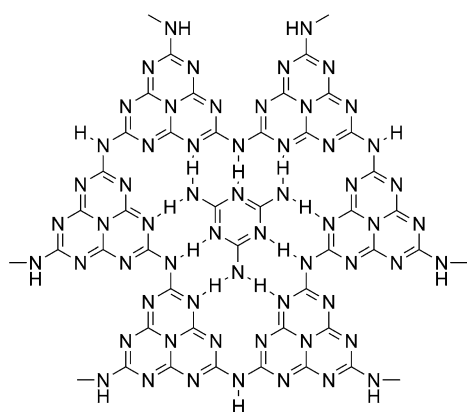


Schema 2. Die wichtigsten in der Literatur diskutierten graphitischen Kohlenstoff(IV)-nitride bestehen aus s-Triazin- oder s-Heptazin-Motiven.^[7] Nach Ab-initio-Rechnungen ist das auf aromatischen s-Heptazin-Bausteinen basierende gh-C₃N₄ bei Normalbedingungen um ca. 30 kJ mol⁻¹ stabiler als gt-C₃N₄.

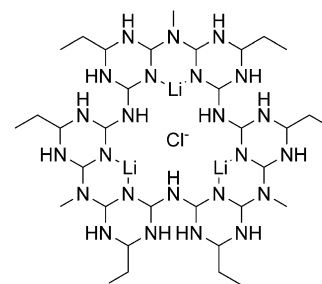
2002 hatten Ab-initio-Rechnungen zur Abschätzung der Stabilität der graphitischen $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Phasen gezeigt, dass $gh\text{-C}_3\text{N}_4$ die stabilste Modifikation unter Normalbedingungen darstellen sollte.^[6d] Dieser Befund wird durch die Beobachtung gestützt, dass sich die C_6N_7 -Einheit bei höheren Temperaturen (400–600 °C) aus unterschiedlichen C/N/H-Vorstufen bildet.^[7] So ist schon lange bekannt, dass s-Heptazin-Derivate wie Melonate $\text{M}_3[\text{C}_6\text{N}_7(\text{NCN})_3]$ oder Cyamelurate $\text{M}_3[\text{C}_6\text{N}_7\text{O}_3]$ (wobei M = Alkalimetall) unter entsprechenden Bedingungen hergestellt werden können und eine sehr hohe Temperaturstabilität aufweisen.^[7]

Die Bildung graphitischer C/N/H-Polymere durch Kondensationsreaktionen bzw. Thermolyse ausgehend von Cyanamid $\text{H}_2\text{N-CN}$, über Dicyandiamid $(\text{H}_2\text{N-CN})_2$, über die s-Triazin-Derivate Melamin $\text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3$ und Melam $(\text{C}_3\text{N}_3)_2(\text{NH})(\text{NH}_2)_4$ sowie die nachfolgende Umwandlung in die s-Heptazin-Derivate Melem $\text{C}_6\text{N}_7(\text{NH}_2)_3$ und Melon $[\text{C}_6\text{N}_7(\text{NH}_2)(\text{NH})]_n$ wurde von Schnick et al. genauer untersucht.^[8] Dabei gelang es, die Strukturen dieser unlöslichen Festkörper durch geschickte Kombination von NMR-Spektroskopie, Röntgen- und Elektronenbeugung sowie weiterer Methoden eindeutig aufzuklären. Es wurden die zuvor postulierten Strukturen von Melem und Melon bestätigt und darüber hinaus kristalline Melamin-Melem- und Melam-Melem-Addukte sowie ein Polyheptazin-Imid (PHI) $[\text{C}_6\text{N}_7(\text{NH})_{1.5}]_n$ mit eingelagerten Melamin-Molekülen identifiziert und strukturell aufgeklärt (Schema 3).

Es wurde immer wieder darüber spekuliert, ob ein binäres Kohlenstoff(IV)-nitrid wie $gh\text{-C}_3\text{N}_4$ nicht durch weitere Abspaltung von Ammoniak aus Melon bzw. Polyheptazin-Imid herstellbar ist. Alle Versuche waren jedoch bislang nicht erfolgreich.^[7,8] Ein interessanter Ansatz beruht auf einer Synthese, bei der ähnlich wie oben beschrieben eine LiCl/KCl-Schmelze als Reaktionsmedium eingesetzt wurde.^[9] Es wurden hexagonale Kristalle erhalten, denen die $gh\text{-C}_3\text{N}_4$ -Struktur zugeordnet wurde, obwohl EELS-Spektren und Elementaranalysen die Anwesenheit von Chlor, Lithium und Wasserstoff zeigten. Später stellte sich heraus, dass es sich um ein



Schema 3. Die bislang höchstkondensierte graphitische s-Heptazin-Phase Polyheptazin-Imid (PHI) $[\text{C}_6\text{N}_7(\text{NH})_{1.5}]_n$ mit eingelagerten Melamin-Molekülen.^[8d] In vielen Fällen werden solche C/N/H-Phasen oder ähnliche Verbindungen wie das lineare Polymer Melon $[\text{C}_6\text{N}_7(\text{NH}_2)(\text{NH})]_n$ als „ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ “ bzw. „graphitische Kohlenstoffnitride“ bezeichnet.



Schema 4. Struktur des in einer LiCl/KCl-Schmelze erzeugten graphitischen Polytriazin-Imids (PTI) mit eingelagerten Li- und Cl-Ionen $[(\text{C}_3\text{N}_3)_2(\text{NH}, \text{Li}_{1-x})_3\text{LiCl}]$. Die Verbindung PTI/LiCl kristallisiert in der Raumgruppe $P6_3cm$ (185), wobei eine ABA-Schichtfolge in c -Achsenrichtung vorliegt, d. h., die Li-Atome und das C/N/H-Netzwerk bilden A-Schichten, die sich mit B-Schichten aus Chlorid-Ionen abwechseln.^[10] Die eingezeichneten Li-Atompositionen sind nur zu 1/3 besetzt, und es liegt eine Li^+/H^+ -Fehlordnung vor. Die (delokalisierten) π -Elektronen wurden zur Verdeutlichung der Symmetrie weggelassen.

Polytriazin-Imid (PTI) $[\text{C}_3\text{N}_3(\text{NH})_{1.5}]_n$ mit interkalierten Lithium- und Chlorid-Ionen handelt (Schema 4).^[10] Ein ähnliches Polytriazin-Imid-Netzwerk $[\text{C}_6\text{N}_9\text{H}_3\text{-HCl}]$, PTI/HCl, welches aber nur Chlor als Heteroatom enthält und frei von Lithium ist, wurde bereits zuvor durch Hochdrucksynthese erzeugt.^[11]

Binäre (und multinäre) Nitride sind Gegenstand vielfältiger Forschungsaktivitäten in den letzten Jahrzehnten. Bei einem Vergleich der binären Element(IV)-oxide SiO_2 und CO_2 mit den Nitriden Si_3N_4 und C_3N_4 könnte man vermuten, dass es stabile molekulare Kohlenstoff(IV)-nitride gibt, jedoch sind Tricyanamid $\text{N}(\text{CN})_3$, Dicyancarodiimid NC-NCN-CN und Dicyandiazomethan $\text{N}_2\text{C}(\text{CN})_2$ unter Normalbedingungen nicht isolierbar und konnten nur bei sehr tiefen Temperaturen nachgewiesen werden.^[12]

Das nun erstmals verfügbare $gt\text{-C}_3\text{N}_4$ zeigt einige Besonderheiten. So berichten die Autoren, dass es sich nur als Dreilagenschicht vereinzeln lässt, also bislang nicht wie Graphen als Monolage nachgewiesen werden konnte. Außerdem zeigen DFT-Rechnungen und die genaue Analyse der XPS-Messungen, dass die Schichten nicht planar, sondern wellig sind. Die experimentellen Daten korrelieren am besten mit einem Strukturmodell in der Raumgruppe $P6m2$ (187), wie sie ursprünglich bereits 1994 postuliert wurde.^[5a] Besonders bemerkenswert ist die aus XPS, DFT und UV/Vis-Untersuchungen abgeleitete Bandlücke zwischen 1.6 und 2.0 eV, die $gt\text{-C}_3\text{N}_4$ als interessantes Halbleitermaterial auszeichnet.

In diesem Zusammenhang sollte betont werden, dass auch ternäre graphitische C/N/H-Polymere wie Melon, welche auf s-Heptazin-Bausteinen beruhen, Halbleitereigenschaften besitzen. Diese Tatsache und die interessante (photo)katalytische Aktivität dieser Polymere findet gegenwärtig höchste Beachtung.^[7,13] Leider werden in den meisten Arbeiten die durch Pyrolyse aus Dicyandiamid oder ähnlichen Vorstufen erzeugten C/N/H-Materialien als „graphitische Kohlenstoffnitride“ bzw. „ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ “ bezeichnet. Zum Teil erfolgt eine falsche oder keine Zuordnung zu einem s-Triazin- bzw. s-Heptazin-basierten Material. Zur Unterscheidung zwischen diesen binären (bzw. multinären) Materialien und binären

Kohlenstoffnitriden schlagen Bojdys et al. für das neue binäre $\text{gt-C}_3\text{N}_4$ die Bezeichnung TGCN vor.

Abschließend sollte der Bogen zurück zu möglichen 3D-Kohlenstoff(IV)nitrid-Strukturen geschlagen werden. Bei einem Druck von >27 GPa konnte aus Dicyandiamid das Kohlenstoff(IV)-nitridimid $\text{C}_2\text{N}_2(\text{NH})$ erzeugt werden.^[14] Es ist vermutlich nur eine Frage der Zeit, bis – möglicherweise unter Verwendung von $\text{gt-C}_3\text{N}_4$ als Edukt – eine C_3N_4 -Hochdruckmodifikation mit sp^3 -hydridisierten C-Atomen isoliert wird. Ähnliches gilt für die vermutlich stabilste Kohlenstoff(IV)nitrid-Modifikation $\text{gh-C}_3\text{N}_4$ – nach Identifizierung einer geeigneten Syntheseroute sollte auch diese binäre Nitrid-Phase in makroskopischen Mengen herstellbar und umfassend charakterisierbar sein. Ebenso rücken Fulleren- und Nanoröhren-artige binäre C_3N_4 -Strukturen in greifbare Nähe.

Eingegangen am 20. Juni 2014

Online veröffentlicht am 28. August 2014

- [1] a) A. Y. Liu, M. L. Cohen, *Science* **1989**, 245, 841–8420; b) A. Y. Liu, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **1990**, 41, 10727–10734.
- [2] G. Algara-Siller, N. Severin, S. Y. Chong, T. Björkman, R. G. Palgrave, A. Laybourn, M. Antonietti, Y. Z. Khimyak, A. V. Krashenninnikov, J. P. Rabe, U. Kaiser, A. I. Cooper, A. Thomas, M. J. Bojdys, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 7580–7585; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 7450–7455.
- [3] a) R. Riedel, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 759–761; b) W. Schnick, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1649–1650; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1580–1581; c) C.-M. Sung, M. Sung, *Mater. Chem. Phys.* **1996**, 43, 1–18.
- [4] Ausgewählte Übersichten: a) P. H. Fang, *J. Mater. Sci. Lett.* **1995**, 14, 536–538; b) S. J. Bull, *Diamond Relat. Mater.* **1995**, 4, 827–836; c) J. V. Badding, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 877–886; d) D. M. Teter, *MRS Bull.* **1998**, 23, 22–27; e) S. Muhl, J. M. Mendez, *Diamond Relat. Mater.* **1999**, 8, 1809–1830; f) S. Vepřek, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1999**, 17, 2401–2420; g) S. Matsumoto, E.-Q. Xie, F. Izumi, *Diamond Relat. Mater.* **1999**, 8, 1175–1182; h) L. Hultman, *Vacuum* **2000**, 57, 1–30; i) T. Malkow, *Mater. Sci. Eng. A* **2000**, 292, 112–124; j) A. Badzian, *J. Am. Ceram. Soc.* **2002**, 85, 16–20; k) A. Fernández, C. Fernandez-Ramos, J. C. Sanchez-Lopez, *Surf. Coat. Technol.* **2003**, 163–164, 527–534; l) E. Kroke, M. Schwarz, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 493–532; m) R. B. Kaner, J. J. Gilman, S. H. Tolbert, *Science* **2005**, 308, 1268–1269; n) J. Neidhardt, L. Hultman, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2007**, 25, 633–644; o) G. Goglio, D. Foy, G. Demazeau, *Mater. Sci. Eng. R* **2008**, 58, 195–227; p) A. V. Semench, L. N. Blinov, *Glass Phys. Chem.* **2010**, 36, 199–208.
- [5] a) A. Y. Liu, R. M. Wentzcovitch, *Phys. Rev. B* **1994**, 50, 10362–10365; b) D. M. Teter, R. J. Hemley, *Science* **1996**, 271, 53–55.
- [6] a) I. Alves, G. Demazeau, B. Tanguy, F. Weill, *Solid State Commun.* **1999**, 109, 697–701; b) M. Mattesini, S. F. Matar, J. Etourneau, *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 709–713; c) P. Kroll, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4696–4703; d) E. Kroke, M. Schwarz, P. Kroll, E. Bordon, B. Noll, A. Norman, *New J. Chem.* **2002**, 26, 508–512.
- [7] Review: A. Schwarzer, T. Saplinova, E. Kroke, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, 257, 2032–2062.
- [8] a) B. Jürgens, E. Irran, J. Senker, P. Kroll, H. Müller, W. Schnick, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 10288–10300; b) B. V. Lotsch, M. Döblinger, J. Sehnert, L. Seyfarth, J. Senker, O. Oeckler, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 4969–4980; c) A. Sattler, S. Pagano, M. Zeuner, A. Zurawski, D. Gunzelmann, J. Senker, K. Müller-Buschbaum, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 13161–13170; d) M. Döblinger, B. V. Lotsch, J. Wack, J. Thun, J. Senker, W. Schnick, *Chem. Commun.* **2009**, 1541–1543; e) S. J. Malkowski, P. Köstler, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 3248–3257; f) E. Wirnhier, M. B. Mesch, J. Senker, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 2041–2049.
- [9] M. J. Bojdys, J.-O. Müller, M. Antonietti, A. Thomas, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 8177–8182.
- [10] E. Wirnhier, M. Döblinger, D. Gunzelmann, J. Senker, B. V. Lotsch, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 3213–3221.
- [11] Z. Zhang, K. Leinenweber, M. Bauer, L. A. J. Garvie, P. F. McMillan, G. H. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7788–7796.
- [12] T. Sato, A. Narazaki, Y. Kawaguchi, H. Niino, G. Bucher, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5364–5367; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5206–5209.
- [13] Ausgewählte Übersichten: a) Y. Wang, X. Wang, M. Antonietti, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 70–92; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 68–89; b) X.-H. Li, M. Antonietti, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 6593–6604; c) F. E. Osterloh, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 2294–2320; d) R. Marschall, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, 24, 2421–2440.
- [14] E. Horvath-Bordon, R. Riedel, P. F. McMillan, P. Kroll, G. Mihe, P. A. van Aken, A. Zerr, P. Hoppe, O. Shebanova, I. McLaren, S. Lauterbach, E. Kroke, R. Boehler, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 1498–1502; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1476–1480.