

# Membranen aus zweidimensionalen Materialien: eine neue Familie hochleistungsfähiger Trennmembranen

Gongping Liu, Wanqin Jin\* und Nanping Xu

Graphen · Membranen · Trennung · Zweidimensionale Materialien

Seit einiger Zeit werden zweidimensionale (2D-)Materialien mit einer Dicke im atomaren Bereich als Nanobaueneinheiten verwendet, um hochleistungsfähige Trennmembranen zu entwickeln, die einzigartige Nanoporen und/oder Nanokanäle bieten. Diese 2D-Material-Membranen zeigen außergewöhnliche Permeationseigenschaften, was einen neuen Weg zu ultraschnellen und hoch selektiven Membranen für die Wasser- und Gastrennung ebnet. In diesem Kurzaufsatz fassen wir die letzten richtungsweisenden Studien zu 2D-Material-Membranen in Form von Nanoblättern und schichtförmigen Membranen zusammen, wobei der Schwerpunkt auf den Ausgangsmaterialien, den Nanostrukturen und den Transporteigenschaften liegen wird. Außerdem diskutieren wir kurz Herausforderungen und zukünftige Richtungen der 2D-Material-Membran für eine verbreitete Umsetzung in der Praxis.

## 1. Einleitung

Die Entdeckung von Graphen machte zweidimensionale (2D-)Materialien in der Festkörperphysik, den Materialwissenschaften und der Chemie zu einem viel untersuchten Forschungsgebiet.<sup>[1–5]</sup> Aufgrund der einzigartigen Dicke im atomaren und den lateralen Abmessungen im Mikrometerbereich werden 2D-Materialien zunehmend als Ausgangspunkt für die Entwicklung von Trenntechnologien untersucht.<sup>[6–14]</sup> Synthetische Membranen werden weit verbreitet in zahlreichen Trennprozessen verwendet, die von industriellen Prozessen wie der Entfernung von Salz aus Meerwasser und der Trennung von Atmosphärengasen bis zu Prozessen in kleinerem Maßstab in der chemischen Synthese und Reinigung reichen.<sup>[15]</sup> Die Membranen bilden dabei eine Barriere zwischen zwei Phasen, was die Bewegung einiger Moleküle einschränkt, während andere durchgelassen werden. Grundsätzlich können aus 2D-Materialien hergestellte Membranen so dünn wie ein einzelnes Atom sein, was einen minimalen

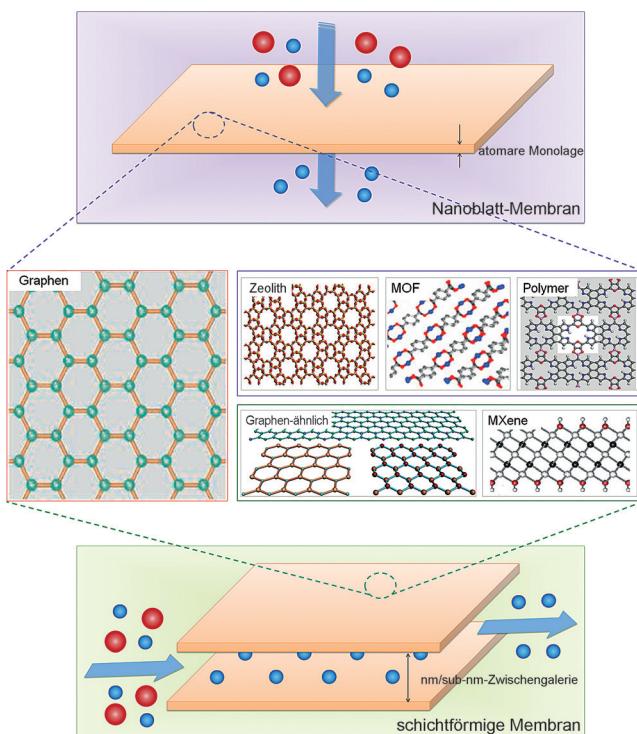
Transportwiderstand und einen maximalen Permeationsfluss ermöglicht. Nano- oder subnanometergroße Öffnungen, die sich aus den intrinsischen porösen Strukturen ableiten, eine exakte Perforation oder die steuerbare Anordnung von 2D-Materialien ermöglichen einen hoch selektiven

Transport von Flüssigkeiten, Gasen, Ionen und anderen Spezies durch die Membran. In den letzten Jahren haben verschiedene 2D-Materialien, einschließlich der Graphen-Familie,<sup>[2,5]</sup> exfolierter Dichalkogenide und Schichtoxide,<sup>[3]</sup> Zeolithe<sup>[14]</sup> und Nanoblätter aus Metall-organischen Netzwerken (MOFs),<sup>[13]</sup> bewiesen, dass sie ausgezeichnete Bauheiten für hochleistungsfähige Membranen sind.

Je nach ihrer atomaren Struktur sind 2D-Materialien entweder porös oder nichtporös. Sie können daher als Trennmembranen in zwei grundlegenden Formen hergestellt werden: als Nanoblatt oder als schichtförmige Membran (Abbildung 1). Im Allgemeinen besteht die Erste aus einer Monolage oder einigen wenigen Lagen eines 2D-Materials mit intrinsisch gleichmäßig großen Poren (z. B. Zeolith, MOF) oder gebohrten Nanoporen (Graphen) für eine selektive Permeation. Die Zweite wird durch ein Anordnen von 2D-Material-Nanoblättern (wie etwa Graphenoxid, GO) zu Schichtmaterialien mit Zwischenschichtgalerien gebildet, die als Molekülpassagen genutzt werden können. Durch Maßschneidern der innerhalb und außerhalb der Ebene liegenden Nanostrukturen zeigen diese von 2D-Materialien abgeleiteten Membranen außergewöhnliche molekulare Trenneigenschaften in verschiedenen Membranprozessen, wie Ultrafiltration, Nanofiltration, Umkehrosmose, Vorwärtsosmose, Pervaporation und Gastrennung.

[\*] Dr. G. Liu, Prof. W. Jin, Prof. N. Xu

State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering  
Jiangsu National Synergetic Innovation Center for Advanced Materials  
Nanjing Tech University (früher Nanjing University of Technology)  
5 Xinmofan Road, Nanjing 210009 (China)  
E-Mail: wqjin@njtech.edu.cn



**Abbildung 1.** Hauptarten von 2D-Materialien und die entsprechenden Membranen.

Betrachtet man nun die jüngste Forschung, stellt sich die Frage, ob 2D-Material-Membranen nur eine zeitweilige Kuriösität sind oder ob es sich um eine neue Familie von hochleistungsfähigen Trennmembranen handelt. In diesem Kurzaufsatzen wollen wir diese Frage beantworten, indem wir die jüngsten Fortschritte beim Design und der Herstellung von Nanoblättern und schichtförmigen 2D-Material-Membranen analysieren. Der Schwerpunkt dieses Beitrags liegt auf der Zusammenfassung und der Diskussion der verschiedenen Ansätze zur Bildung von 2D-Material-Membranen sowie der Rolle der Ausgangsmaterialien und Transportkanäle. Wir beleuchten dabei die Nanostrukturen und physikochemischen Eigenschaften, die für hocheffiziente Membrantrennungen essenziell sind. Außerdem diskutieren wir grundlegende und technische Herausforderungen für zukunftsweisende 2D-Material-Membranen für Flüssig- und Gastrennungen.

## 2. Nanoblatt-Membranen aus zweidimensionalen Materialien

Nanoblätter aus 2D-Materialien mit einer Dicke im atomaren Bereich können als ultimative Membranen zur Trennung verwendet werden. Die Membranporen werden entweder durch eine intrinsische poröse Struktur wie bei Zeolithen und MOFs oder durch gebohrte Poren, wie in graphen-ähnlichen Materialien, gewährleistet. Der Permeationsfluss und die Selektivität von Nanoblatt-Membranen werden durch die Membrandicke und Porenstrukturen bestimmt. Wichtige Faktoren bei der Herstellung von hochleistungsfähigen



Gongping Liu wurde 1988 in Jiangxi (China) geboren. Nach seiner Promotion unter Anleitung von Professor Wanqin Jin an der Nanjing University of Technology 2013 trat er eine Position als Assistant Professor an der Nanjing Tech University an. Seine aktuellen Forschungsinteressen richten sich auf das rationale Design und Entwickeln von modernen Membranen, die auf organisch-anorganischen Hybridmaterialien und zweidimensionalen Materialien basieren und bei molekularen Trennungen Anwendung finden, z. B. beim  $\text{CO}_2$ -Einfang, der Rückgewinnung von organischen Verbindungen und Reinigungsprozessen.



Wanqin Jin ist Professor für Verfahrenstechnik an der Nanjing Tech University. Er promovierte 1999 an der Nanjing University of Technology. 2001 war er Postdoktorand am Institute of Materials Research & Engineering in Singapur, von 2001 bis 2003 Alexander von Humboldt Research Fellow sowie Gastprofessor an der Arizona State University (2007) bzw. der Hiroshima University (2011, JSPS Invitation Fellowship). Seine derzeitigen Forschungsinteressen richten sich auf Materialien und Prozesse. Seine Tätigkeiten schlagen sich in mehr als 200 Publikationen und 60 Patenten nieder.



Nanping Xu ist Professor für Verfahrenstechnik an der Nanjing Tech University und Mitglied der Chinese Academy of Engineering. Er promovierte 1989 an der Nanjing University of Technology. Er war Gastprofessor an der University of Pittsburgh (1994), am Oak Ridge National Laboratory (1996–1997) und an der University of Nagoya (2002, JSPS Visiting Scholar). Seine Forschungsaktivitäten liegen im Bereich der Verfahrenstechnik und Membranprozesse und wurden in 150 Publikationen in anerkannten Fachzeitschriften und fünf Büchern im Bereich anorganischer Membranen veröffentlicht.

higen Nanoblatt-Membranen umfassen die hochwertige Herstellung der Nanoblätter und wirksame Ansätze für die Verarbeitung der Nanoblätter zu Membranen. Zuverlässige Messungen der molekularen Permeation durch wenige Nanometer dicke 2D-Material-Membranen sind experimentell noch immer sehr anspruchsvoll. Dieser Abschnitt konzentriert sich auf Nanoblatt-Membranen aus 2D-Materialien in Bezug auf die oben genannten Aspekte.

### 2.1. Zeolith-Membranen

Zeolithe sind kristalline, siliciumbasierte, mikroporöse Materialien mit Porengrößen, die im Bereich von 0.25 bis mehr als 1 nm liegen.<sup>[14]</sup> Zweidimensionale Zeolithe, Nanoblätter mit einer Dicke, die mit den Elementarzellabmessungen der jeweiligen Struktur vergleichbar sind, bieten in-

teressante Möglichkeiten zur Entwicklung von ultradünnen Molekularsiebmembranen.<sup>[16]</sup> Die Herstellung von 2D-Zeolithmembranen beruht auf:<sup>[17]</sup> 1) einer Verfügbarkeit von Suspensionen, die Zeolith-Nanoblätter mit einer gleichmäßigen Dicke und hohem Aspektverhältnis mit kolloidaler Stabilität und frei von amorphen und nicht exfolierten Kontaminationsstoffen enthalten, und 2) der Entwicklung von Abscheidungstechniken für die quantitative Überführung von suspendierten Zeolith-Nanoblättern auf poröse Substrate, um orientierte dünne Membranen zu erhalten.

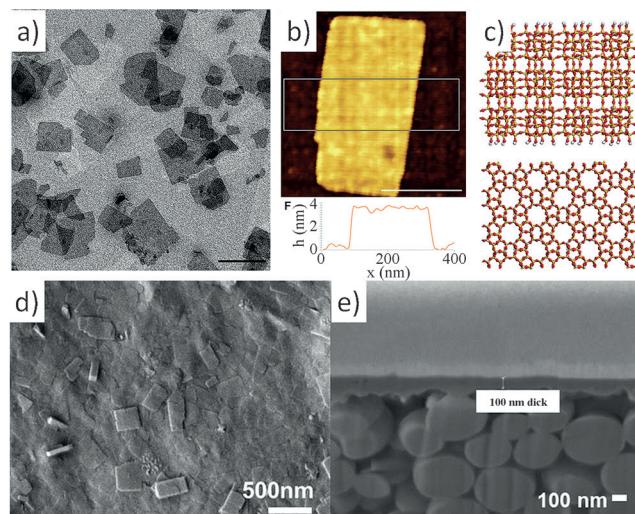
In den letzten Jahren realisierte die Gruppe um Tsapatsis Suspensionen mit hochreinen, exfolierten MFI-Nanoblättern (Dicke von 1.5 Elementarzellen, laterale Größe 300 nm), indem sie eine Polymerschmelzmischungs-Exfolierungstechnik kombiniert mit einer Dichtegradienten-Zentrifugationsreinigungsmethode entwickelten (Abbildung 2 a–c).<sup>[18,19]</sup> Das 2D-MFI-Netzwerk enthält zehngliedrige Ringporen, die innerhalb der und durch die Schichten verlaufen. Diese sind von äußerster Wichtigkeit, da sie eine formselektive Diffusion innerhalb der Schichten gewährleisten, wobei die charakteristische Diffusionslänge auf ca. 1 nm verringert wird.<sup>[14]</sup> Die Filtration von Suspensionen durch die porösen Träger wird genutzt, um orientierte Nanoblatt-Multilagen mit einer Dicke von unter 100 nm abzuscheiden.<sup>[20]</sup> Allerdings enthält der gefilterte MFI-Nanoblatt-Film nichtselektive Lücken, weshalb er keine Trennselektivität zeigen kann. Diese Lücken wurden durch ein mildes sekundäres solvothermales Züchten des Nanoblatt-Films verringert, und die etablierte Orientie-

itung wird bewahrt, indem geeignete strukturdirezierende Mittel wie Tetrapropylammonium-Kationen verwendet werden. Die Dicke der aktuell verfügbaren 2D-Zeolith-Membranen beträgt ca. 100 nm (Abbildung 2 d,e),<sup>[14]</sup> was 10-mal dünner ist als die Dicke typischer dreidimensionaler (3D)-Zeolith-Membranen. Diese Membranen sind jedoch noch immer um einiges dicker als die neuartigen, graphenbasierten Nanoblatt-Membranen. Die verwachsenen MFI-Nanoblätter waren vorzugsweise senkrecht zur Substratoberfläche orientiert, was mithilfe von Röntgenbeugung bestätigt wurde, die zeigte, dass die geraden, 5.5 Å großen MFI-Porenkanäle senkrecht zur Membranoberfläche standen. Infolgedessen zeigten diese 2D-MFI-Membranen einen hohen Fluss und eine gute Selektivität für industriell wichtige Trennungen (z.B. von Xylol- und Butanisomeren). So betrug die Permeanz für *p*-Xylol<sup>[20]</sup> bei einer äquimolaren Einspeisung von *p*- und *o*-Xylol bei 150 °C  $1.3\text{--}3.6 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ , und der Trennfaktor lag bei 185–1050.

Tsapatsis wies noch darauf hin, dass die Dicke der 2D-Zeolithmembran zur Verbesserung des Membrandurchsatzes auf 10 nm verringert werden kann, wenn ausreichend kompakte Schichten abgeschieden werden.<sup>[14]</sup> Dies macht diese Membranen zu konkurrenzfähigen Nanoblatt-Membranen. Zukünftige Arbeiten sollten sich auf eine Erhöhung des Aspektverhältnisses und dessen Gleichmäßigkeit im Zeolith-Nanoblatt richten. Allerdings ist eine breite Anwendung von 2D-Zeolithmembranen durch die beschränkte Anzahl von bekannten 2D-Zeolithformen begrenzt. Darüber hinaus ist die Synthese derzeit teuer und liefert nur geringe Ausbeuten von hochwertigen 2D-Zeolith-Nanoblättern. Alternativ wäre der Einbau der 2D-Zeolith-Nanoblätter in eine Polymermatrix zur Bildung von Misch-Matrix-Nanostrukturen hinsichtlich der technischen Aspekte ein guter Kompromiss.<sup>[21]</sup> Die ausreichende Nutzung der Molekularsiebeigenschaften des Zeoliths hängt zudem stark davon ab, ob die Zeolith-Nanoblätter vollständig exfoliert wurden und eine dünne und intakte Struktur aufweisen.

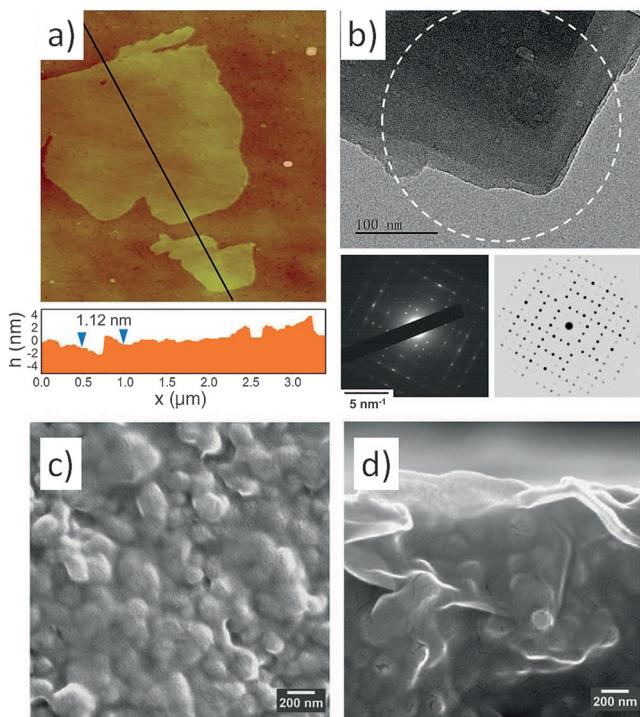
## 2.2. MOF-Membranen

Als eine neue Familie nanoporöser Molekularsiebe haben sich MOFs mit einer ausgedehnten porösen Struktur und funktionellen Oberflächengruppen als ausgezeichnete Kandidaten für die Verwendung als Molekularsieb-Membranen mit überlegener Leistungsfähigkeit erwiesen.<sup>[22]</sup> Bei einer großen Anzahl von MOFs wurden schichtförmige Kristallstrukturen gefunden,<sup>[23]</sup> was für das große Potenzial der MOF-basierten 2D-Membranen spricht.<sup>[13]</sup> Trotz der anspruchsvollen Präparation von MOF-Nanoblättern mit konservierter morphologischer und struktureller Integrität gelangen kürzlich zwei Synthesen von MOF-Nanoblättern, die einerseits auf einer Top-down-<sup>[24]</sup> und andererseits auf einer Bottom-up-Strategie<sup>[25]</sup> basierten. Bei der Top-down-Strategie behandelte die Gruppe von Yang<sup>[24]</sup> eine schichtförmige MOF-Vorstufe,  $\text{Zn}_2(\text{bim})_4$  (bim = Benzimidazol), mit einer Niederenergie-Nass-Kugelmühle und setzte sie anschließend in Methanol/Propanol-Mischungen Ultraschall aus. Dieser Exfoliationsansatz lieferte 1 nm dicke  $\text{Zn}_2(\text{bim})_4$ -Monolagen mit



**Abbildung 2.** Zeolith-Nanoblatt-Membran:<sup>[14,18]</sup> a) Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Aufnahmen von *b*-orientierten MFI-Nanoblättern. b) Topographische Rasterkraftmikroskopie (AFM)-Aufnahmen (intermittierender Modus) von MFI-Nanoblättern. c) Relaxierte Oberflächenstrukturen von MFI-Nanoblättern, erhalten durch eine Strukturoptimierung der 1.5 Elementarzellen dicken MFI-Strukturen mit der Car-Parrinello-Methode. Si-, O- und H-Atome sind gelb, rot bzw. weiß. Ansicht entlang der *c*- (oben) und *b*-Achse (unten). Rasterelektronenmikroskopie (SEM)-Aufnahmen in Draufsicht (d) und im Querschnitt (e) einer 100 nm dicken MFI-Nanoblatt-Membran, hergestellt durch sekundäres Wachstum von abgeschiedenen Nanoblättern. Wiedergabe mit Genehmigung. Copyright 2011, American Association for the Advancement of Science. Copyright 2014 John Wiley and Sons.

einer lateralen Größe von etwa 600 nm und hoher Kristallinität (Abbildung 3a,b). Im Bottom-up-Fall<sup>[25]</sup> wurde eine diffusionsvermittelte Modulation der MOF-Wachstumskinetik genutzt. Dabei wurden in der Kontaktzone (Lösungsmitt-



**Abbildung 3.** MOF-Nanoblatt-Membran:<sup>[24]</sup> a) Topographische AFM-Aufnahme im intermittierenden Modus von  $\text{Zn}_2(\text{bim})_4$ -Nanoblättern auf einem Siliciumwafer. Das abgebildete Höhenprofil der Nanoblätter entspricht dem entlang der schwarzen Linie. b) Feinelektronenbeugungsdiagramm (weißer Kreis) zeigt Beugung von den  $(hk0)$ -Ebenen innerhalb eines Nanoblatts mit wenigen Lagen. Ebenfalls gezeigt ist ein Feinelektronenbeugungsdiagramm des  $\text{Zn}_2(\text{bim})_4$ -Nanoblatts entlang der  $c$ -Achse. SEM-Aufnahme in Draufsicht (c) und im Querschnitt (d) einer  $\text{Zn}_2(\text{bim})_4$ -Nanoblattlage auf einem  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Träger. Wiedergabe mit Genehmigung. Copyright 2014, American Association for the Advancement of Science.

tel-Spacer-Schicht) einer Linker-Lösung (Benzol-1,4-dicarbonsäure) und einer Metalllösung ( $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen) dispergierbare MOF-Nanoblätter aus Kupfer-1,4-benzoldicarboxylat (CuBDC) gebildet. Durch diesen Drei-Schicht-Ansatz wurden CuBDC-Blättchen mit einer Dicke von 5–25 nm und einer lateralen Abmessung von 0.5–4  $\mu\text{m}$  erhalten.

Ähnlich wie bei den 2D-Zeolithen gibt es zwei allgemeine Ansätze zur Umwandlung der 2D-MOFs in Trennmembranen: 1) Abscheidung der MOF-Nanoblätter auf der porösen Substratoberfläche, um eine reine 2D-MOF-Membran zu bilden, und 2) Einbau der MOF-Nanoblätter in Polymere, um eine 2D-MOF-basierte Nanokomposit-Membran herzustellen. Yang und Mitarbeiter<sup>[24]</sup> berichteten über reine 2D-MOF-Membranen, für die die obengenannten  $\text{Zn}_2(\text{bim})_4$ -Nanoblätter mithilfe eines Heißtropfbeschichtungsverfahrens auf keramischen Substraten aufgebaut wurden. Wegen der Dicke der MOF-Nanoblätter von nur einer Elementarzelle waren die 2D- $\text{Zn}_2(\text{bim})_4$ -Membranen nur wenige Nanometer dick

(Abbildung 3c,d). Das poröse Keramiksubstrat wird verwendet, um eine substanzielle mechanische Festigkeit zu gewährleisten, was die tatsächliche Permeationsmessung solch dünner Membranen überhaupt erst ermöglicht (Gasmischungseinspeisung bis zu 150 °C). Es wurde jedoch kein Druckgefälle durch die Membranen angelegt, um Verzerrungen der MSN-Schichten zu verhindern. Die  $\text{Zn}_2(\text{bim})_4$ -Einheit hat eine geschätzte Öffnungsgröße von ca. 0.21 nm, und die Poren in den Nanoblättern sind aus vier flachen bim-Molekülen aufgebaut, was eine interessante Möglichkeit zur raschen Trennung von Gasen bietet. Die effektive Porengröße sollte wegen der strukturellen Flexibilität der Nanoblätter geringfügig größer sein. Die 2D/ $\text{Zn}_2(\text{bim})_4$ -Membranen zeigten eine hervorragende Abtrennung von  $\text{H}_2$  (0.29 nm) von  $\text{CO}_2$  (0.33 nm):  $\text{H}_2$ -Permeanz von bis zu mehreren Tausend GPU (1 GPU =  $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ cm Hg}^{-1}$  bei Standardbedingungen) mit einer  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ -Selektivität von mehr als 200. Interessanterweise konnte durch die Unterdrückung der geordneten lamellaren Stapelung der MOF-Nanoblätter eine gleichzeitige Erhöhung von Permeanz und Selektivität erreicht werden. Dies wurde dadurch erklärt, dass die lamellare Ordnung der Nanoblätter den Permeationsweg für  $\text{H}_2$  blockiert, jedoch nur geringe Auswirkung auf den  $\text{CO}_2$ -Durchtritt hat. In einer weiteren Studie bauten Gascon und Mitarbeiter<sup>[25]</sup> CuBDC-Nanoblätter in Polyimid-Matrizes (Matrimid 5218) ein, um CuBDC/Polyimid-Nanokomposit-Membranen herzustellen. Dies führte zu einer beachtlichen Verbesserung der  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ -Trennleistung, wobei es gleichzeitig zu einem ungewöhnlichen, jedoch erwünschten Anstieg der Selektivität mit dem Einspeisedruck kam. Dies wurde im Wesentlichen einer verbesserten Leistungsfähigkeit der Molekülunterscheidung sowie einer Eliminierung von nicht selektiven Permeationswegen durch die MOF-Nanoblätter zugeschrieben. Diese beiden wegweisenden Arbeiten öffneten die Tür zu einem rationalen Design und Aufbau von MOF-Nanoblätter-basierten 2D-Membranen, was die Trennleistung gegenüber der von 3D-MOF-Membranen deutlich verbesserte.

### 2.3. Nanoporöse Graphen-Membranen

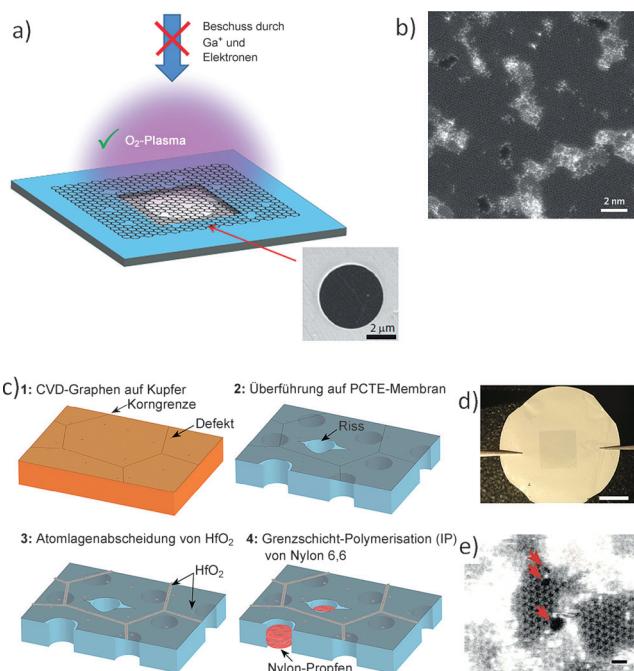
Graphen, die Monolage von Graphit, ist ein bekanntes 2D-Material,<sup>[26]</sup> allerdings ist seine perfekte Einzelschicht für Moleküle und selbst das kleinste Gas, Helium, undurchdringlich.<sup>[27]</sup> Der Grund hierfür sind die  $\pi$ -Orbitale von Graphen, die eine dichte, delokalisierte Wolke bilden, die die Lücken innerhalb des aromatischen Rings blockiert.<sup>[28]</sup> Um die aromatischen Ringe herum gibt es also keine Lücke in der Elektronendichte, durch die Moleküle passieren könnten. Diese Barriereeigenschaft sowie die Dicke von nur einem Kohlenstoffatom, die überragende mechanische Festigkeit und chemische Inertheit von Graphen motivierten jedoch intensive Untersuchungen, um durch „Bohren“ von Löchern in die Graphen-Nanoblätter nanoporöse Graphen-Membranen zu entwickeln.<sup>[6]</sup>

Vorhersagen nach sollte nanoporöses Graphen mit einer hohen Dichte und gleichmäßigen, subnanometergroßen Poren eine ultraschnelle hohe Permeanz und eine hohe Selektivität aufweisen.

tivität ermöglichen, da die atomare Dicke nur geringen Widerstand gegenüber einem Fluss bietet, jedoch die Passage von Spezies, die größer als die Poren sind, blockiert. Zum Beispiel lassen die Rechnungen von Grossman und Cohen-Tanugi<sup>[29]</sup> auf ein erhebliches Potenzial von nanoporösem einlagigem Graphen für die Entsalzung von Wasser schließen. Ihre Ergebnisse lassen darauf schließen, dass die in Graphen-Nanoblättern geschaffenen Poren Salz vollständig zurückhalten und Wasser durchlassen sollten (23.1 Å<sup>2</sup> hydrierte Pore und 16.3 Å<sup>2</sup> hydroxylierte Pore). Dabei betrug die Wasserpermeabilität bis zu 39–66 Lcm<sup>-2</sup>Tag<sup>-1</sup>MPa<sup>-1</sup>. Diese Wasserpermeabilität war um zwei bis drei Größenordnungen höher als die von herkömmlichen Umkehrosmose-Membranen mit einem ähnlichen Salzrückhalt von 99 %. Arulu und Suk<sup>[30]</sup> fanden, dass ein Graphen mit Poren größer als 0.8 nm einen schnelleren Wassertransport durch die Membran als Membranen aus dünnen Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) ermöglichen sollte. Mittels Moleküldynamiksimulationsstudien wurde auch die Machbarkeit der Verwendung von nanoporösen Graphen-Nanoblättern für die Ionen- und Gastrennung gezeigt.<sup>[31,32]</sup>

In fortdauernden experimentellen Arbeiten werden Möglichkeiten zur Perforation nanoporöser Graphen-Membranen untersucht. Die verschiedenen Techniken hierfür umfassen fokussierte Elektronenstrahlablation,<sup>[33]</sup> Bestrahlung mit einem fokussierten Ionenstrahl,<sup>[34]</sup> ultraviolettdurchsetztes oxidatives Ätzen,<sup>[35]</sup> Ionenbeschuss sowie chemisch-oxidatives Ätzen<sup>[36]</sup> und Sauerstoffplasmaätzen.<sup>[37]</sup> Definierte Porengrößen können z.B. durch Bestrahlung einer Graphen-Monolage mit einem fokussierten Elektronenstrahl generiert werden, jedoch ist dieser Ansatz auf kleine Membranflächen beschränkt, und die Porengrößen im Bereich von 3.5 bis 100 nm sind für eine effektive Molekularsieb-Trennung ungeeignet. Der Weg über oxidatives Ätzen verbessert die Skalierbarkeit effektiv und verringert die Porengröße auf die Subnanometerebene. Allerdings ist die Poredichte vom praktisch/technischen Standpunkt noch immer unzureichend, und die Porengrößenverteilung muss verbessert werden. Die technische Aufgabe, eine präzise, großflächige und hochdichte Perforation in Graphen-Nanoblättern zu realisieren, bleibt bestehen.<sup>[7,9]</sup> Dennoch zeigten jüngste experimentelle Fortschritte, dass einlagiges nanoporöses Graphen als Nanofiltrations- und Entsalzungsmembran verwendet werden kann. Surwade et al.<sup>[37]</sup> nutzten ein Sauerstoffplasma-Ätztverfahren, um einstellbare, nanometergroße Poren (0.5–1 nm) in einer Graphen-Monolage zu generieren (Abbildung 4a,b). Die resultierenden Membranen zeigten einen annähernd 100-prozentigen Rückhalt von gelösten einwertigen Ionen (K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>) bei einem Wasserdurchfluss von bis zu 10<sup>6</sup> gm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>.

Bei nanoporösen Graphen-Membranen müssen auch noch die Probleme infolge intrinsischer Defekte aus den Wachstumsprozessen (z.B. Defekte mit einem Durchmesser von 1–15 nm bei der chemischen Gasphasenabscheidung von Graphen auf Kupfer) und extrinsischer Defekte aus dem Graphentransfer gelöst werden (Durchmesser 100–200 nm). Mit Blick auf dieses Problem entwickelte die Gruppe von Karnik<sup>[38]</sup> kürzlich einen Multiskalenprozess zum Verschließen von Lecks, der die unpolare Natur und Undurchlässigkeit

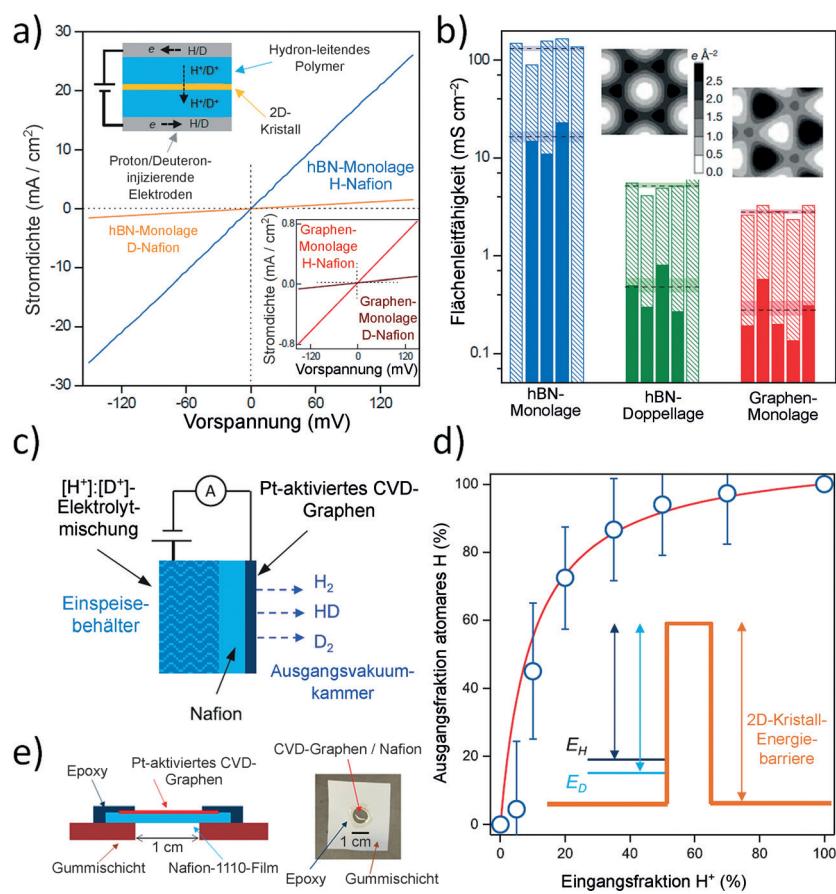


**Abbildung 4.** Nanoporöse Graphen-Membranen. a) Schematische Darstellung und SEM-Aufnahme einer Graphen-Monolage, die auf einem Loch mit 5 µm Durchmesser suspendiert wurde. Zur Herstellung von nanoporösem Graphen wurden mehrere Ansätze genutzt: Beschuss mit Ionen oder Elektronen sowie Sauerstoffplasmabehandlung. b) Aberrationskorrigierte Rastertransmissionselektronenmikroskop (STEM)-Aufnahme von Graphen nach 1.5-sekündiger Exposition gegenüber Sauerstoffplasma.<sup>[37]</sup> c) Graphen-Membran-Herstellung und Defektversiegelungsverfahren: Chemisch aus der Gasphase abgeschiedenes (CVD-)Graphen auf Kupfersubstrat mit Korngrenzen und kleinen Lochdefekten (c-1) wird auf eine Polycarbonat-Track-Etch (PCTE)-Membran überführt (c-2), indem das Graphen auf Kupfer zuerst auf die PCTE-Membran gepresst wird und das Kupfer anschließend weggeätzt wird. Nach der Überführung enthält die Graphen-Membran intrinsische Defekte und Korngrenzen sowie Herstellungsdefekte wie Risse, die während der Überführung unbeabsichtigt eingeführt wurden. Um nanoskalige Defekte und Lecks zu verschließen, wird ca. 3.5 nm großes Hafniumumoxid mittels Atomlagenabscheidung (ALD) auf die Graphenoberfläche abgeschieden, um Korngrenzen selektiv zu bedecken und nanometergroße, intrinsische Defekte zu verschließen (c-3). Danach wird Nylon-6,6 mittels Grenzflächenpolymerisation (IP) in den Poren des PCTE-Substrats gebildet, das unter der Graphenschicht liegt (c-4). d) Photo der fertigen Membran; die Graphenschicht ist in der Mitte der PCTE-Membran sichtbar. Der Maßstab ist 0.5 cm. e) Aberrationskorrigierte STEM-Aufnahmen von Poren, die durch Ionenbeschuss mit anschließender chemischer Oxidation in der Graphen-Membran generiert wurden. Der Maßstab ist 0.5 nm.<sup>[38]</sup> Wiedergabe mit Genehmigung. Copyright 2015 Nature Verlagsgruppe. Copyright 2015 American Chemical Society.

von reinem Graphen nutzt, um Defekte selektiv zu blockieren (Abbildung 4c–e). Zunächst wurde eine zentimetergroße, einlagige Graphen-Nanoblattmembran mit versiegelten Defekten produziert. Anschließend generierten die Forscher durch einen Hochenergie-Galliumionenbeschuss Poren in der Membran, um isolierte Defekte zu bilden; diese wurden zu subnanometergroßen Poren geätzt. Die Porengröße lag im Bereich von 0.162 bis 0.5 nm mit einer Poredichte von 10<sup>12</sup>–10<sup>13</sup> cm<sup>-2</sup>. Die Membran hielt mehrwertige Ionen und kleine

Moleküle zurück und zeigte einen Wasser- durchfluss, der in Einklang mit früheren Moleküldynamiksimulatoren war.

Jüngste Erkenntnisse von Geim et al.<sup>[39,40]</sup> scheinen die wohlbewiesene atomare Undurchlässigkeit von einlagigem Graphen jedoch zu widerlegen. Die Autoren berichteten, dass Graphen und Boronnitrid (hBN) ausgezeichnete Protonenleiter quer durch ihre 2D-Strukturen sind – Protonen können Graphen- oder hBN-Nanoblätter also passieren.<sup>[39]</sup> Diese Beobachtung wurde so erklärt, dass die verschiedenen Elektronendichten von Elektronenwolken in den 2D-Materialien durch einfallende Protonen durchbohrt werden können. Der Protonentransport ist ein thermisch aktiver Prozess mit Energiebarrieren  $E \approx 0.8$  bzw.  $0.3$  eV für Monolagen von Graphen bzw. hBN. Dieser unerwartete Befund könnte Nanoblatt-Membranen zu aussichtsreichen Kandidaten für eine Verwendung in wasserstoffbasierten Technologien (z. B. Brennstoffzellen) machen.<sup>[41]</sup> Kürzlich zeigte diese Gruppe auch, dass Monolagen von Graphen und hBN verwendet werden können, um Wasserstoffionenisotope zu trennen.<sup>[40]</sup> Dazu wurden Graphen- und hBN-Monolagen mechanisch exfoliert und über mikrometergroße Löcher suspendiert, die in Siliciumwafer geätzt waren. Wie in Abbildung 5 gezeigt, wurden für die Permeationsmessungen ein protonenleitfähiges Polymer, Nafion, sowie Pd-Elektroden als Beschichtungen verwendet. Basierend auf zwei sich ergänzenden Methoden, nämlich elektrischen Messungen und massenspektrometrischer Gasflussdetektion, zeigten sie, dass Deuteronen (D) die hergestellten Nanoblatt-Membranen viel langsamer passierten als Protonen (H), was zu einem H/D-Trennungsfaktor von ca. 10 bei Raumtemperatur führte. Die hochselektive Permeation von Isotopen wird den verschiedenen durch die 2D-Materialien bewirkten Aktivierungsbarrieren zugeschrieben, die aus einer Differenz von etwa 60 meV zwischen den Nullpunktenergien von einfallenden Protonen und Deuteronen resultieren. Dabei wurde auch gezeigt, dass sich der Prozess skalieren lässt, indem CVD-abgeschiedene Graphen-Nanoblätter verwendet wurden, um zentimetergroße Membranen aufzubauen, die Wasserstoff effizient aus einer Mischung von Deuterium und Wasserstoff pumpen. Die Energiekosten dieses Ansatzes wurden auf 0.3 kWh pro Kilogramm eingespeistes Wasser geschätzt, was sehr viel weniger ist als die Kosten der bestehenden Anreicherungsprozesse (z. B. kryogene Destillation). Diese Ergebnisse könnten neue



**Abbildung 5:** 2D-Materialien zum Sieben von Wasserstoffisotopen.<sup>[40]</sup> a, b) Protonen- und Deuteronenleitfähigkeiten von 2D-Kristallen. a) Beispiele für Protonenstrom-gegen-Vorspannung (I-V)-Eigenschaften für einen Hydrontransport durch Monolagen von hBN (Hauptblatt) und Graphen (unterer Einschub). Oberer Einschub: Experimenteller Aufbau. Pd-Elektroden liefern Protonen oder Deuteronen an H- oder D-Nafion; 2D-Kristalle fungieren als Barrieren für Hydronen. b) Protonen- und Deuteronenleitfähigkeiten (schraffierte bzw. ausgefüllte Balken) für die besten hydronleitfähigen 2D-Kristalle. Jeder Balken (ausgefüllt oder schraffiert) entspricht einer anderen Vorrichtung (es sind etwa 30 gezeigt). Die gestrichelten Linien markieren die mittleren Leitfähigkeiten für sechs verschiedene Bauteile, und die schattierten Bereiche um diese herum geben den Fehler wieder. Einschübe: Ladungsdichte (in Elektronen pro  $\text{Å}^2$ ), integriert entlang der Richtung senkrecht zu Graphen (links) und einlagigem hBN (rechts).<sup>[39]</sup> c-e): Isotopen trennung durch elektrochemisches Pumpen von Hydronen durch Graphen. c) Massenspektrometrie-Aufbau. d) Fraktion von H-Atomen am Ausgang bei verschiedenen  $[\text{H}^+]$ -Einspeisungen. Einschub: Durch einen 2D-Kristall bewirkte Energiebarriere für den Protonen- und Deuteronentransfer. Die schwarzen und blauen horizontalen Linien geben die Nullpunktzustände der Protonen bzw. Deuteronen in Nafion und Wasser an. Die durchgezogene rote Kurve zeigt die Abhängigkeit der Trennung, die für die bekannte Differenz  $E(\text{D}) - E(\text{H}) = 60$  meV zu erwarten ist, ohne Anpassungsparameter. e) Schema und optische Aufnahme der CVD-Graphen-Vorrichtung, die für die MS-Messungen genutzt wurde. CVD-Graphen wird auf einen Nafion-Film überführt, der seinerseits mittels Epoxy auf eine Dichtung geklebt wird. Wiedergabe mit Genehmigung. Copyright 2016, American Association for the Advancement of Science. Copyright 2014 Nature Verlagsgruppe.

Forschungsrichtungen für Nanoblatt-Membranen zur Folge haben.

#### 2.4. Andere Nanoblatt-Membranen

Außer dem Potenzial von Graphen wird auch das anderer 2D-Nanoblatt-Membranmaterialien untersucht, bei denen eine Undurchdringlichkeit für Atome angenommen wird.

Allerdings bleiben die meisten Untersuchungen im Stadium der Molekülsimulation stehen. Heiranian et al.<sup>[42]</sup> erreichten eine Wasserentsalzung mit einlagigem Molybdändisulfid ( $\text{MoS}_2$ ). Die optimierten Poren führten zu einem um 70 % größeren Durchfluss als bei Graphennanoporen. Dieses Verhalten wurde den einzigartigen Strukturen und chemischen Eigenschaften der nur aus Mo bestehenden Poren zugeschrieben. Der mögliche Vorteil der Herstellung hochwertiger Monolagen mit großen Flächen macht  $\text{MoS}_2$  zu einem aussichtsreichen Kandidaten für die Entwicklung neuer Arten von 2D-Nanoblatt-Membranen. Kürzlich wurden auch porphyrinbasierte 2D-Polymeren mit gleichmäßigen Mikroporen und einer Dicke von annähernd einem Atom für die Gastrennung untersucht. Hierzu wurden rechnerisch expandierte Porphyrine mit verschiedenen Porengrößen entworfen.<sup>[43]</sup> Die ideale Selektivität, die für durchlässige Barrieren ermittelt wurde, lag in der Größenordnung von  $10^6$  für die  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ -Trennung, und basierend auf klassischen Moleküldynamiksimulationen wurde eine Permeanz von  $10^4\text{--}10^5$  GPU für  $\text{CO}_2$  bestimmt. Dieses Ergebnis lässt darauf schließen, dass 2D-Polymeren<sup>[44]</sup> eine Bottom-up-Plattform für 2D-Nanoblatt-Membranen bieten könnten.

Allgemein gesagt könnten selbstorganisierte Monolagen (SAMs), also durch räumlich kontrollierte Organisation von Molekülen auf festen Oberflächen gebildete, monomolekulare Dünnschichten, als eine besondere Art von 2D-Nanoblatt-Membranen betrachtet werden.<sup>[45]</sup> Das anhaltende Interesse an SAMs folgt daraus, dass sie einen unkomplizierten Zugang zum Beschichten und Funktionalisieren von festen Oberflächen mit moleküldicken Nanolagen zu bieten. Ein typisches Beispiel von SAM-Membranen sind die so genannten Schicht- oder Layer-by-Layer(LbL)-Membranen,<sup>[46]</sup> die definierte molekulare Zusammensetzungen und Dicken von einigen zehn bis einigen hundert Nanometern aufweisen. Graphen stand auch am Beginn der Suche nach Kohlenstoffnanomembranen (CNMs), die sich von verschiedenen aromatischen, selbstorganisierten Monolagen ableiten und die Dicke im atomaren Bereich sowie die ausgezeichnete Zähigkeit von Graphen mit der chemischen Funktionalität von SAMs vereinen. Allgemein werden CNMs hergestellt, indem eine funktionelle molekulare Monolage auf einer festen Oberfläche generiert wird und diese Monolage im Anschluss vernetzt wird, um eine Membran mit Moleküldicke zu bilden, die von der Oberfläche abgelöst werden kann. Schrett et al.<sup>[47]</sup> entwickelten einen Ansatz zur Herstellung von 2D-CNMs mit erweiterten lateralen Abmessungen, der auf der Selbstorganisation und nachfolgenden Carbonisierung von *n*-Hexan-Amphiphilen an der Luft/Wasser-Grenzfläche basierte. Die Forscher zeigten, dass die CNMs mechanisch stabil sind und funktionalisiert werden können, worin sie reduziertem GO ähneln. Diese CNMs weisen eine molekular definierte Dicke von 1.9 nm und laterale Abmessungen im Zentimeterbereich auf. Es wird angenommen, dass diese Abmessungen nur durch diejenigen der Selbstorganisations-(Langmuir)-Wanne begrenzt sind. Herstellungsmöglichkeiten sowie die mechanischen, optischen und elektrischen Eigenschaften dieser funktionellen CNMs wurden umfassend untersucht, und die Ergebnisse sind aufschlussreich für den Entwurf neuer 2D-Material-Membranen.<sup>[48]</sup>

### 3. Schichtförmige Membranen aus zweidimensionalem Materialien

Wenn gleich für Nanoblatt-Membranen außergewöhnliche Trenneigenschaften vorhergesagt – und auch erreicht – wurden, bleibt noch immer die anspruchsvolle Aufgabe, großflächige und integrierte Nanoblätter mit gleichmäßigen Nanoporen herzustellen.<sup>[7,9]</sup> Aus 2D-Materialien zusammengesetzte, schichtförmige Membranen bieten einen praktischeren Ansatz, um 2D-Materialien für Trennzwecke zu verwenden.<sup>[12]</sup> Zweidimensionale Zwischenschichtkanäle zwischen Nanoblättern könnten einen schnellen und selektiven Transport kleiner Moleküle bieten. Bis heute wurden verschiedene 2D-Materialien als schichtförmige Membranen hergestellt, z.B. GO, Übergangsmetalldichalkogenide und -carbide sowie schichtartige Doppelhydroxide (layered double hydroxides, LDHs). Schichtförmige Strukturen wurden auch in bestehende Membranmaterialien eingebaut, um Hybridmembranen zu bilden. In diesem Abschnitt diskutieren wir Aspekte, die mit schichtförmigen Membranen zusammenhängen.

#### 3.1. Graphenoxid-Membranen

Als eines der wichtigsten Derivate von Graphen ist GO<sup>[48]</sup> eine wesentliche 2D-Baueinheit für Trennmembranen. Ähnlich wie Graphen haben GO-Nanoblätter eine Dicke im Bereich eines Atoms, bei lateralen Abmessungen bis hin zu mehreren Dutzend Mikrometern. Darüber hinaus enthalten sie auf den Kanten und den Basalebenen des GO-Nanoblatts zahlreiche sauerstoffhaltige Gruppen, wie etwa Hydroxy-, Carboxy-, Carbonyl- und Epoxygruppen. Außerdem können GO-Nanoblätter durch chemische Oxidation und Ultraschall-Exfoliation von Graphen kosteneffizient in großen Mengen hergestellt werden. Diese außergewöhnlichen Merkmale gewährleisten, dass GO eine vielseitige Plattform zum Aufbau definierter Nanostrukturen ist. Zum Beispiel wurde das Aufstapeln von GO-Nanoblättern zu schichtförmigen (geschichteten) Strukturen als ein leistungsfähiger und skalierbarer Ansatz für die Herstellung von graphenbasierten 2D-Membranen angesehen.<sup>[6]</sup> Im Unterschied zu Nanoblatt-Membranen, bei denen in der Ebene befindliche Nanoporen Transportkanäle bieten, ermöglichen die 2D-Kanäle zwischen gestapelten GO-Nanoblättern das Passieren von Molekülen. Die sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen auf den GO-Nanoblättern machen GO nicht nur in Wasser dispergierbar, sondern bieten auch bequeme Orte für die Verbesserung von spezifischen Wechselwirkungen (z.B. Wasserstoffbrücken, elektrostatischen Wechselwirkungen) mit den Transportkomponenten (Wasser,  $\text{CO}_2$  und Ionen).

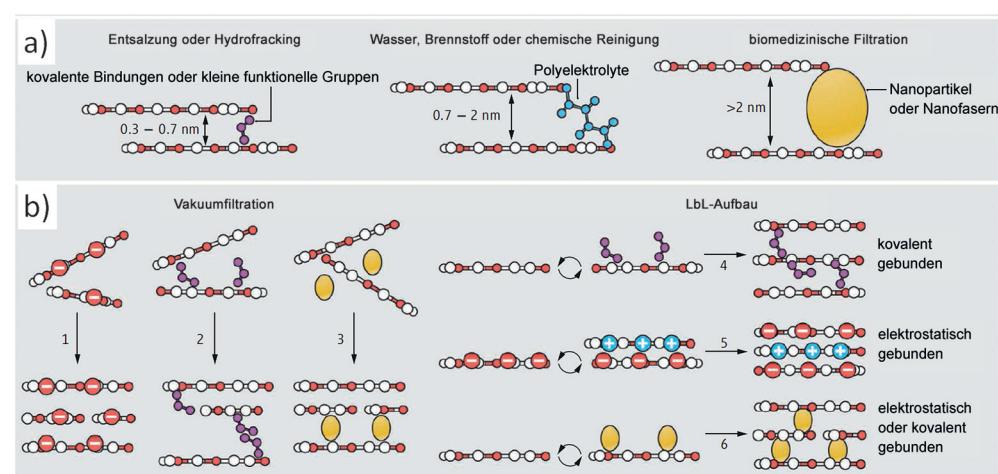
Die vorteilhafte Struktur mit hohem Aspektverhältnis und die gute Dispergierbarkeit in Wasser ermöglichen, dass GO-Nanoblätter einfach per Filtration,<sup>[49–53]</sup> Auftröpfen,<sup>[54]</sup> Schleuderbeschichten,<sup>[55,56]</sup> LbL-Abscheidung<sup>[57]</sup> und anderen Verfahren zu schichtförmigen Membranen zusammengesetzt werden können. Dabei ist die Vakuumfiltration die häufigste und unkomplizierteste Route zur Herstellung von GO-Membranen auf Substraten mit beliebigen Konfigurationen

(z.B. flach, röhrenförmig und Hohlfaser). Die Membrandicke kann einfach durch die Menge von GO in der jeweiligen Suspension gesteuert werden.<sup>[53]</sup> Auftröpfen wird im Allgemeinen zur Herstellung von freistehenden GO-Membranen verwendet, wobei sich ein Nachteil des Kompositsystems zeigt, da die Grenzflächenhaftung zwischen der GO-Schicht und dem Substrat unzureichend ist. Die inhärent schwache Haftung kann durch Oberflächenmodifizierungen auf dem Substrat verbessert werden.<sup>[58]</sup> Die Vorteile des Schleuderbeschichtens liegen in dem raschen Aufbauprozess und einer möglichen Anordnung der GO-Nanoblätter in der Ebene. Die LbL-Strategie wiederum kann die GO-Schichtdicke auf molekularem Niveau präzise maßschneidern. Idealerweise sind gerade einmal zwei gestapelte GO-Nanoblätter ausreichend, um einen Siebkanal zu erzeugen; allerdings dürfen dann während der Abscheidung keine Defekte auftreten.<sup>[12]</sup> Eine detaillierte Zusammenfassung und Diskussion der Herstellungsverfahren für GO-Membranen findet sich an anderer Stelle.<sup>[6]</sup>

Während des Aufbaus von GO-Nanoblättern zu schichtförmigen Membranen werden zwei Arten von Transportkanälen gebildet: 1) mit der Fläche aufeinander liegende Zwischenschichtgalerien, die durch Wechselwirkungen zwischen den Oberflächen der Nanoblätter gebildet werden, sowie 2) strukturelle Defekte in der Ebene und/oder schlitzähnliche Poren, die durch Wechselwirkungen der aneinanderstoßenden Kanten der Nanoblätter gebildet werden. Der Molekültransport durch schichtförmige GO-Membranen erfolgt an den schlitzähnlichen Poren in der Ebene und anschließend in den Fläche-Fläche-Zwischengalerien.<sup>[52]</sup> Geim und Mitarbeiter<sup>[56]</sup> beobachteten zuerst die ungehinderte Permeation von Wasser durch freistehende 0.1–10 µm dicke, schichtförmige GO-Membranen. Die Wassermoleküle dringen durch die 2D-Zwischenschichtkanäle, die zwischen den GO-Nanoblättern gebildet werden, und folgen einem gewundenen Weg, der sich vorwiegend über die hydrophobe, nicht oxidierte Oberfläche und weniger über den hydrophilen oxidierten GO-Bereich erstreckt. Sie postulierten, dass die annähernd reibungsfreie Oberfläche der nicht oxidierten GO-Nanoblätter den ultraschnellen Fluss von Wassermolekülen erleichtert. Nach dieser wegweisenden Arbeit wurde in vielen Untersuchungen gezeigt, dass die Zwischengalerien zwischen den GO-Nanoblättern eine entscheidende Rolle für den schnellen und selektiven Transport von Wasser, Ionen und Gasen spielen. Dies bedingt auch das beträchtliche Potenzial von GO-Nanoblättern für Wasser- und Gastrennen-

membranen. Daher wird die präzise Abstimmung der Nanostrukturen in den Zwischengalerien zu einem grundlegenden Aspekt, um hochleistungsfähige, schichtförmige GO-Membranen zu erhalten. Auch Gruppen, die sich mit dem Molekültransport durch 2D-Kanäle beschäftigen, beginnen sich für dieses Material zu interessieren. So fasste Mi mehrere Verfahren zusammen, um einstellbare Zwischenschichtgalerien zu erhalten, und berichtete über deren verschiedene Anwendungsmöglichkeiten bei Trennungen (Abbildung 6).<sup>[12]</sup>

Die Zwischenschichtgalerien in schichtförmigen GO-Membranen werden durch Wechselwirkungen zwischen aufeinanderliegenden Flächen, sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen und die Wellung der GO-Nanoblätter erzeugt.<sup>[59]</sup> In den Untersuchungen von Geim und Mitarbeitern<sup>[50]</sup> wurde der typische Leerraum zwischen den Schichten der GO-Membran auf ca. 0.5 nm geschätzt. Beim Eintauchen der GO-Membran in eine wässrige Lösung konnte dieser Leerraum auf mehr als etwa 0.9 nm erweitert werden, was eine Folge der Hydratation der sauerstoffhaltigen Gruppen auf den GO-Nanoblättern war. Die resultierenden 2D-Zwischenschichtkanäle zeigten eine scharfe Obergrenze für Spezies mit Radien > 0.45 nm. Solvatationsphänomene in Ethanol wurden auch genutzt, um den Abstand zwischen den Schichten von GO-Membranen bei der Anwendung für die Nanofiltration organischer Lösungsmittel einzustellen.<sup>[60]</sup> Dagegen können die Zwischengalerien durch die Reduzierung der sauerstoffhaltigen Gruppen auf den GO-Nanoblättern auf thermische oder chemische Weise verengt werden. Su et al.<sup>[61]</sup> zeigten z.B., dass mit Iodwasserstoff oder Ascorbinsäure reduzierte GO-Schichtmaterialien ausgezeichnete Barriereeigenschaften aufweisen und wegen des beträchtlich verringerten Zwischenschichtabstands undurchlässig für alle Gase und Flüssigkeiten werden. Eine Hürde bei der Reduktion von GO-Membranen besteht darin, die strukturelle Integrität der GO-Nanoblätter und des gesamten Schichtmaterials zu bewahren.

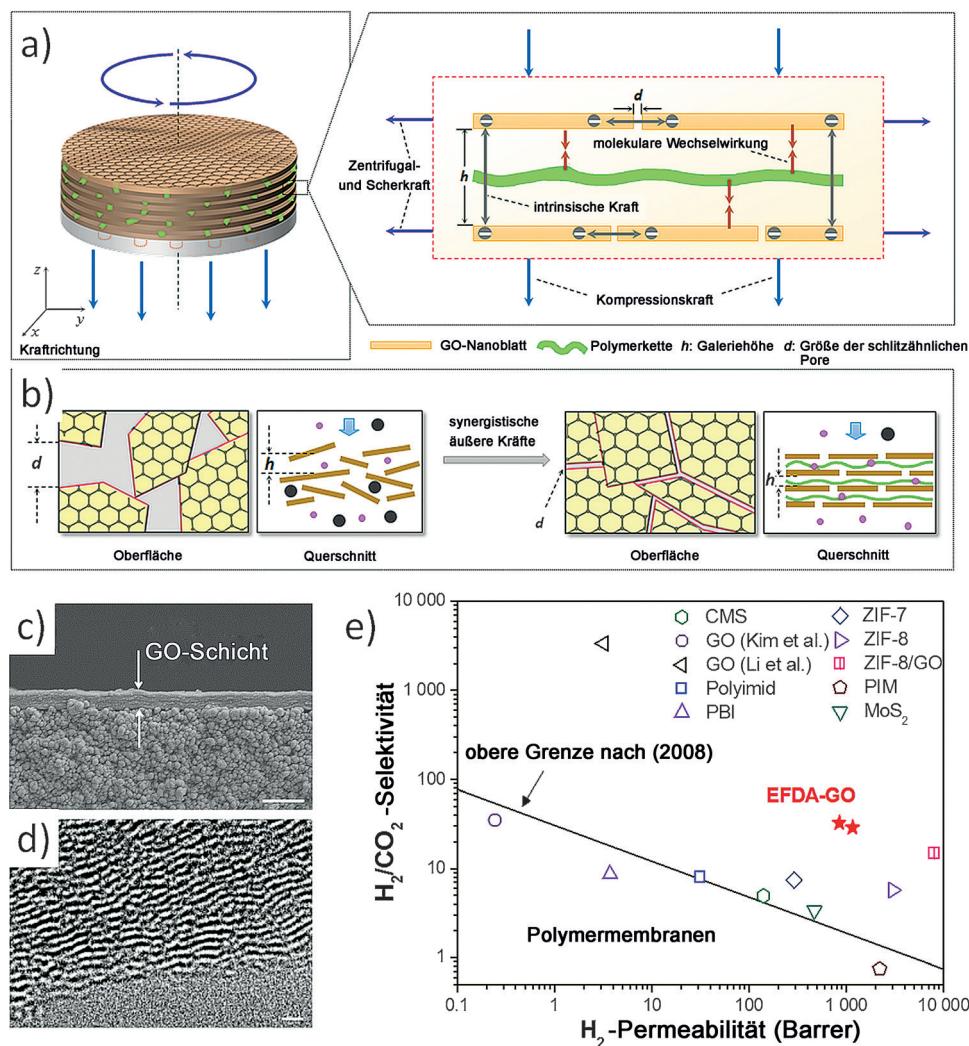


**Abbildung 6.** Einstellung von Zwischenschichtgalerien schichtförmiger Membranen:<sup>[12]</sup> a) Die Trennfähigkeit einer GO-Membran lässt sich durch Anpassen der Nanokanalgröße einstellen. b) Verschiedene Verfahren zur Synthese von GO-Membranen; die GO-Nanoblätter können physikalisch durch Vakuumfiltration gepackt werden (Option 1–3), oder sie können während des schichtweisen Aufbaus durch kovalente Bindungen, elektrostatische Kräfte oder beides stabilisiert werden (Option 4–6). Wiedergabe mit Genehmigung. Copyright 2014, American Association for the Advancement of Science.

Eine steuerbare Modulierung der Zwischengalerien von schichtförmigen GO-Membranen sollte durch Interkalation möglich sein. So wurden verschiedene Nanomaterialien und Moleküle in GO-Nanoblätter interkaliert, um Hybridstrukturen zu bilden. Bei der Interkalation von Nanomaterialien sollte deren Kompatibilität mit GO berücksichtigt werden. In der Literatur werden Kohlenstoffmaterialien wie Kohlenstoffpunkte,<sup>[62]</sup> einwandige Kohlenstoffnanoröhren (SWCNTs)<sup>[63]</sup> und mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren (MWCNTs)<sup>[64]</sup> bevorzugt. Aufgrund des erweiterten Raums zwischen benachbarten GO-Nanoblättern zeigten die interkalierten schichtförmigen GO-Membranen eine 1–2-fache Verbesserung des Wasserdurchflusses bei gleicher Rückhalterate.<sup>[62–64]</sup> Unter Nutzung einer ähnlichen Interkalationsroute wurde Nanomaterial auch als ein Opfer templat verwendet, um mehr 2D-Zwischenschichtkanäle in den GO-Ultrafiltrationsmembranen zu generieren, was zu einer 10-fachen Verbesserung des Wasserdurchflusses unter Beibehaltung der gleichen Rückhalterate führte.<sup>[51]</sup> Im Allgemeinen umfasst die molekulare Interkalation eine Vernetzungsreaktion zwischen den interkalierten Molekülen (z.B. Diamin,<sup>[65]</sup> 1,3,5-Benzoltricarbonylchlorid<sup>[57]</sup>) und den GO-Nanoblättern. So wurde der Zwischenschichtabstand fein abgestimmt, und die Stabilität der schichtförmigen GO-Struktur konnte verbessert werden. Es wurde gezeigt, dass die Zwischengaleriegröße eng mit den Abmessungen der interkalierten Moleküle oder des interkalierten Nanomaterials zusammenhängt, was die Interkalation zu einem flexiblen Ansatz für die Steuerung der Nanostrukturen schichtförmiger 2D-Material-Membranen macht.

Ungeachtet der oben beschriebenen Leistungen von GO-Membranen mit gut eingestelltem Zwischenschichtabstand und hohem Wasserdurchfluss sind die Rückhalteraten von aktuellen GO-Membranen selten besser als die von kommerziellen Nanofiltrations(NF)-Membranen.<sup>[64]</sup> Bei GO-Membranen

bleibt noch immer die schwierige Aufgabe, subnanometergroße Zwischengalerien zu generieren, die für das präzise Sieben von einwertigen Ionen (Wasserentsalzung) und kleinen Gasen (Gastrennung) erforderlich sind. Erst kürzlich schlugen wir rational ausgewählte äußere Kräfte zur Manipulation der Nanoarchitektur von 2D-Kanälen aus GO vor, um die Zwischenschichthöhe zum schnellen Transport und selektiven Sieben von Gasen präzise auf ca. 0.4 nm einzustellen.<sup>[66]</sup> Wie in Abbildung 7 gezeigt, wirken diese äußeren Kräfte sowohl von außen als auch von innen auf das GO-Schichtmaterial ein. Sie überwinden gemeinsam die intrinsischen elektrostatischen Abstoßungswechselwirkungen zwischen GO-Schichten, um unselektive Stapeldefekte zu be-

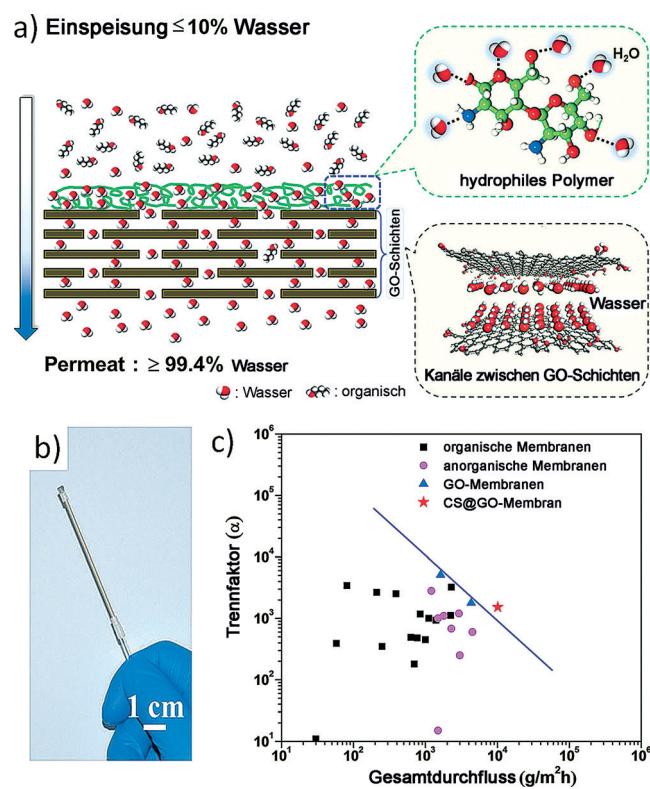


**Abbildung 7.** Durch äußere Kräfte manipulierte, subnanometergroße 2D-Kanäle für ultraschnelles Gassieben:<sup>[66]</sup> a) Durch äußere Kräfte getriebener Zusammenbau (external force-driven assembly, EFDA) zur Herstellung von 2D-Kanälen; beteiligt sind äußere 3D-Kräfte entlang der  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Achse. Das vergrößerte Schema zeigt die Kraftanalyse für eine 2D-Kanaleinheit aus GO-Nanoblättern und Polymerketten. Wesentlich sind drei Kräfte: die intrinsische Kraft, von außen wirkende Kräfte (Kompressionskraft, Zentrifugalkraft und Scherkraft), die außerhalb der 2D-Kanaleinheit angelegt werden, und innere Außenkräfte (molekulare GO-Polymer-Wechselwirkungen), die innerhalb der 2D-Kanaleinheit angelegt werden. b) Hypothetische Entwicklung der Oberfläche und des Querschnitts von aus GO zusammengesetzten 2D-Kanälen ausgehend von einer ungeordneten, durch intrinsische Kräfte induzierten Struktur (links) zu hoch geordneten schichtförmigen Strukturen (rechts), die durch angelegte, synergistische äußere Kräfte getrieben werden. c) SEM- und TEM-Querschnittsaufnahmen der EFDA-GO-Membran. Wiedergabe mit Genehmigung. Copyright 2016 American Chemical Society.

seitigen und eine hoch geordnete Ausordnung von GO-Nanoblättern zu stimulieren. Dieser Ansatz ermöglichte die Entwicklung von hochdurchlässigen 2D-GO-Membranen mit beachtlichen Molekularsieb-Eigenschaften mit einer  $H_2$ -Permeabilität, die um zwei bis drei Größenordnungen höher lag als bei kommerziellen Membranen. Auch die  $H_2/CO_2$ -Selektivität wurde gegenüber der kommerzieller Membranen um das 3-Fache verbessert. Diese Arbeit trug signifikant zur Weiterentwicklung von 2D-Material-Membranen mit dem Ziel einer Implementierung in der präzisen Molekültrennung bei. Derzeit wird dieser Ansatz auf Wasserentsalzungsmembranen erweitert.

GO-Schichtmaterialien zeichnen sich durch Kanäle aus, die einen beispiellos schnellen Wassertransport ermöglichen. Die Mehrheit der GO-Membranen erreicht in realen Trennprozessen jedoch nicht die theoretisch vorhergesagten Ergebnisse. Nun, da sich 2D-Galerien zwischen GO-Nanoblättern gut einstellen lassen, steht man vor der Frage, wie man diese GO-Schichtmaterial-Transportkanäle voll nutzen kann. Zum Beispiel wird der Trennungsprozess von GO-Membranen bei der Lösungsmittel-Entwässerung durch einen bevorzugten Sorptions-Diffusions-Mechanismus gelenkt.<sup>[49]</sup> So werden Wassermoleküle zunächst auf der Membranoberfläche adsorbiert und nachfolgend über die GO-Zwischengalerien durch die Membran transportiert. Unsere jüngste Untersuchung<sup>[49]</sup> hat gezeigt, dass der Wassersorptionsprozess als bestimmender Schritt zu betrachten ist. Dies bedeutet, dass schnell transportierende 2D-Kanäle sehr wahrscheinlich während der Trennung nicht voll genutzt werden, wenn die Oberflächenadsorption unzureichend ist. Daher entwarfen wir eine biologisch inspirierte Membran, bei der eine ultradünne, Wasser fangende Oberflächenpolymerschicht ( $< 10$  nm) mit GO-Schichtmaterialien gekoppelt wurde.<sup>[49]</sup> Wie in Abbildung 8 gezeigt, wirkt das hydrophile Polymer (Chitosan) als Oberflächenschicht, um bevorzugt eine große Anzahl von Wassermolekülen aus Einspeisemischungen zu fangen, und dies führt zu einer Erhöhung der Triebkraft quer durch die GO-Schichtmaterialien. Zweidimensionale Wasserkanäle innerhalb der Zwischenschichten von GO-Nanoblättern konnten voll genutzt werden, und es wurde ein schneller und selektiver Wasserdurchtritt durch die integrierte Membran erreicht. Die hergestellte Membran zeigte eine hoch selektive Wasserpermeation mit einem ausgezeichneten Wasserdurchfluss von  $10000 \text{ gm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , was die Leistung der modernsten Membranen für die Butanol-Entwässerung weit übertrifft.<sup>[68]</sup>

Obwohl weniger beachtet, sollte die entscheidende Rolle von Strukturdefekten innerhalb der Ebene und/oder von schlitzähnlichen Poren, die an der Trennung beteiligt sind, nicht ignoriert werden, besonders bei ultradünnen Membranen mit nur einigen wenigen Zwischenschichtgalerien. Li et al.<sup>[53]</sup> verwendeten einen einfachen Filtrationsprozess, um GO-Membranen mit einer Dicke von nur  $1.8$  nm herzustellen, die eine überraschend hohe Selektivität für  $H_2/CO_2$  ( $3400$ ) und  $H_2/N_2$ -Mischungen ( $900$ ) aufwiesen. Die ultradünne GO-Schicht erfordert äußerste Sorgfalt, um Schäden bei der Durchführung von Gaspermeationsexperimenten zu vermeiden. Die Autoren klebten hitzebeständiges Kapton-Klebeband mit einem Loch auf die GO-Membranen, um den



**Abbildung 8.** Hochleistungsfähige Wassertransportkanäle unter Nutzung der synergistischen Wirkung von einem hydrophilen Polymer und GO-Schichtmaterialien.<sup>[67]</sup> a) Schema des Trennungsprozesses für Wasser und organische Verbindungen (wie *n*-Butanol) unter Verwendung der synergistischen Wirkung von einem hydrophilen Polymer und GO-Schichtmaterialien. b) Digitalphoto der hergestellten CS@GO-Membran. c) Vergleich von GO-Membranen und der CS@GO-Membran mit aktuellen Membranen zur Wasser/Butanol-Entwässerung. Wiedergabe mit Genehmigung. Copyright 2015 John Wiley and Sons.

gewünschten Membranbereich für die Gaspermeation zugänglich zu machen. Der Druck wurde durch die Membran hindurch nicht verringert, um ein Brechen oder ein Deforrieren der dünnen Träger zu vermeiden. Diese GO-Membranen zeigten nach der Reduktion einen um rund drei Größenordnungen geringeren Wasserdurchfluss; die Gaspermeanz blieb jedoch nahezu unverändert. Dies führte zu der Schlussfolgerung, dass der Haupttransportweg und die Permeation von Gasen eher mit selektiven Strukturdefekten als dem Zwischenschichtabstand im Zusammenhang stehen. Andere Gruppen, die schichtförmige GO-Membranen untersucht haben, führten den Wasserdurchfluss, der höher war als der auf Basis des Poiseuilleschen Gesetzes berechnete Wert, ebenfalls auf Abkürzungen zurück, die durch Defekte in den GO-Nanoblättern erzeugt wurden.<sup>[51,52]</sup> Dadurch inspiriert wurden mesoporöse In-plane-GO-Nanoblätter durch eine Reoxidation und anschließende Organisation zu schichtförmigen Membranen hergestellt.<sup>[69]</sup> Die in die Ebene eingeführten Poren erhöhten den effektiven Weg und verkürzten den Massentransportweg signifikant, was zu einer 2–3-fach höheren Wasserpermeanz führte als bei der reinen GO-Membran, wobei der Rückhalt von kleinen Molekülen bestehen blieb. Dennoch erfordert die präzise Erzeugung und

Einführung von selektiven Defekten in schichtförmige GO-Membranen, ebenso wie bei den nanoporösen Graphen-Membranen, nach wie vor viel Forschungsarbeit.

Zusätzlich zu Transportkanälen entweder durch Zwischengalerien zwischen Ebenen oder durch Defekte/Poren in der Ebene könnten die funktionellen Gruppen auf den GO-Nanoblättern den molekularen Transport auf mindestens zwei Arten beeinflussen:<sup>[6]</sup> 1) sauerstoffhaltige Gruppen auf der Basalebene und an der Kante von GO könnten Wasserstoffbrücken mit Wasser oder Gasen bilden, um eine bevorzugte Adsorption auf der GO-Membran zu erreichen. Zum Beispiel wurde bei Messungen mit einer Quarzkristall-Mikrowaage eine viel höhere Sorptionsfähigkeit für Wasser als für organische Verbindungen (Methanol, Butanol und Dimethylcarbonat) gefunden.<sup>[49,67]</sup> Adsorptionstests deuten darauf hin, dass die Gasadsorption von GO-Pulvern und resultierenden Membranen in der Reihenfolge  $\text{CO}_2 > \text{CH}_4 > \text{N}_2 > \text{H}_2$  erfolgte.<sup>[53,85]</sup> Diese starken Wechselwirkungen zwischen Permeatspezies und GO können die Diffusion durch die GO-Membran begünstigen oder verhindern, was offenbar von den schichtförmigen GO-Nanostrukturen abhängt.<sup>[55]</sup> 2) Negativ geladene Gruppen auf GO-Nanoblättern könnten bei der Nanofiltration und dem Salzrückhalt zu elektrostatischen Wechselwirkungen mit geladenen Molekülen oder Ionen führen.<sup>[52]</sup> Gemäß der Ausschlusstheorie neigt das Potential an der Grenzphase von Lösung und Membran zu einem Ausschluss von Ko-Ionen, und Gegenionen werden abgestoßen, um die Elektroneutralität der Lösung auf jeder Seite der Membran zu bewahren. Zhu und Mitarbeiter<sup>[54,71]</sup> untersuchten systematisch den selektiven Ionentransport durch schichtförmige GO-Membranen hindurch, bei denen zwischen verschiedenen Ionen und GO-Nanoblättern unterschiedliche Wechselwirkungen auftraten.

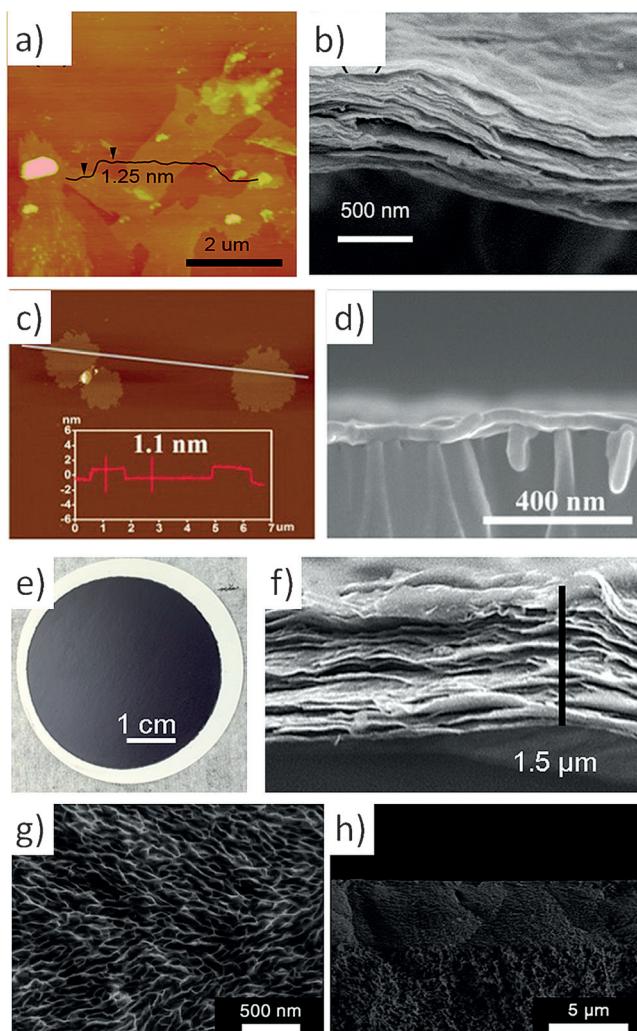
Infolge ihrer interessanten Nanostrukturen und Transporteigenschaften haben sich schichtförmige GO-Membranen als außerordentlich erfolgreich bei der hocheffizienten Reinigung von Flüssigkeiten und Gasen durch Druckfiltration, Pervaporation und Gastrennung erwiesen. Eine detaillierte Zusammenfassung der Trennleistung findet sich an anderer Stelle.<sup>[6]</sup> Heutzutage gewinnt die technische Entwicklung von GO-Membranen zunehmend an Interesse, wobei derzeit besonders die Realisierbarkeit einer großtechnischen Herstellung und Betriebsstabilität von Interesse ist.<sup>[9]</sup> Wir entwickelten eine GO-Hohlfaser-Membran unter Verwendung der einfachen Filtrationsmethode.<sup>[49]</sup> Hohlfasern stellen eine industriell bevorzugte Membranform dar, da sie eine hohe Packungsdichte aufweisen, kosteneffizient sind und über eine selbsttragende Struktur verfügen. GO-Nanoblätter können ungeachtet der hohen Krümmung und länglichen Form einfach auf der gekrümmten Oberfläche von Hohlfasern aufgestapelt werden. Die Hohlfaser-GO-Membran zeigte eine selektive Wasserpermeation sowie großes Potenzial für Anwendungen im Bereich der Lösungsmittel-Entwässerung.<sup>[49,67]</sup> Kürzlich wurde auch die Eignung von Hohlfaser-GO-Membranen für die Abwasserbehandlung und Nanofiltration von organischen Lösungsmitteln nachgewiesen.<sup>[72-74]</sup> Ein wesentliches Problem bei der Verwendung von schichtförmigen GO-Membranen zur Wasserreinigung ist die Instabilität der Zwischenschicht-Nanokanäle, die durch Sta-

peln von GO-Schichten gebildet werden. Die Vernetzung von GO-Nanoblättern mittels chemischer Gruppen könnte stabile, kovalent gebundene GO-Schichtmaterialien mit einem definierten Zwischenschichtabstand bieten.<sup>[9,12]</sup> Diese könnten mithilfe eines LbL-Ansatzes hergestellt werden oder, indem GO-Schichten und Vernetzungsmittel vermischt werden und die Suspension auf eine Trägerschicht filtriert wird.

### 3.2. Übergangsmetall-dichalkogenid- und Carbid-Membranen

Nach der Entdeckung des ersten 2D-Materials, Graphen, fanden in den letzten Jahren zunehmend auch 2D-Atomkristalle, wie Übergangsmetall-dichalkogenide und Carbide, Interesse, da sie sich durch einzigartige physikalische und chemische Eigenschaften auszeichnen.<sup>[5]</sup> Allerdings gibt es nur wenige Berichte über Untersuchungen zur Anwendung solcher 2D-Materialien für Membran-Trennungen. Dies hängt womöglich mit dem geringen Aspektverhältnis der exfolierten Nanoblätter zusammen, das die Bildung von robusten und defektfreien Membranen erschwert. Kürzlich wurden Monolagen von Molybdändisulfid ( $\text{MoS}_2$ ),<sup>[75,76]</sup> Wolframdisulfid ( $\text{WS}_2$ )<sup>[70]</sup> und MXene,<sup>[77]</sup> die chemisch mit einer lateralen Größe im Mikrometerbereich exfoliert wurden, durch ein Filtrationsverfahren als schichtförmige Membranen hergestellt (Abbildung 9). Die unterschiedliche Oberflächenchemie dieser 2D-Atomkristalle verleiht diesen Membranen mehrere neue Eigenschaften, die sich bei graphenbasierten Membranen so nicht finden lassen.

Peng und Mitarbeiter<sup>[75]</sup> berichteten über eine schichtförmige  $\text{MoS}_2$ -Membran mit annähernd der gleichen Dicke (ca.  $1.8 \mu\text{m}$ ) und Kanalgröße (ca.  $3 \text{ nm}$ ) wie jene der GO-Membran, wobei der Wasserdurchfluss bei der Filtration von Evans-Blau(EB)-Molekülen jedoch um das 3–5-Fache höher war. Der Grund für diesen verbesserten Durchfluss lag ihrer Meinung nach in der Freilegung der Schwefelatome in den  $\text{MoS}_2$ -Monolagenschichten, die eine höhere Hydrophilie und mehr Durchlasskanäle für Wassermoleküle lieferten. Kürzlich berichteten die Autoren über dünne, schichtförmige  $\text{WS}_2$ -Membranen (ca.  $0.5 \mu\text{m}$ ; Abbildung 9a,b) mit einem zweimal höheren Wasserdurchfluss ( $450 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ ) als bei den  $\text{MoS}_2$ -Membranen mit einem ähnlichen Rückhalt von EB (89%).<sup>[70]</sup> Der Wasserdurchfluss wurde durch eine Verdoppelung der Nanokanäle mithilfe von ultradünnen Nanosträngen als Templanen ohne Verlust der Rückhalteeffizienz verbessert. Die Autoren fanden, dass durch einen Transmembrandruck von 0.3–0.4 MPa induzierte Nanorisse neue fluide Nanokanäle erzeugen konnten, die aus einer erhöhten Porosität und einem verringerten Transportweg resultierten und zu einem sehr viel höheren Wasserdurchfluss in der mit Kanälen versehenen  $\text{WS}_2$ -Membran führten. Besonders auffällig ist, dass sowohl die  $\text{MoS}_2$ - als auch die  $\text{WS}_2$ -Schichtmembranen bei der Wasserfiltration mindestens eine Woche lang stabil blieben,<sup>[70,75]</sup> was bisher für GO-Membranen kaum berichtet wurde. Das Fehlen von sauerstoffhaltigen Gruppen könnte zur strukturellen Stabilität der Schichtmaterialien beim Eintauchen in Wasser beitragen. Die Möglichkeit, 2D-Dichalkogenid-Membranen zur Gastrennung zu nutzen, wurde ebenfalls untersucht, und zwar von Jin und Mitarbei-



**Abbildung 9.** Mehrere Arten von schichtförmigen 2D-Membranen. a, b) WS<sub>2</sub>-Membran:<sup>[70]</sup> a) AFM-Aufnahme von WS<sub>2</sub>-Nanoblättern und b) SEM-Querschnittsaufnahme einer 500 nm dicken WS<sub>2</sub>-Membran. c, d) MoS<sub>2</sub>-Membran:<sup>[76]</sup> c) AFM-Aufnahme eines einlagigen MoS<sub>2</sub>-Nanoblatts und d) SEM-Querschnittsaufnahme einer 35 nm dicken MoS<sub>2</sub>-Membran auf einem Träger aus anodischem Aluminiumoxid. e, f) MXene-Membran:<sup>[77]</sup> e) Photo und f) SEM-Querschnittsaufnahme einer Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>-Membran. g, h) LDH-Membran:<sup>[78]</sup> g) Draufsicht und h) Querschnittsaufnahme einer NiAl-LDH-Membran. Wiedergabe mit Genehmigung. Copyright 2014–2015 American Chemical Society. Copyright 2014–2015 RSC.

tern.<sup>[76]</sup> Sie entwickelten ultradünne (17–60 nm dicke), schichtförmig gestapelte MoS<sub>2</sub>-Membranen für eine H<sub>2</sub>-Trennung (Abbildung 9c,d). Auch wenn sich eine hohe Gaspermeanz ergab, lässt die Knudsen-Diffusionsselektivität auf das Vorhandensein von übermäßig großen Gaskanälen in den MoS<sub>2</sub>-Membranen schließen.

2011 berichtete die Gruppe von Gogotsi über eine Familie von 2D-Carbiden früher Übergangsmetalle, die als MXenes bezeichnet werden und durch Ausätzen der A-Schichten aus geschichteten M<sub>n+1</sub>AX<sub>n</sub>-Phasen hergestellt wurden.<sup>[79]</sup> Aufgrund der Ionenwechselwirkungen zwischen den dünnen Schichten stellen MXenes vielversprechende Materialien für Anwendungen in der elektrochemischen Energiespeicherung dar.<sup>[80]</sup> Zum Beispiel kann ein breites Spektrum von Kationen

mit verschiedenen Größen und Ladungen (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> und Al<sup>3+</sup>) in die Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>-Zwischenschicht interkaliert werden, was zu einer Ausdehnung oder einem Zusammenziehen der Struktur führt. Darüber hinaus ist Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> ein effizientes Adsorbens für kationische Farbstoffe und Schwermetallionen. Bis vor kurzem wurde dieses Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>-MXene-2D-Material in Ionentrennmembranen verwendet, die auf einer ladungs- und grösenselektiven Permeation basieren (Abbildung 9e,f).<sup>[77]</sup> Ähnlich wie bei schichtförmigen GO-Membranen begünstigte die hydrophile Natur von Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> mit Wasser in den Zwischengalerien den Wasserdurchfluss. Die MXene-Membran hielt Kationen mit größeren hydrodynamischen Radien als dem Zwischenschichtabstand zurück (ca. 0.6 nm). Darüber hinaus zeigten Kationen mit größerer Ladung eine um eine Größenordnung langsamere Permeation als einfach geladene Kationen.

### 3.3. Membranen aus schichtartigen Doppelhydroxiden

Schichtartige Doppelhydroxide (LDHs) sind typischerweise Schichtverbindungen, die aus regelmäßig angeordneten, positiv geladenen, brucitähnlichen 2D-Schichten und ladungsausgleichenden Anionen in den Zwischenschichtgalerien aufgebaut sind.<sup>[81]</sup> Ihre allgemeine Formel lautet [M<sub>1-x</sub><sup>2+</sup>M<sub>x</sub><sup>3+</sup>(OH)<sub>2</sub>][A<sup>n-</sup>]<sub>x/n</sub>·zH<sub>2</sub>O (M<sup>2+</sup>, M<sup>3+</sup>, A<sup>n-</sup> und H<sub>2</sub>O stellen jeweils zwei- und dreiwertige Metallionen, n-wertige Anionen bzw. das Zwischenschichtwasser dar). Durch Variieren der Metallionen und ladungsausgleichenden Anionen kann die Galeriehöhe in einer Größenordnung von Nano- bis Subnanometern eingestellt werden. Noch wichtiger ist, dass die Bildung von 2D-Schichten, die Selbstorganisation zu Kristalliten und deren Abscheidung auf einem Substrat, im Unterschied zur typischen Exfoliations-Aufbau-Prozedur, in einem Schritt unter hydrothermalen Bedingungen durchgeführt werden kann.<sup>[78]</sup> Dieser intelligente Membranbildungsprozess bietet eine interessante Möglichkeit für eine kosteneffiziente Herstellung von 2D-Material-Membranen.

Die Caro-Gruppe hat mit der Untersuchung der Eignung von LDHs für 2D-Material-Membranen begonnen.<sup>[78,82]</sup> Im Unterschied zur Top-down-Syntheseroute wurde ein In-situ-Wachstumsverfahren verwendet, um gut verwachsene NiAl-CO<sub>3</sub>-LDH-Membranen auf porösen Aluminiumoxidsubstraten herzustellen (Abbildung 9g,h).<sup>[78]</sup> Bei dieser Art von Carbonat-interkalierten, schichtförmigen Membranen wurde eine 2D-Zwischengaleriehöhe von 0.31 nm erhalten, was die Anforderung einer Gastrennung auf Basis von Größenunterschieden (d.h. einer Molekularsiebtrennung) erfüllt. Wie erwartet zeigten die hergestellten LDH-Membranen beachtliche Molekularsiebeigenschaften (z.B. eine Selektivität für H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-Mischungen von etwa 80), was sie für die H<sub>2</sub>-Aufreinigung interessant macht. Caro et al. zeigten weiterhin, dass in der Vorstufenlösung gelöstes CO<sub>2</sub> verwendet werden konnte, um die bevorzugte Orientierung und Dicke der LDH-Schichten zu steuern.<sup>[82]</sup> In Spuren vorhandenes CO<sub>2</sub> induzierte eine *ab*-orientierte Membran, während gesättigtes CO<sub>2</sub> zufällig orientierte Membranen produzierte. Grundsätzlich sollte die *ab*-orientierte LDH-Membran eine höhere Gasleistung ergeben, da ihre Zwischenschichtgalerie senkrecht

zum Substrat angeordnet ist, was den Massentransferwiderstand minimiert. Das hohe Aspektverhältnis der LDH-Kristallite und die unzureichende Versorgung mit  $\text{CO}_2$  könnten jedoch die Bildung von nicht selektiven Defekten innerhalb der LDH-Schicht verursacht haben. Dies führte zur Bildung einer *ab*-orientierten Membran mit geringerer  $\text{H}_2$ -Selektivität gegenüber der kompakten, zufällig orientierten Membran. Dieses *In-situ*-Wachstumsverfahren war auch für die Herstellung von  $\text{ZnAl-NO}_3$ -LDH-Membranen anwendbar. In diesem Fall war die Zwischengaleriehöhe von 0.41 nm infolge der Interkalation mit verschiedenen Anionen größer als bei der  $\text{NiAl-CO}_3$ -LDH-Membran. Die reichhaltige Interkalationschemie macht LDH-Membranen für zahlreiche Anwendungen in der molekularen Trennung interessant.

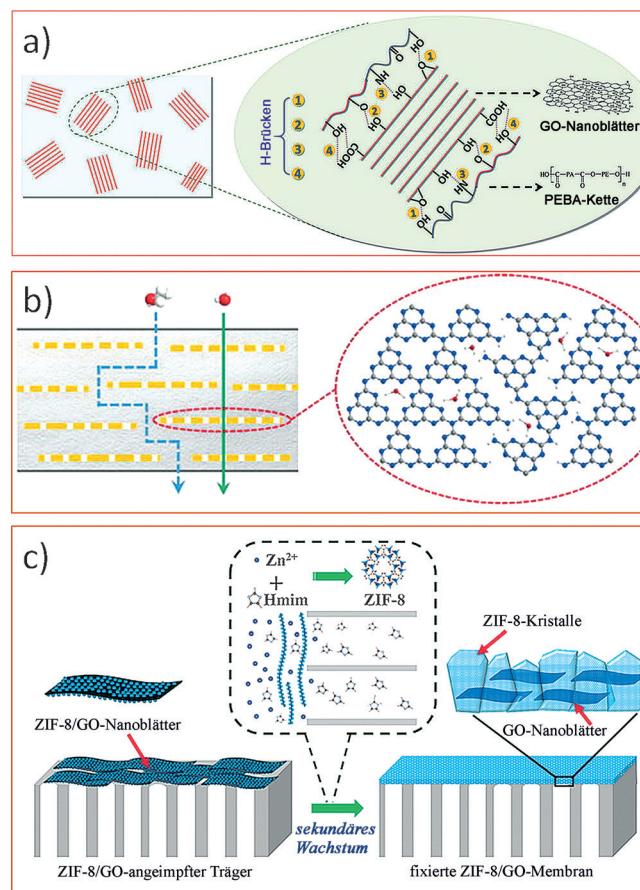
#### 3.4. Hybridmembranen

Aufgrund der vielseitigen physikochemischen Eigenschaften von 2D-Materialien lässt sich das Spektrum der schichtförmigen Membranen durch eine Kombination aus 2D-Schichtmaterialien und einem anderen polymeren oder anorganischen Membranmaterial beträchtlich von reinen auf Hybridnanostrukturen erweitern. Die meisten schichtförmigen Hybridmembranen sind Misch-Matrix-Membranen (MMMs), die hauptsächlich durch den Einbau von Nanoblättern in eine Polymermatrix hergestellt werden.<sup>[83]</sup> Der Hauptvorteil der Misch-Matrix-Strategie ist die einfache Kombination der ausgezeichneten Verarbeitbarkeit von Polymeren und der einzigartigen Eigenschaften der 2D-Materialien. Des Weiteren kann eine Polymermatrix mit verschiedenen funktionellen Gruppen den 2D-Materialien eine flexiblere Umgebung für den Aufbau bieten als die üblicherweise für reine schichtförmige Membranen verwendete wässrige Umgebung. Dies eröffnet eine Vielzahl von Möglichkeiten zum Aufbau filigraner Nanostrukturen auf Basis von 2D-Schichtmaterialien. Die bewährte Polymermembran-Technologie kann problemlos für 2D-Material-MMMs angewendet werden und bietet den realistischsten Ansatz, um 2D-Membranmaterialien anwendbar für die Praxis zu machen.<sup>[9]</sup>

Wie die reinen schichtförmigen Membranen sind 2D-Material-MMMs im Hinblick auf eine Wasser- und Gastrennung sowie den Ionen-/Protonenaustausch gut untersucht.<sup>[10,11]</sup> Zum Beispiel wird die Hydrophilie von GO-Nanoblättern genutzt, um die Wasserpermeationseigenschaften von Polymermembranen mithilfe der effizienten Misch-Matrix-Strategie zu verbessern. Biofouling kann durch Einführung von GO in bestehende Membranen zur Wasserbehandlung verringert werden, indem GO in die Polymermatrix gemischt oder die Membranoberfläche mit GO funktionalisiert wird. Graphen-Nanomaterialien haben intrinsisch antimikrobielle Eigenschaften,<sup>[84]</sup> die bei direktem Kontakt eine Inaktivierung von Bakterienzellen durch physikalische und oxidative Schäden an den Zellmembranen induzieren. Darüber hinaus macht die große spezifische Oberfläche von Graphen dieses Material zu einem idealen Gerüst für die Verankerung verschiedener Arten von antimikrobiellen Verbindungen, wobei hierfür bisher Silber am umfassendsten

untersucht wurde. Weitere Einzelheiten finden sich in einer kürzlich erschienenen Übersicht.<sup>[9]</sup>

Wir berichteten über GO/Polyether-Block-Amid(PEBA)-MMMs für eine selektive  $\text{CO}_2$ -Trennung.<sup>[85]</sup> Induziert durch Wasserstoffbrücken zwischen GO und PEBA wurden GO-Nanoblätter zu mehrlagigen GO-Schichtmaterialien mit einem Zwischenschichtabstand im Molekularsiebbereich und geraden Diffusionswegen zusammengesetzt (Abbildung 10a). Es wurde eine verbesserte selektive Diffusion beobachtet, und außerdem erhöhte die bevorzugte  $\text{CO}_2$ -Adsorption von GO-Nanoblättern die Adsorptionsselektivität. In den gleichförmig dispergierten GO-Schichtmaterialien waren schnell transporierende und selektive Gastransportkanäle enthalten, was GO-MMMs mit einer ausgezeichneten,  $\text{CO}_2$ -bevorzugenden Permeationsleistung ( $P_{\text{CO}_2}$ : 100 Barrer [1 Barrer =  $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ (Standardbedingungen)} \text{ cm} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ cm Hg}^{-1}$ ]),  $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$ : 91) und außerordentlichen Betriebsstabilität (über 6000 min) ergab. Weitere Untersuchungen zeigten, dass die Gaspermea-



**Abbildung 10.** Hybridmembranen aus 2D-Materialien: a) Schematische Darstellung des Zusammenbaus von GO-Nanoblättern in einer Polymerumgebung auf Basis von Wasserstoffbrücken zwischen verschiedenen Gruppen am GO der PEBA-Kette.<sup>[85]</sup> b) Hoch wasserselektive Hybridmembran durch Einbau von  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Nanoblättern in eine Polymermatrix.<sup>[86]</sup> c) Synthese einer ultradünnen ZIF-8/GO-Membran: Aufbringen von flexiblen ZIF-8/GO-Nanoblättern auf einen porösen Träger (z. B. anodisches Aluminiumoxid) und nachfolgendes sekundäres Wachstum mittels eines Gegendiffusionsverfahrens.<sup>[87]</sup> Wiedergabe mit Genehmigung. Copyright 2015–2016 John Wiley and Sons. Copyright 2015 Elsevier.

tionseigenschaften durch die Steuerung der lateralen Abmessungen und des Oxidationsgrads der GO-Nanoblätter fein abgestimmt werden konnten.

Mithilfe einer Polymermatrix konnten mehrere 2D-Materialien, die sich bei der Bildung von reinen schichtförmigen Membranen als problematisch erwiesen haben, als MMMs hergestellt werden. Zum Beispiel wurde graphitisches Kohlenstoffnitrid ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , CN), ein neuartiges graphenanaologes Material mit regelmäßig in der gesamten schichtförmigen Struktur verteilten dreieckigen Nanoporen (geschätzte Größe 0.31 nm), in eine Natriumalginat-Matrix eingebaut, um seine Wirkung bei der Membrantrennung zu bestimmen (Abbildung 10b).<sup>[86]</sup> Die horizontal ausgerichtete schichtförmige Struktur von in MMMs eingebetteten CNs ergibt geordnete Kanäle für einen Wassertransport, während die nanoporöse Struktur der CNs einen Molekularsiebeffekt bietet. So wurden der Wasserdurchfluss und der Ethanol/Wasser-Trennfaktor durch Erhöhung der CN-Beladung signifikant um 3 Gew.-% verbessert. Außerdem wurden reduzierte, GO-modifizierte CNs als 2D-Füllstoff verwendet, um die Substrateigenschaften von porösem Polyethersulfon für Vorwärtsosmose-Membranen aus Dünnfilm-Kompositen zu verbessern.<sup>[88]</sup>

Zusätzlich zu MMMs wurden 2D-Materialien kürzlich als eine Plattform genutzt, um die Herstellungstechniken für bestehende Membranen weiterzuentwickeln. Aktuelle Untersuchungen konzentrieren sich im Wesentlichen auf Hybride aus GO und MOFs. Hu et al.<sup>[87]</sup> schlugen 2D-GO-Nanoblätter für ein MOF-Nanokristall-Wachstum vor und erhielten MOF/GO-Hybridnanoblätter als Impfschicht zur Synthese von ultradünnen MOF-Molekularsieb-Membranen (Abbildung 10c). Die 2D-Impfschicht wirkte als Barriere zwischen zwei verschiedenen Syntheselösungen, wodurch das Kristallwachstum selbstbeschränkt war und Defekte während des Gegendiffusionsprozesses beseitigt wurden. Die resultierenden ultradünnen ZIF-8/GO-Membranen (Dicke ca. 100 nm) zeigten ausgezeichnete Molekularsieb-Gastrennenschaften mit einer hohen Selektivität von 7.0 für  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  und 405 für  $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ . Huang et al.<sup>[89]</sup> nutzten die intrinsischen Barriereeigenschaften von Graphenmonolagen zum Verschließen der MOF-Kristalllücken, um die Gasselektivität der MOF-Membran zu verbessern. Dafür wurden bikontinuierliche ZIF-8@GO-Membranen durch eine LbL-Abscheidung von GO auf der halbkontinuierlichen ZIF-8-Schicht hergestellt. Durch Abdecken der nicht selektiven Kristalllücken mit einer GO-Schicht passierten Gase durch die ZIF-8-Mikroporen (0.34 nm), was zu einer verbesserten Wasserstoffselektivität für  $\text{H}_2/\text{CO}_2^-$ ,  $\text{H}_2/\text{N}_2^-$ ,  $\text{H}_2/\text{CH}_4^-$  und  $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8^-$ -Mischungen führte. Caro und Mitarbeiter<sup>[90]</sup> demonstrierten das Konzept einer „partiellen Umwandlung von LDH-Schichtmaterialien“, um hochleistungsfähige MOF-Gastrennmembranen zu entwerfen und herzustellen.

#### 4. Zusammenfassung und Ausblick

Das rasch zunehmende Interesse und die zahlreichen Erfolge in den letzten Jahren machen deutlich, dass 2D-Material-Membranen dabei sind, sich zu einer Familie von

hochleistungsfähigen Trennmembranen zu entwickeln. Die ungewöhnlich geringe Dicke der 2D-Materialien im atomaren Bereich stimuliert die anhaltende Suche nach ultradünnen und selektiven Membranen für Trennprozesse sowohl in der Grundlagen- als auch in der verfahrenstechnischen Forschung. Jüngste Durchbrüche bei der Exfoliation und Perforation von Monolagen förderten den Durchsatz und die Genauigkeit von Nanoblatt-Membranen für die molekulare Trennung. Auch wenn diese Untersuchungen mit GO ihren Ausgang nahmen und GO noch immer einen Schwerpunkt bildet, werden zunehmend auch schichtförmige Membranen aus anderen atomaren 2D-Kristallen der Graphen-Familie und aus geschichteten Oxiden untersucht. Deren Herstellungsmethoden haben sich bewährt, wobei die präzise Manipulation der Zwischengalerieabmessungen für eine effiziente Trennung von immenser Bedeutung ist. Zweidimensionale, ultradünne Material-Membranen mit wohldefinierten Transportkanälen haben eine außergewöhnliche Leistungsfähigkeit bei der Wasser- und Gastrennung bewiesen.

Aktuelle Hindernisse für eine verbreitete Anwendung von 2D-Materialien sind z.B. die nur begrenzt verfügbaren Techniken für die Exfoliation von intakten nanoporösen Monolagen mit hohem Aspektverhältnis aus Volumenkristallen und für das Bohren von gleichmäßigen, hochdichten, großflächigen, subnanometergroßen Poren in Graphen-Nanoblätter sowie das Skalieren der atomdicken Membranen auf anwendbare Trennvorrichtungen. Die Anwendung dieser ultradünnen Membranen in der praktischen Trennung bleibt eine anspruchsvolle technische Aufgabe. Darüber hinaus ist die Leistung der derzeitig verfügbaren schichtförmigen Membranen noch weit von den theoretisch vorhergesagten Werten entfernt. Dies könnte die Folge eines mangelnden Verständnisses der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der komplexen Nanokanäle sein. Um diesen Herausforderungen zu begegnen, könnte der Schwerpunkt zukünftig auf neuartigen 2D-Material-Membranplattformen liegen, wobei neue Arten von 2D-Materialien in Betracht gezogen werden, die in verwandten Gebieten bereits erfolgreich eingesetzt werden. Theoretische Modelle sollten aktualisiert werden, um den besonders eingeschränkten Transport durch 2D-Material-Membranen präzise zu beschreiben. Damit sollte auch eine detaillierte Charakterisierung der Transportpassagen einhergehen. Besondere Bemühungen sollten in die Entwicklung robuster Membranen mit einer stabilen Leistung unter realen Betriebsbedingungen investiert werden. Zudem sind weitere Forschungen erforderlich, um spezifischen Anforderungen bei verschiedenen interessanten, aber anspruchsvollen Anwendungen, wie bei der Entsalzung oder bei Brennstoffzellen, zu begegnen.

#### Danksagung

Wir danken der National Natural Science Foundation of China (Fördernummern 21406107, 21476107, 21490585), dem Innovative Research Team Program des Ministry of Education of China (Fördernummer IRT13070), der Natural Science Foundation of Jiangsu Province (Fördernummer BK20140930) sowie dem Project of Priority Academic Pro-

gram Development der Jiangsu Higher Education Institutions (PAPD) für finanzielle Unterstützung.

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 13384–13397  
*Angew. Chem.* **2016**, *128*, 13580–13595

- [1] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183–191.
- [2] D. Li, R. B. Kaner, *Science* **2008**, *320*, 1170–1171.
- [3] A. K. Geim, I. V. Grigorieva, *Nature* **2013**, *499*, 419–425.
- [4] B. Dubertret, T. Heine, M. Terrones, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1–2.
- [5] M. Xu, T. Liang, M. Shi, H. Chen, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 3766–3798.
- [6] G. Liu, W. Jin, N. Xu, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 5016–5030.
- [7] L. Huang, M. Zhang, C. Li, G. Shi, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 2806–2815.
- [8] H. Huang, Y. Ying, X. Peng, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 13772–13782.
- [9] F. Perreault, A. Fonseca de Faria, M. Elimelech, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 5861–5896.
- [10] K. A. Mahmoud, B. Mansoor, A. Mansour, M. Khraisheh, *Desalination* **2015**, *356*, 208–225.
- [11] P. S. Goh, A. F. Ismail, *Desalination* **2015**, *356*, 115–128.
- [12] B. Mi, *Science* **2014**, *343*, 740–742.
- [13] Y. Li, W. Yang, *Chin. J. Catal.* **2015**, *36*, 692–697.
- [14] M. Tsapatsis, *AIChE J.* **2014**, *60*, 2374–2381.
- [15] D. L. Gin, R. D. Noble, *Science* **2011**, *332*, 674–676.
- [16] H.-K. Jeong, S. Nair, T. Vogt, L. C. Dickinson, M. Tsapatsis, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 53–58.
- [17] T. C. T. Pham, T. H. Nguyen, K. B. Yoon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8693–8698; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 8855–8860.
- [18] K. Varoon, X. Zhang, B. Elyassi, D. D. Brewer, M. Gettel, S. Kumar, J. A. Lee, S. Maheshwari, A. Mittal, C.-Y. Sung, M. Cococcioni, L. F. Francis, A. V. McCormick, K. A. Mkhoyan, M. Tsapatsis, *Science* **2011**, *334*, 72–75.
- [19] K. V. Agrawal, B. Topuz, Z. Jiang, K. Nguenakam, B. Elyassi, L. F. Francis, M. Tsapatsis, M. Navarro, *AIChE J.* **2013**, *59*, 3458–3467.
- [20] K. V. Agrawal, B. Topuz, T. C. T. Pham, T. H. Nguyen, N. Sauer, N. Rangnekar, H. Zhang, K. Narasimharao, S. N. Basahel, L. F. Francis, C. W. Macosko, S. Al-Thabaiti, M. Tsapatsis, K. B. Yoon, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 3243–3249.
- [21] H.-K. Jeong, W. Krych, H. Ramanan, S. Nair, E. Marand, M. Tsapatsis, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3838–3845.
- [22] N. Rangnekar, N. Mittal, B. Elyassi, J. Caro, M. Tsapatsis, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 7128–7154.
- [23] A. K. Cheetham, C. N. R. Rao, R. K. Feller, *Chem. Commun.* **2006**, 4780–4795.
- [24] Y. Peng, Y. Li, Y. Ban, H. Jin, W. Jiao, X. Liu, W. Yang, *Science* **2014**, *346*, 1356–1359.
- [25] T. Rodenas, I. Luz, G. Prieto, B. Seoane, H. Miro, A. Corma, F. Kapteijn, F. X. Llabrés i Xamena, J. Gascon, *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 48–55.
- [26] 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.
- [27] J. S. Bunch, S. S. Verbridge, J. S. Alden, A. M. van der Zande, J. M. Parpia, H. G. Craighead, P. L. McEuen, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2458–2462.
- [28] V. Berry, *Carbon* **2013**, *62*, 1–10.
- [29] D. Cohen-Tanugi, J. C. Grossman, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 3602–3608.
- [30] M. E. Suk, N. R. Aluru, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 1590–1594.
- [31] K. Sint, B. Wang, P. Král, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16448–16449.
- [32] D.-E. Jiang, V. R. Cooper, S. Dai, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 4019–4024.
- [33] M. D. Fischbein, M. Drndić, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 113107.
- [34] K. Celebi, J. Buchheim, R. M. Wyss, A. Droudian, P. Gasser, I. Shorubalko, J.-I. Kye, C. Lee, H. G. Park, *Science* **2014**, *344*, 289–292.
- [35] S. P. Koenig, L. Wang, J. Pellegrino, J. S. Bunch, *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*, 728–732.
- [36] S. C. O'Hern, M. S. H. Boutilier, J.-C. Idrobo, Y. Song, J. Kong, T. Laoui, M. Atieh, R. Karnik, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 1234–1241.
- [37] S. P. Surwade, S. N. Smirnov, I. V. Vlassiouk, R. R. Unocic, G. M. Veith, S. Dai, S. M. Mahurin, *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10*, 459–464.
- [38] S. C. O'Hern, D. Jang, S. Bose, J.-C. Idrobo, Y. Song, T. Laoui, J. Kong, R. Karnik, *Nano Lett.* **2015**, *15*, 3254–3260.
- [39] S. Hu, M. Lozada-Hidalgo, F. C. Wang, A. Mishchenko, F. Schedin, R. R. Nair, E. W. Hill, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, R. A. W. Dryfe, I. V. Grigorieva, H. A. Wu, A. K. Geim, *Nature* **2014**, *516*, 227–230.
- [40] M. Lozada-Hidalgo, S. Hu, O. Marshall, A. Mishchenko, A. N. Grigorenko, R. A. W. Dryfe, B. Radha, I. V. Grigorieva, A. K. Geim, *Science* **2016**, *351*, 68–70.
- [41] R. N. Karnik, *Nature* **2014**, *516*, 173–175.
- [42] M. Heiranian, A. B. Farimani, N. R. Aluru, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8616.
- [43] Z. Tian, S. Dai, D.-E. Jiang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 13073–13079.
- [44] J. W. Colson, W. R. Dichtel, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 453–465.
- [45] D. Anselmetti, A. Gölzhäuser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 12300–12302; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 12498–12500.
- [46] G. Decher, *Science* **1997**, *277*, 1232–1237.
- [47] S. Schrettl, C. Stefanini, C. Schwieger, G. Pasche, E. Oveisi, Y. Fontana, A. Fi. Morral, J. Reguera, R. Petraglia, C. Corminboeuf, G. Brezesinski, H. Frauenrath, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 468–476.
- [48] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 228–240.
- [49] K. Huang, G. Liu, Y. Lou, Z. Dong, J. Shen, W. Jin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6929–6932; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7049–7052.
- [50] 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.
- [51] H. Huang, Z. Song, N. Wei, L. Shi, Y. Mao, Y. Ying, L. Sun, Z. Xu, X. Peng, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2979.
- [52] Y. Han, Z. Xu, C. Gao, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 3693–3700.
- [53] H. Li, Z. Song, X. Zhang, Y. Huang, S. Li, Y. Mao, H. J. Ploehn, Y. Bao, M. Yu, *Science* **2013**, *342*, 95–98.
- [54] P. Sun, M. Zhu, K. Wang, M. Zhong, J. Wei, D. Wu, Z. Xu, H. Zhu, *ACS Nano* **2013**, *7*, 428–437.
- [55] 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.
- [56] R. R. Nair, H. A. Wu, P. N. Jayaram, I. V. Grigorieva, A. K. Geim, *Science* **2012**, *335*, 442–444.
- [57] M. Hu, B. Mi, *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47*, 3715–3723.
- [58] Y. Lou, G. Liu, S. Liu, J. Shen, W. Jin, *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *307*, 631–637.
- [59] L. Qiu, X. Zhang, W. Yang, Y. Wang, G. P. Simon, D. Li, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5810–5812.
- [60] L. Huang, Y. Li, Q. Zhou, W. Yuan, G. Shi, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 3797–3802.
- [61] Y. Su, V. G. Kravets, S. L. Wong, J. Waters, A. K. Geim, R. R. Nair, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4843.
- [62] W. Wang, E. Eftekhar, G. Zhu, X. Zhang, Z. Yan, Q. Li, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 13089–13092.
- [63] S. J. Gao, H. Qin, P. Liu, J. Jin, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 6649–6654.
- [64] Y. Han, Y. Jiang, C. Gao, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 8147–8155.

- [65] W.-S. Hung, C.-H. Tsou, M. De Guzman, Q.-F. An, Y.-L. Liu, Y.-M. Zhang, C.-C. Hu, K.-R. Lee, J.-Y. Lai, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 2983–2990.
- [66] J. Shen, G. Liu, K. Huang, Z. Chu, W. Jin, N. Xu, *ACS Nano* **2016**, *10*, 3398–3409.
- [67] K. Huang, G. Liu, J. Shen, Z. Chu, H. Zhou, X. Gu, W. Jin, N. Xu, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 5809–5815.
- [68] G. Liu, W. Wei, W. Jin, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2014**, *2*, 546–560.
- [69] Y. Ying, L. Sun, Q. Wang, Z. Fan, X. Peng, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 21425–21428.
- [70] L. Sun, Y. Ying, H. Huang, Z. Song, Y. Mao, Z. Xu, X. Peng, *ACS Nano* **2014**, *8*, 6304–6311.
- [71] P. Sun, F. Zheng, M. Zhu, Z. Song, K. Wang, M. Zhong, D. Wu, R. B. Little, Z. Xu, H. Zhu, *ACS Nano* **2014**, *8*, 850–859.
- [72] N. F. D. Aba, J. Y. Chong, B. Wang, C. Mattevi, K. Li, *J. Membr. Sci.* **2015**, *484*, 87–94.
- [73] J. Y. Chong, N. F. D. Aba, B. Wang, C. Mattevi, K. Li, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 15799.
- [74] K. Goh, L. Setiawan, L. Wei, R. Si, A. G. Fane, R. Wang, Y. Chen, *J. Membr. Sci.* **2015**, *474*, 244–253.
- [75] L. Sun, H. Huang, X. Peng, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10718–10720.
- [76] D. Wang, Z. Wang, L. Wang, L. Hu, J. Jin, *Nanoscale* **2015**, *7*, 17649–17652.
- [77] C. E. Ren, K. B. Hatzell, M. Alhabeb, Z. Ling, K. A. Mahmoud, Y. Gogotsi, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 4026–4031.
- [78] Y. Liu, N. Wang, Z. Cao, J. Caro, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 1235–1238.
- [79] M. Naguib, M. Kurtoglu, V. Presser, J. Lu, J. Niu, M. Heon, L. Hultman, Y. Gogotsi, M. W. Barsoum, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4248–4253.
- [80] M. Naguib, V. N. Mochalin, M. W. Barsoum, Y. Gogotsi, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 992–1005.
- [81] Q. Wang, D. O'Hare, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4124–4155.
- [82] Y. Liu, N. Wang, J. Caro, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 5716–5723.
- [83] T.-S. Chung, L. Y. Jiang, Y. Li, S. Kulprathipanja, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 483–507.
- [84] F. Perreault, A. F. de Faria, S. Nejati, M. Elimelech, *ACS Nano* **2015**, *9*, 7226–7236.
- [85] J. Shen, G. Liu, K. Huang, W. Jin, K.-R. Lee, N. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 578–582; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 588–592.
- [86] K. Cao, Z. Jiang, X. Zhang, Y. Zhang, J. Zhao, R. Xing, S. Yang, C. Gao, F. Pan, *J. Membr. Sci.* **2015**, *490*, 72–83.
- [87] Y. Hu, J. Wei, Y. Liang, H. Zhang, X. Zhang, W. Shen, H. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 2048–2052.
- [88] Y. Wang, R. Ou, H. Wang, T. Xu, *J. Membr. Sci.* **2015**, *475*, 281–289.
- [89] A. Huang, Q. Liu, N. Wang, Y. Zhu, J. Caro, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14686–14689.
- [90] Y. Liu, J. H. Pan, N. Wang, F. Steinbach, X. Liu, J. Caro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3028–3032; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 3071–3075.

Eingegangen am 14. Januar 2016,  
veränderte Fassung am 17. März 2016  
Online veröffentlicht am 1. Juli 2016  
Übersetzt von Dr. Christiane Feldmann-Leben, Ettlingen