

DISS. ETH Nr. 18931

Graphen-abgeleitete Materialien

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels

DOKTOR / DOKTORIN DER WISSENSCHAFTEN

der

ETH ZÜRICH

vorgelegt von

Tommy Kaspar

Diplom Chemiker, Friedrich-Schiller-Universität Jena

geboren am 14.08.1976

Deutschland

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. Reinhard Nesper, Referent

Prof. Dr. Hansjörg Grützmacher, Korreferent

2010

Zusammenfassung

Im ersten Teil der Arbeit werden Graphitoxid und daraus abgeleitete Materialien vorgestellt.

Entgegen bisheriger Annahmen konnte gezeigt werden, dass die thermische Zersetzung des Graphitoxid-Pulvers nicht kontinuierlich stattfindet. Die Temperatur, bei welcher etwa 75% des Sauerstoffs und Wasserstoffs in Form von Kohlenoxiden und Wasser abgespalten werden ist eine ausgezeichnete Temperatur – hier 192 °C. Erst darüber hinaus findet die restliche Sauerstoff- und Wasserstoffabgabe kontinuierlich bis ca. 1000 °C statt. Die thermische Zersetzung von einzelnen Graphenoxid-Schichten in wässriger Dispersion geschieht schon bei 140 °C – ebenfalls diskontinuierlich und mehr als 90%ig. Wässrige Suspensionen werden bei 170 °C zersetzt.

Da sich durch die thermische Behandlung aus Graphitoxid ein graphitartiges Material und Kohlenoxide durch Zersetzung und nicht durch Reduktions- bzw. Oxidationsmittel bilden, soll für die thermische Zersetzung der Begriff Disproportionierung verwendet werden und nicht der Begriff Reduktion.

Ein wichtiges Ergebnis dieser Arbeit ist, dass Dispersionen von Graphen, welches aus Graphitoxid gewonnen wurde, in verschiedenen Lösungsmitteln, wie Formamid und insbesondere in Wasser, stabil sind. Verschiedene Synthesewege für solche kolloide Dispersionen mit einzelnen Schichten von Graphitoxid – Graphenoxid – und daraus abgeleiteten Materialien wie Graphen werden hier aufgezeigt. Die vorliegende Arbeit zeigt Versuche, welche die Bedingungen der Quellung von Graphitoxid und die der Dispergierung von Graphitoxid und Graphit in den verschiedenen Lösungsmitteln benennen. Die Definitionen für Suspensionen, Dispersionen und Kolloide werden vorgestellt und auf die hier verwendeten Systeme übertragen. Dies deshalb, weil die Begriffe in der Literatur sehr unterschiedlich gehandhabt werden, aber einer genauen Unterscheidung bedürfen. Aus den Suspensionen und kolloiden Dispersionen abgeleitete bzw. daraus hergestellte Materialien, deren Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten werden vorgestellt. So z.B. Graphitoxid- und Graphit-Membranen mit anisotroper Ausrichtung der Einzelschichten.

Mit Hilfe der Röntgenbeugung wird gezeigt, dass Graphitoxid und davon abgeleitete Materialien turbostratische Struktur haben und der (100)-Reflex der genaueren Verfolgung der Reduktion dienen kann, da dieser nicht von Lösungsmitteln beeinflusst wird wie der hauptsächlich verwendete (001)-Reflex.

Die Transmissions-Elektronenmikroskopie zeigt die Existenz einzelner Schichten des Graphitoxids und daraus abgeleiteter Verbindungen – direkt in kolloider Dispersion als auch indirekt nach Eintrocknen verdünnter Dispersionen. Die Einzelschichten dienen in der Elektronenmikroskopie als hervorragende Trägermaterialien, da sie kaum Kontrast zeigen.

Im zweiten Teil dieser Arbeit werden die multinären Keramiken, welche aus monomeren und polymeren Vorläufern hergestellt sind, vorgestellt und definiert. Dazu wurden die derzeit bestehenden Keramikdefinitionen erweitert und leicht verändert.

An den bekannten Herstellungsverfahren der Vorläuferverbindungen für die Keramiken, wie sie in unserer Arbeitsgruppe verwendet werden, fanden keine Veränderungen statt. Allerdings sind neue Erkenntnisse gewonnen wurden. So ist es möglich, den Vorläufer B-Tris(trichlorosilylvinyl)borazin isomerenrein zu erhalten. Die bekannte Synthese des B-Tris(silylvinyl)borazin war nicht reproduzierbar.

Die Herstellung mechanisch stabiler makroskopisch grosser Stücke ist ein grosses Problem im Bereich der quaternären polymerabgeleiteten Keramiken. Der Grund dafür sind die vielen Risse und Spannungen im Material, welche während der Pyrolyse entstehen. Versuche der vorliegenden Arbeit haben gezeigt, dass die bekannten Methoden des Warmpressens zur Herstellung kompakter Stücke auch auf die hier vorgestellten Keramiken angewendet werden können. Es werden makroskopische Stücke erhalten. Allerdings zeigen diese hier hergestellten makroskopischen Stücke, wie auch die in der Literatur vorgestellten, nicht mehr die gleichen herausragenden Eigenschaften wie an den mikroskopisch kleinen intakten Proben bestimmt.

Nach der Pyrolyse von mit Nickel dotierten Vorläufern befinden sich auf der Keramikoberfläche verschiedenste Kohlenstoffstrukturen, wie z.B. Kohlenstoffnanoröhrchen oder Pyrokohlenstoffe. Die zur Bildung dieser feinen Strukturen notwendigen Bedingungen wurden aufgeklärt. Damit ist es möglich, die Struktur der Kohlenstoffverbindungen zu kontrollieren. Des Weiteren konnte festgestellt werden, dass sich Silicium in der Keramik ab 900 °C leicht mit Nickel zu einem Nickelsilicid verbinden und somit aus seiner festen Bindung lösen kann.

Im letzten Kapitel zu den Keramiken wird gezeigt, dass es mit den derzeit angewandten Methoden und den bisher benutzten Keramiken bzw. ihren Vorläufern kaum möglich sein wird, kompakte Stücke der Keramiken herzustellen, welche eine produktionsreife Anwendung besitzen.

Summary

The first part of this thesis deals with Graphite Oxide and Graphite Oxide derived materials.

Contrary to the state of the art, the discontinuous decomposition of Graphite Oxide which takes place at a specific temperature could be shown. 75% of the oxygen and hydrogen are released as carbon oxides and water at this temperature. A further increase of temperature up to 1000 °C leads to a continuous decomposition of the material and results in Graphite. The thermal decomposition of single Graphene Oxide Layers in aqueous dispersions occurs at 140 °C, is also discontinuous and less than 10% of oxygen and hydrogen remain on the surface. Aqueous suspensions are decomposed at 170 °C.

Carbon oxides and a Graphite material are formed during the thermal treatment of the Graphite Oxide materials by decomposition and not by reduction. This process should be called disproportionation and not reduction of the Graphite Oxide materials.

An important result of this thesis is, that dispersions of Graphene, which are derived of Graphite Oxide, are stable in different solvents, like formamide and especially water. Different paths of synthesis of such colloidal dispersions with single layers of Graphene Oxide and derived materials like Graphene are shown.

The conditions of the swelling of Graphite Oxide and the dispersion of Graphite Oxide and Graphite in different solvents are determined. Further, the definition of suspensions, dispersions and colloids are exactly defined and transferred to the Graphite Oxide system. Materials, which are derived from suspensions and colloidal dispersions, including properties and applicability are introduced, like Graphite Oxide or Graphite membranes which have anisotropic aligned layers.

The turbostratic structure of Graphite Oxide and derived materials was determined by the X-ray diffraction. Furthermore, the (100)-peak was used to determine the level of reduction, because this one is not influenced by solvents like the (001)-peak.

Transmission electron microscopy shows the existence of single layers of Graphite Oxide and derived materials in solution. Single layers can also be observed on substrates like silicon or carbon grids. The single layer coated carbon grids are excellent supports in transmission electron microscopy because of their low contrast.

In the second part of this thesis, multinare ceramics, which are produced out of monomer and polymer precursors, are introduced and defined. Furthermore, the currently existing definitions of ceramics were broadened and slightly changed.

The well-known manufacturing processes of the precursor compounds for the ceramics, which are used in our research team, were not changed / adapted. However new knowledge was gained like the isomeric pure precursor B-tris(trichlorosilylvinyl)borazin. The known synthesis of the B-tris(silylvinyl)borazin wasn't reproducible.

The production of mechanical stable pieces of macroscopic size is a huge problem in the area of quaternare polymer derived ceramics. A lot of fractures and tensions in the material, which are introduced during the production, are the reason for this. Experiments of this thesis have shown, that the well-known method of hot pressing for the production of compact pieces can also be applied to the introduced / presented ceramic. Macroscopic pieces are gained, but their properties aren't standing out, like already described in literature, compared to the microscopic small and unbroken samples.

After the pyrolysis of nickel doped precursors, several structures of carbon are placed on the ceramic surface, like carbon nanotubes and pyrocarbons. The necessary conditions for the formation of these fine structures could be clarified. So that the structure of the carbon compounds can be controlled. Furthermore, the easy formation of silicon, out of the ceramic, with the nickel at 900 °C to a nickelsilicide was observed. This shows that the silicon has the ability to solve its strong binding in the ceramic structure to form this new compound.

In the last chapter of the ceramics, it is shown that compact pieces of these ceramics with a commercial application can't be produced with the actual applied methods and ceramic precursors respectively.